

Институт Физики Полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН

На правах рукописи

Антонова Ирина Вениаминовна

**Локализованные состояния в гетеросистемах на основе кремния,
сформированные в деформационных полях**

01.04.10 “Физика полупроводников”

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант

Член – корреспондент, профессор А.В.Двуреченский

Новосибирск

2009 год

Оглавление

	Введение	7
1	Примеси и дефекты в кремнии, отожженном при высоком гидростатическом давлении	29
1.1.	Модификация начальной стадии формирования термодоноров и кислородных преципитатов в условиях давления	30
1.2.	Влияние гидростатического давления на введение термодоноров в имплантированном кремнии	40
1.3.	Термоакцепторы в имплантированном кремнии	50
1.4.	Влияние гидростатического давления на коэффициент диффузии кислорода в кремнии	59
1.5.	Эффекты геттерирования на границе Si/SiO ₂ при термообработках кремния с кислородными преципитатами под давлением	66
1.6.	Изменение дефектной структуры кремния под действием гидростатического давления	67
1.7.	Примеси и дефекты в кремнии, имплантированном водородом и кислородом, и отожженном под давлением	74
1.8	Гидростатическое давление при отжиге как направление инженерии дефектов в кремнии	78
1.9.	Выводы к главе 1	84
	Приложение Метод исследования локально-неоднородного распределения электрически активных примесей (дефектов) в кремнии	87
2	Структуры КНИ, сформированные при гидростатическом давлении в имплантированном кремнии	100
2.1.	Гидростатическое давление как способ управления зоной локализации дефектов в гетеросистемах	101
2.2.	Анализ свойств скрытого диэлектрика в структурах КНИ в зависимости от величины давления, использованного при их создании	107
2.3.	Заряды в диэлектрике и на поверхностных состояниях структур КНИ	114
2.4.	Сравнительный анализ влияния давления на параметры структур КНИ	117
2.5	Соотношение между типом дефектов, геттерируемых в диэлектрике, и величиной заряда в нем	121
2.6	Выводы к главе 2	122
3	Дефекты и деформации в структурах кремний–на–изоляторе, созданных	124

сращиванием	
3.1	Трансформация механических напряжений в структурах КНИ в процессе их изготовления 127
3.2	Внутренние механические напряжения в тонких отсеченных слоях кремния структур КНИ. 134
3.3	Кислородные преципитаты и дислокации в отсеченном слое кремния 135
3.4	Закономерности изменения примесного и дефектного состава отсеченного слоя кремния при его утончении путем последовательных окислений 144
3.5	Выводы к главе 3 145
4.	Электрически активные центры в отсеченном слое кремния структур КНИ: влияние деформаций и метода создания 147
4.1	Введение донорных центров в отсеченном слое кремния в процессе изготовления структур КНИ методом сращивания 147
4.2	Факторы, определяющие введение доноров в отсеченном слое структур КНИ, созданных сращиванием 150
4.3	Формирование доноров и акцепторов под давлением в структурах КНИ, созданных имплантацией кислорода или азота 156
4.4	Легирование тонких отсеченных слоев кремния методом ионной имплантации в присутствии деформационных полей 158
4.5	Общие закономерности введения и природа донорных центров, определяющих проводимость отсеченного слоя кремния 163
4.6	Выводы к главе 4 166
5.	Локализованные состояния на границе Si/SiO₂, созданной сращиванием кремния с окислом 167
5.1	Энергетические спектры ловушек на границах Si/SiO ₂ , полученных сращиванием и термическим окислением в структуре КНИ 167
5.2	Модификация состояний на границе сращивания при термообработках структур КНИ в атмосфере водорода 177
5.3	Спектр состояний на границе сращивания в зависимости от концентрации водорода и кислорода в кремнии при создании структур КНИ. 188
5.4	Неоднородное распределение состояний на границе Si/SiO ₂ , полученной сращиванием 193
5.5	Состояния с энергиями вблизи середины запрещенной зоны на границе Si/SiO ₂ , созданной сращиванием 200

5.6	Модификация границы сращивания Si/SiO ₂ при облучении	202
5.7	Модель локализованных состояний на границе Si/SiO ₂ , созданной сращиванием, и роль деформаций в их формировании	209
5.8	Ловушки в скрытом диэлектрике структур КНИ, созданных сращиванием	210
5.9	Влияние дополнительной имплантации водорода на ловушки в окисле структур КНИ	218
5.10	Выводы к главе 5	221
6.	Система электронных уровней SiGe квантовых ям и активные центры в напряженных в структурах Si/SiGe/Si	224
6.1.	Заполнение квантовых ям носителями заряда в структурах с различным содержанием германия в SiGe слое.	224
6.2.	Глубокие уровни в не пассивированных гетероструктурах Si/SiGe/ Si	231
6.3.	Механизмы протекания тока через гетероструктуры с квантовыми ямами	238
6.4.	Система энергетических уровней в напряженных SiGe квантовых ямах	242
6.5.	Накопление дефектов и преципитация в напряженных слоях SiGe	246
6.6.	Формирование преципитатов в Si/SiGe/Si структурах, отожженных при высоком давлении	252
6.7	Выводы к главе 6	254
7.	Вертикально упорядоченные массивы квантовых точек кремния в матрице SiO₂: метод создания и структурные, электрические, оптические свойства.	256
7.1.	Сравнение оптических, электрических и структурных свойств массивов кремниевых нанокристаллов в SiO ₂ в зависимости от состава слоев	257
7.2.	Зарядовая спектроскопия нанокристаллов кремния в матрице SiO ₂	263
7.3.	Вертикально упорядоченные массивы нанокристаллов, созданные облучением ионами высоких энергий	270
7.4.	Оптические свойства упорядоченных массивов нанокристаллов.	273
7.5.	Электронные процессы в слоях nc-Si-SiO ₂ , модифицированных облучением	278
7.6.	Модификация системы нанокристаллов в условиях анизотропных температурных и деформационных полей	288
7.7.	Выводы к главе 7	293
	Основные результаты и выводы	296
	Заключение	299
	Литература	300

Список сокращений и условных обозначений

ВИИ - имплантация ионов высоких энергий;
ГУ –глубокие уровни;
ГЦ - центры с глубокими уровнями;
ДЦ - донорные центры;
КНИ – структуры кремний-на –изоляторе;
КП - кислородные преципитаты;
КЯ – квантовые ямы;
ЛО - локальные области;
МОП - структуры метал – окисел – полупроводник;
НТД - новые термодоноры;
ОПЗ - область пространственного заряда;
ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия;
РО - разупорядоченные области;
РЭМ - растровая электронная микроскопия;
ТА - термоакцепторы;
ТД - термодоноры;
BESOI (Bonded and back side Etched SOI) – метод создания структур кремний-на-изоляторе;
основанный на сращивании двух пластин кремния, одна из которых окислена и утончение
одной из пластин шлифовкой и травлением;
Cz-Si – кремний, выращенный методом Чохральского;
COP –дефекты (Crystal Oriented Petterns) - вакансионные кластеры, декорированные
кислородными преципитатами;
D – коэффициент диффузии;
Dele-Cut - метод создания структур кремний-на-изоляторе, основанный на сращивании
пластин кремния с использованием метода водородного расслоения, вариант технологии
Smart-Cut;
DLTS – емкостная спектроскопия глубоких уровней;
E_Г - положение ГУ в запрещенной зоне;
ε - деформация материала;
σ - величина механический напряжений;
f -вероятность заполнения ГУ;
F(r) - функция распределения центров с ГУ в скоплении;
FZ-Si - кремний, выращенный методом зонной плавки;

FWHM - значения полуширины кривых дифракционного отражения, взятых на полувысоте;

HRXRD - методом высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей;

HF-дефекты – дефекты в отсеченном слое структур КНИ, выявляемые травлением в плавиковой кислоте,

M_T - полное число центров, содержащейся в одном скоплении;

N_{TY} - концентрация центров с глубокими уровнями;

N_D - концентрация центров с мелкими донорными уровнями;

nc-Si – нанокристаллы кремния;

R_P - проективный пробег иона;

R_d – максимум упругих потерь иона;

R_Φ — радиус экранирования;

Smart-Cut - метод создания структур кремний-на-изоляторе, основанный на сращивании пластин кремния с использованием метода водородного расслоения;

SIMON (Silicon Implanted by Oxxygen and Nitrogen) - структуры кремний-на-изоляторе; созданные со-имплантацией ионов кислорода и азота в платину кремния с последующим высокотемпературным отжигом;

SIMOX (Silicon Implanted by OXxygen) - структуры кремний-на-изоляторе, созданные имплантацией ионов кислорода в платину кремния с последующим высокотемпературным отжигом;

SIMS –масс-спектро스코пия вторичных ионов;

SRD – поверхностное сопротивление растекания;

$\Delta\phi$ — высота потенциального барьера;

V – объем;

UNIBOND –пластины КНИ, созданные методом Smart-Cut.

Введение

Актуальность темы

Кремний является базовым материалом современной микроэлектроники. Развитие нанотехнологий сместило интерес от объемного материала к многослойным гетероструктурам на основе кремния. Наибольшее развитие получили такие типы гетероструктур как структуры кремний-на-изоляторе (КНИ), структуры с SiGe квантовыми ямами и диэлектрические слои с нанокристаллами кремния (ncSi-SiO₂). Исходно структуры КНИ возникли как материал для радиационно-стойких схем, а в дальнейшем они стали использоваться для [1,2,3] увеличения рабочей частоты приборов, расширения интервала рабочих температур, уменьшения энергопотребления и др. Использование структур КНИ обеспечило настоящий прорыв в развитии наноэлектроники, создавая возможности реально производить транзисторы и схемы с длиной канала ~ 20 нм и менее [4]. Высокая подвижность носителей в напряженных слоях SiGe обеспечила гетероструктурам SiGe/Si важное место в современной электронике [5,6] и кремниевой оптоэлектронике [7,8]. Слои ncSi-SiO₂ рассматриваются как перспективный материал для разработки элементов памяти [9], светоизлучающих систем на основе кремния [10] и одноэлектронных приборов, работающих при высоких температурах [11,12].

Известно, что величина механических напряжений вблизи крупных структурных нарушений и гетерограниц может достигать величин порядка 1-2 ГПа [13,14]. Очевидно, что деформационные поля во многом определяют структурные, оптические и электрические свойства любых гетероструктур. Однако даже для объемных материалов (и, в частности, для кремния) существуют в основном только теоретические представления о конфигурациях дефектов, концентрациях их комплексов, диффузионных параметрах и других характеристиках материала в деформационных полях. Экспериментальные данные, в основном, относятся к области механических напряжений более 10 ГПа, где в кремнии наблюдаются фазовые переходы. В гетероструктурах высокие механические напряжения, возникающие из-за разности в постоянных решетки разных слоев или температурных коэффициентов расширения, принимаются во внимание при объяснении тех или иных явлений. Однако реальное использование внутренних или внешних деформационных полей для управления свойствами слоев гетероструктур практически отсутствуют. Примером немногочисленных использований внутренних деформаций, появившихся в последнее время, является применение напряженных SiGe слоев для увеличения подвижности носителей или создания инверсной заселенности в лазерных структурах [5-8]. Использование напряженных

слоев позволило также создать новый класс трехмерных наноструктур со строго контролируемыми размерами и формой [15,16] - нанотрубки и гофрированные пленки. Экспериментальное исследование влияния механических напряжений в объемном материале и гетероструктурах и поиск путей их использования для оптимизации параметров гетероструктур и управления различными процессами, протекающими при технологических операциях их создании или использования, являются актуальной задачей современного материаловедения.

При изучении влияния внешних и внутренних деформационных полей на гетероструктуры нужно учитывать их особенности, связанные с технологиями создания. Облучение кремния частицами высоких энергий и, в частности, ионная имплантация, дали базу для развития целого ряда технологических процессов, направленных на создание гетероструктур. Так, основные методы создания структур КНИ основаны на использовании радиационных технологий. КНИ создают имплантацией высоких доз кислорода и азота с последующим отжигом: - SIMOX (Silicon IMplanted by OXYgen) [17,18] и SIMON (Silicon IMplanted by Oxygen and Nitrogen), содержащие оксинитрид в качестве скрытого диэлектрического слоя [19]. Второй способ создания КНИ основан на технологиях сращивания материалов [20] и водородного расслоения (технология Smart Cut [21,22] и DeleCut [23]), и использует имплантацию высокой дозы водорода. При создании слоев ncSi-SiO₂ также применяют ионную имплантацию. Имплантация высоких доз ионов сопровождается введением большого количества дефектов, которые во многом определяют протекание процессов при формировании структур, и свойства полученных структур. В структурах Si/SiGe/Si, используемых для разработки различных электронных и оптоэлектронных приборов, исследование электрически активных центров и взаимодействия дефектов с напряженными SiGe слоями также представляет интерес. А модификация нанокристаллов в слоях ncSi-SiO₂ путем облучения ионами высоких энергий предлагается как перспективный путь получения слоев с необычными свойствами. Таким образом, применение радиационных технологий делает актуальной задачу изучения закономерностей процессов, протекающих с участием примесей и дефектов в гетероструктурах, с учетом сильных и пространственно неоднородных внешних и внутренних деформационных полей.

Основной проблемой технологий создания структур КНИ, основанных на имплантации высоких доз ионов, является устранение остаточных радиационных дефектов. В настоящее время для структур SIMOX (SIMON) разработано большое количество способов снижения дефектов в отсеченном слое кремния, но полностью устранить дислокации в отсеченном слое кремния пока не удастся (10^2 - 10^3 см⁻²) [24,25]. Поэтому одной из целей применения деформационных воздействий на гетероструктуры является поиск путей

очистки отсеченного слоя кремния в КНИ от остаточных радиационных дефектов. При формировании структур КНИ методом сращивания, по технологии, разработанной в ИФП СО РАН, граница сращивания размещена между отсеченным слоем кремния и скрытым диэлектриком. Особенности технологии создания структур КНИ делают актуальным анализ механических напряжений в таких структурах, а также исследование электрически активных центров в отсеченном слое кремния, и состояний на границы Si/SiO₂, созданной сращиванием.

Субмикронные толщины слоев кремния резко ограничивают возможности применения методик для диагностики структур КНИ, Si/SiGe/Si и прочих гетероструктур. Поэтому адаптация существующих методов для исследования субмикронных слоев гетероструктур и разработка подходов для диагностики таких структур также являлись важной и актуальной задачей.

Настоящая работа направлена на исследование электронных свойств и условий введения примесно - дефектных центров, определение электронных спектров состояний на гетерограницах, спектров уровней квантовых точек и квантовых ям в нанометровых слоях гетеросистем в присутствии пространственно неоднородных деформационных полей и в условиях гидростатического давления. Работа включала исследование структур кремний-на-изоляторе, созданных разными методами, и гетеросистем на основе кремния с квантовыми ямами и квантовыми точками (квантовые ямы SiGe в структурах Si/SiGe/Si и квантовые точки Si в матрице SiO₂, nc-Si-SiO₂). Особое внимание было уделено поиску новых подходов и технологических процессов, способных направленно модифицировать гетеросистемы на основе кремния. Впервые для модификации гетеросистем были использованы термообработки при гидростатическом давлении до 1.5 ГПа. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определение закономерностей введения и природы примесно - дефектных центров в кремнии и гетеросистемах на основе кремния, созданных с использованием термообработок при высоком гидростатическом давлении;
- исследование процессов диффузии и геттерирования примесей и дефектов в деформационных полях многослойных гетеросистем;
- изучение электронных свойств гетеросистем, формирующихся в условиях анизотропных температурных и деформационных полей;
- поиск и изучение новых технологических процессов с использованием термообработок при высоком гидростатическом давлении, способных направленно модифицировать гетеросистемы на основе кремния;

- изучение локализованных состояний, возникающих при релаксации механических напряжений на границе Si/SiO₂, созданной по технологии сращивания;
- поиск и разработка технологических приемов для пассивации поверхности и экспериментального исследования электронных свойств наноструктур и гетеросистем с нанометровыми слоями;
- разработка научно обоснованных технологических рекомендаций по изготовлению гетеросистем на основе кремния и управлению их свойствами;
- разработка научно обоснованных технологических рекомендаций по изготовлению гетероструктур с оптимизированными свойствами.

Состояние проблемы на момент начала исследований

Возможность модифицировать кремний путем использования высокого гидростатического давления при термообработках широко изучалась с точки зрения фазовых переходов в кремнии (давление более 10 ГПа). Другими, наиболее изученными аспектами влияния давления, являются теоретические и экспериментальные представления об изменении зонной структуры при деформации полупроводников с решетками алмаза, в которой кристаллизуются наиболее употребительные полупроводники Ge и Si [26]. Состояние примесей и дефектов, их взаимодействие и комплексообразование в полупроводниках, подвергнутых относительно низким деформациям, представляло собой практически неизученную область.

Основываясь на термодинамической модели, было показано [27] возрастание равновесной концентрации вакансий и уменьшение концентрации междоузельных атомов в кремнии под давлением. Авторы показали также, что давление приводит к уменьшению миграционной способности пары примесь-междоузлие, тогда как для пары примесь-вакансия коэффициент диффузии наоборот должен увеличиваться. Но величина эффекта при давлениях порядка 1-1.5 ГПа (характерные величины давлений вблизи крупных структурных нарушений и вблизи границ в гетероструктурах) должна была быть незначительной. В работах [27,28,29] предсказывалось 1-3% увеличение концентрации равновесных вакансий для температур 800 -1100°С на фоне концентраций $10^7 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Экспериментальные данные по возможности модифицировать кремний при использовании давления более низкого, чем давление фазовых переходов в кремнии, крайне ограничены. Так, было известно, ускоренное введение термодоноров при 450°С отжиге кремния в условиях гидростатического давления (~1 ГПа) [30]. Были определены энергии этих термодоноров [31], которые включали в себя центры с энергией ионизации 30-40 мэВ и центры с уровнем

E_c -0.1 эВ. Воздействие гидростатического давления приводит также к ускоренной генерации новых термодоноров при 650°C , но эффект уже не столь значителен, как для 450°C термодоноров. В результате выполнения работы были обнаружены более сильные изменения в равновесных концентрациях дефектов, чем предсказано теорией, установлены изменения диффузионных параметров кислорода и влияние давления на размеры и концентрацию дефектных комплексов и кластеров в кремнии, исследовано влияние давления на введение и отжиг примесно-дефектных центров в кремнии после ионной имплантации.

Исторически первый способ создания структур КНИ основан на имплантации кислорода с целью создания захороненного оксида кремния при последующем отжиге (SIMOX). Структуры SIMOX занимают первое место среди разных типов структур КНИ по объему производства. Механические напряжения в таких структурах связаны с различиями в коэффициентах термического расширения кремния и диоксида кремния и возникают при охлаждении структур после высокотемпературного отжига. Слои кремния в КНИ находятся в растянутом состоянии, тогда как SiO_2 в сжатом. Известны способы расчета распределения величин механических напряжений в слоях структуры и на гетерогранице и эффект гетерирования дефектов в слоях в соответствии со знаком напряжений. Других данных по влиянию деформаций на структуры КНИ нет. Основной проблемой технологий создания структур КНИ, основанных на имплантации высоких доз ионов, является устранение остаточных радиационных дефектов. Так, в первых разработках структур SIMOX использовали большие дозы имплантации кислорода – $1.8 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (High Dose - HD SIMOX), что приводило к плотности дислокаций $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ [32] несмотря на высокие температуры отжига (1350°C). В настоящее время в мире разработаны способы снижения дозы имплантации до $\sim (3-5) \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, (Low Dose - LD SIMOX) [17], благодаря разработке технологии внутреннего окисления [18], позволяющей существенно улучшить качество окисла. Кроме стремления уменьшить необходимую дозу кислорода, имплантацию проводят за два-три приема, между которыми структура отжигается. Оказалось, что такое сочетание позволяет существенно снизить общее количество дефектов в конечной КНИ структуре до величины $\sim 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$. Таким образом, большие усилия, затраченные на решение этой проблемы, дали определенные плоды, но решение задачи еще не завершено. В данной работе будет опробован новый подход к решению проблемы остаточных радиационных дефектов в кремнии, имплантированном ионами кислорода, основанный на использовании высокого гидростатического давления при отжиге. Еще одна проблема структур SIMOX заключалась во введении мелких акцепторов в отсеченном слое кремния при использовании больших доз имплантации. Предположительная природа этих акцепторов – загрязнения, вводимые при имплантации. Однако усилия по использованию дополнительных мер очистки не изменили

ситуацию. Как будет показано в работе введение акцепторов, связано с комплексами дефектов, введение которых стимулировано механическими напряжениями в структуре.

На первый взгляд азот как реактивная примесь более привлекателен для создания скрытого диэлектрика структур КНИ [33]: (1) азот легко диффундирует в кремнии к включениям фазы Si_3N_4 и вступает в реакцию, (2) нужная доза азота для создания одной и той же толщины диэлектрика ниже, чем нужная доза кислорода (например, $1.4 \times 10^{18} \text{ N/cm}^2$ и $4 \times 10^{18} \text{ O/cm}^2$), (3) температура имплантации и отжига также ниже (300 и 1200°C по сравнению с 600 и 1350°C для SIMOX), (4) нитрид или оксинитрид крайне привлекательны с точки зрения повышения радиационной стойкости структур КНИ. Механические напряжения, возникающие в таких структурах, имеют те же знаки, что и в структурах со скрытым окислом. Однако ряд нерешенных до настоящего времени проблем препятствует использованию структур со скрытым нитридом. Это кристаллизация Si_3N_4 при отжиге и, как следствие, образование включений кремния и рост напряжений и токов утечки через нитрид, неоднородность толщины отсеченного слоя кремния и нитрида и высокий рельеф гетерограницы, отрыв рабочего слоя кремния при отжиге. В последнее время особое внимание уделяется развитию технологии создания скрытого оксинитрида путем со-имплантации азота и кислорода [19,34] и даже появились промышленно выпускаемые структуры SIMON, содержащие оксинитрид в качестве скрытого диэлектрического слоя. Использование гидростатического давления при отжиге структур, имплантированных азотом, как оказалось, не только облегчает процесс удаления радиационных дефектов, но и позволяет получать существенно более однородные слои и полностью решить проблему отслоения рабочего слоя при отжиге.

Еще один прием, широко используемый в последнее время для создания широкого круга многослойных гетероструктур, - это технология сращивания материалов, обеспечившая мощный прорыв вперед в технологиях создания многослойных структур [20]. Сращивание (bonding) является самым простым и дешевым способом (что особенно привлекательно с прикладной точки зрения) создания разнообразных гетероструктур на основе самых разных материалов, и, в том числе, субмикронных слоев кремния на изоляторе. В данной работе внимание будет уделено структурам КНИ, полученным методом сращивания пластины кремния с окисленной подложкой и ее водородного расслоения. Это единственный реально существующий в настоящее время в России способ создания субмикронных слоев монокристаллического кремния на диэлектрике. Он разработан в Институте физики полупроводников СО РАН с участием автора данной работы [23]. В силу более низких температур, используемых в технологии сращивания, следует ожидать более низких величин механических напряжений.

Основным вариантом использования технологии сращивания для создания КНИ за рубежом является технология Smart Cut [21,22]. Основным достоинством данного варианта считается меньшая концентрация остаточных дефектов и полное отсутствие дислокаций в отсеченном слое кремния за счет более низких дозы и массы имплантированных ионов. Основное отличие Smart Cut от способа, развиваемого в ИФП СО РАН – использование окисла на имплантированной водородом пластине в качестве будущего скрытого диэлектрика. В структурах, полученных по технологии Smart Cut, граница сращивания находится у подложки и практически не влияет на рабочие характеристики структур. Никаких данных о влиянии деформационных полей на введение активных центров в структурах, созданных по технологии сращивания и о состояниях на границе сращивания нет.

Напряжения в структурах, содержащих SiGe слои связаны с различием в постоянных решеток кремния. Постоянная решетки германия больше постоянной решетки кремния на 4.2%. В результате SiGe слой сжат, а покрывающий слой кремния растянут. Величины деформаций зависят от толщины и состава слоя, а также от температуры выращивания или отжига структур [35]. Для создания структур, не содержащих дислокации и др. крупные дефекты, толщины слоев не должны превышать критического значения, зависящего от содержания германия [35]. Известно, что деформации приводят к изменению зонной структуры SiGe слоя. Происходит расщепление вырожденных уровней валентной зоны и изменение положений примесных уровней [26]. Экспериментальные данные по исследованию спектра уровней в нанометровых SiGe слоях (квантовых ямах) практически отсутствуют.

По мере развития новых направлений использования тонких SiGe слоев и развития технологии их выращивания наблюдается тенденция к снижению уровня фонового и селективного легирования гетероструктур Si/SiGe/Si. Так, например, для разработки лазеров терагерцового диапазона [8] используются структуры с уровнем фонового легирования слоев $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и селективного легирования $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Значительное снижение концентрации свободных носителей Si/SiGe структур выводит на первый план наличие активных состояний на гетерограницах и поверхности, и их влияние на заполнение квантовых ям в гетероструктуре. Тем более, что при эпитаксиальном выращивании бездислокационных (псевдоморфных) структур Si/SiGe/Si толщины слоев (включая покрывающий кремниевый слой) сильно ограничены. Проведенный цикл исследований структур Si/SiGe, предназначенных для разработки источников излучения терагерцового диапазона, показал наличие большого положительного заряда на поверхности, возможность его снижения путем пассивации, и, как следствие, резкое увеличение плотности носителей в яме. Использование

пассивации позволило экспериментально определить электронную структуру ямы в зависимости от величины механических напряжений (состава ямы).

Слои SiO_2 , содержащие нанокристаллы кремния (с размерами менее 10 нм), привлекают к себе внимание благодаря широкому спектру возможных применений, таких как светоизлучающие приборы, солнечные элементы, волноводы, элементы памяти, одноэлектронные транзисторы, работающие при комнатной температуре и др. В результате хорошо изучены оптические свойства нанокристаллов (70-80 % общего количества работ). Процессы захвата / выброса носителей на нанокристаллы изучаются также достаточно широко, но используемые методики, как правило, сводятся к измерениям вольт-фарадных характеристик и определению захватываемого заряда. А как будет показано в данной работе, использование зарядовой спектроскопии глубоких уровней позволяет изучать систему электронных уровней нанокристалла. Кроме того, практически нет работ, позволяющих сравнить электрические и оптические свойства нанокристаллов. Эти направления исследований, как правило, проводятся независимо.

Нужно также отметить, что наиболее интересными свойствами обладают слои с упорядоченным распределением нанокристаллов. Это, например, монослой нанокристаллов, расположенный между двумя туннельно прозрачными слоями диэлектрика, или сверхрешетки, состоящие из чередующихся слоев нанокристаллов и SiO_2 . В то же время проще и дешевле получать слои с неупорядоченным распределением нанокристаллов. В данной работе предлагается также новый подход создания вертикально упорядоченных распределений нанокристаллов, созданных облучением ионами высоких энергий. Облучение ионами высоких энергий слоев диоксида кремния приводит к возникновению анизотропных деформационных и температурных полей за счет электронных потерь ионов, выделяемых вдоль трека ионов [36]. Для металлических наночастиц наблюдается изменение их морфологии и распределений в результате облучений [37]. Данные по влиянию облучения ионами высоких энергий на полупроводниковые нанокристаллы в SiO_2 практически отсутствуют.

Научная новизна работы

Установлены основные следствия использования высокого гидростатического давления (~1-1.5 ГПа) во время отжига на введение, электронные свойства и атомные конфигурации активных центров и дефектов в кремнии и гетеросистемах на основе кремния.

- Экспериментально показано существенное увеличение равновесной концентрации вакансий при отжиге под давлением. Обнаружены новые мелкие донорные и акцепторные

центры, определяющие проводимость отсеченного слоя кремния структур КНИ, созданных разными методами. Предложена модель этих центров и показана связь с деформациями, присутствующими в гетероструктурах. Показана возможность управлять концентрацией этих центров путем использования давления при термообработках структур.

- Показано, что использование давления во время отжига гетероструктур позволяет управлять типом геттерируемых дефектов и эффективностью геттерирования. Благодаря возможности изменять тип геттерируемых дефектов и эффективности их геттерирования под давлением, показано, что накопление междоузельных атомов в диэлектрике при отжиге практически не меняет величину заряда в диэлектрике, тогда как геттерирование вакансий увеличивает этот заряд на 1-2 порядка. Найдены режимы (величины давлений и температур), позволяющие удалять радиационные дефекты из отсеченного слоя кремния за счет их перемещения в скрытый диэлектрик. Показано, что геттерирование вакансий, введенных имплантацией или отжигом под давлением, в напряженные SiGe слои гетероструктур определяет их релаксацию и способно приводить к формированию преципитатов в слое SiGe.

- Обнаружено изменение энергии активации диффузии кислорода и предэкспоненциального множителя, приводящие к уменьшению коэффициента диффузии кислорода при высоких температурах и его увеличению при низких температурах. Обнаружены аналогичные изменения коэффициентов диффузии ряда других примесей (H, N, Ge). Показана связь между изменением диффузионных параметров с изменением устойчивых конфигураций дефектов и их комплексов в решетке кремния под давлением.

- Выявлено уменьшение размеров и увеличение концентраций примесно-дефектных кластеров в случае формирования их при отжиге под давлением, увеличение температурной стабильности примесно-дефектных комплексов. Определены характерные времена перехода от скоплений кислорода к кислородным преципитатам (включениям фазы SiO_x) и зависимости этих времен от условий термообработок и примесно-дефектного состава кристалла. При использовании давления, время формирования кислородных преципитатов уменьшается, их концентрация увеличивается, а размер уменьшается.

Исследование гетеросистем с напряженными слоями позволили установить ряд важных и новых закономерностей введения, электронные свойства и атомные конфигурации активных центров, определяемых наличием внутренних деформаций.

Показана возможность химической и электрической пассивации (снижение заряда на 1-2 порядка) поверхности кремния, германия и эпитаксиальных SiGe слоев с помощью органического монослоя. Рост заселенности квантовой ямы и проводимости приповерхностных слоев позволил экспериментально измерить изменения спектра

энергетических уровней в квантовых ямах структур в зависимости от величины деформаций в SiGe слое. Результаты сопоставлены с расчетом энергетического спектра квантовых ям SiGe и установлено, что основную роль в эмиссии носителей из квантовых ям играет термостимулированное туннелирование.

Показано, что при формировании границы Si/SiO₂ методом срачивания имеет место значительная (в 30 раз) релаксация деформаций на границе при высокотемпературных отжигах. Установлено, что в результате наблюдается необычный спектр состояний на границе Si/SiO₂, созданной срачиванием. Предложена модель релаксации напряжений, возникающих при отжиге структур в процессе их изготовления, предполагающая введение крупных структурных дефектов, локализованных в плоскости срачивания, с которыми и связаны наблюдаемые состояния на гетерогранице.

Обнаружена возможность создания вертикально упорядоченного массива нанокристаллов кремния с одинаковой ориентацией атомных плоскостей в результате облучения слоев SiO₂, содержащих случайно распределенные нанокристаллы или избыточный кремний, низкими дозами ионов высоких энергий. Трансформация нанокристаллов и их распределения является результатом сочетания таких факторов как анизотропный нагрев и анизотропные напряжения. Показано существенное изменение электрических и оптических свойств ансамбля нанокристаллов, модифицированных облучением.

Научная и практическая значимость работы

В результате исследований электронных свойств и условий введения активных центров, определения электронного спектра состояний на гетерограницах, спектра уровней квантовых точек и квантовых ям в нанометровых слоях гетеросистем в присутствии пространственно неоднородных деформационных полей и в условиях гидростатического давления установлены закономерности процессов, определяющие электронные свойства гетеросистем на основе кремния. Найден и разработан ряд новых подходов и технологических процессов для оптимизации и модификации гетеросистем на основе кремния. Найденны пути создания новых наноструктурированных гетеросистем, обладающих уникальными электронными свойствами, которые не могут быть получены с помощью других известных технологий. Выполненный комплекс исследований позволил установить общую картину протекающих процессов и дать рекомендации для решения ряда прикладных задач.

Показано принципиальное отличие процессов образования и эволюции и распределения дефектов и их комплексов при отжигах кремния и гетероструктур под давлением, проявляющееся в изменении их концентраций, размеров, конфигураций и диффузионных параметров. Предложена модификация технологических процессов изготовления структур КНИ с использованием имплантации ионов кислорода или азота, направленная на снижение дефектности отсеченного слоя кремния в пластинах КНИ и заключающаяся в использовании при отжиге давления порядка 1 ГПа. Показано, что использование гидростатического давления позволяет решить ряд проблем в создании структур КНИ со скрытым нитридом: уменьшить рельеф гетерограницы кремния с нитридом, снизить дефектность отсеченного слоя кремния и избежать разрушения отсеченного слой кремния из-за его отслаивания. Показана возможность регулировать с помощью давления проводимость отсеченного слоя кремния. Предложено использовать отжиг под давлением для усиления эффективности действия внутренних геттеров (кислородных преципитатов) в кремнии.

Установлено, что большой положительный заряд на поверхности кремния, германия и гетероструктур Si/SiGe с квантовыми ямами или квантовыми точками, может быть уменьшен на 1-2 порядка с помощью монослойного органического покрытия 1-октадецена, существенно увеличивая проводимость приповерхностных слоев и заполнение квантовых ям или точек. Показано, что такое покрытие обеспечивает не только электрическую пассивацию, но и химическую стабильность поверхности гетеросистем. Оно обладает высокими изолирующими характеристиками (напряжение пробоя 7-10 В при толщине 2 нм) и позволяет при напылении металла создавать МДП структуры.

Предложен способ создания вертикально упорядоченного ансамбля нанокристаллов в слоях SiO₂, основанный на облучении ионами высоких энергий. В результате такого воздействия изменяются морфология, концентрация и распределение нанокристаллов кремния и ориентация их атомных плоскостей и значительно меняются структурные, оптические и электрические свойства ансамбля нанокристаллов. Определены режимы облучения, после которых возрастает фотолюминесценция слоев, возрастает заряд захватываемый на нанокристаллы, и значительно увеличивается перколяционная проводимость вдоль вертикальных цепочек нанокристаллов.

Найденные способы решения ряда технологических проблем оформлены в виде четырех российских и двух польских патентов.

Построение диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав и выводов.

Во введении сформулирована актуальность исследований, состояние проблемы на момент начала исследований, сформулированы цель и основные задачи работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов и даны защищаемые положения.

Механические напряжения, как правило, присутствуют в гетероструктурах и в значительной степени определяют как процессы образования примесно-дефектных комплексов, так и свойства гетероструктур в целом. В **первой главе** анализируется влияние гидростатического давления аргона (≤ 1.5 ГПа), используемого на стадии отжига, на дефектный состав кристалла и формирование электрически активных комплексов в исходном кремнии, а также в кремнии, облученном ионами средних и высоких энергий.

Формирование гетероструктур с использованием ионной имплантации и отжига, начинается с возникновения отдельных примесных и дефектных скоплений и кластеров. Именно через формирование отдельных примесно-дефектных скоплений идет процесс создания слоя скрытого диэлектрика в структурах КНИ (SIMOX, SIMON). Кроме того, введение в отсеченном слое кремния таких примесно-дефектных скоплений, как кислородные преципитаты, сопровождает создание структур КНИ практически любыми методами. С помощью метода определения параметров примесно-дефектных скоплений электрически активных центров (метод определения параметров скоплений представлен в Приложении к главе 1) исследовано формирования термодоноров и кислородных преципитатов. Обнаружено, что формирование КП проходит стадию образования скоплений атомов междоузельного кислорода, имеющих структуру разветвленных цепочек, характеризующихся большим отношением поверхности к объему. С увеличением времени отжига идет накопление кислорода в этих локальных областях и при достижении некоторой критической концентрации кислорода происходит формирование фазы SiO_x . Термодоноры также образуют скопления на начальной стадии их формирования. Показано, что давление оказывает сильное влияние на образование дефектных и примесных комплексов и кластеров при величине давления выше 10^{-2} ГПа. Так, при отжиге при температурах $\geq 600^\circ\text{C}$ под давлением формируются более мелкие кислородные преципитаты, но в большей концентрации, причем зародыши кислородных преципитатов становятся устойчивыми и при длительных термообработках, и они сосуществуют с КП. Использование высокого давления при отжигах имплантированного кремния приводило к самым высоким скоростям формирования термодоноров, когда за 2 часа в кремнии вводилась примерно такая же концентрация ТД, как в исходном кристалле за сотни часов. Показана эквивалентность воздействия предварительного облучения и использование высокого давления на введение

термодоноров. Исследование кинетики распада КП при 1000 – 1300°C в зависимости от величины давления показало, что энергия активации диффузии кислорода E_a , так же как и предэкспоненциальный множитель D_0 , уменьшаются с ростом гидростатического давления (E_a уменьшалась от 2.53 до 0.62 эВ), приводя в результате к уменьшению коэффициента кислорода. Показано, что КП, сформированные при высоком давлении, характеризуются более высокими (по сравнению с КП, созданными при атмосферном давлении) механическими напряжениями на границе преципитат/матрица благодаря возрастанию геттерирующей способности КП в условиях термообработок при высоком давлении. Исследование дефектной структуры кремния, отожженного в условиях высокого давления, позволило обнаружить формирование мелких кластеров вакансионного типа с помощью декорирования их радиационными дефектами. Показано, что в случае имплантации водорода в условиях отжига под давлением подавляется формирование микротрещин и блистеров. В кремнии, имплантированном кислородом, использование давления приводит к резкому снижению структурных нарушений дислокационного типа при температурах существенно более низких (1100°C) чем те, что обычно используют для устранения дефектов в процессе создания структур КНИ методом SIMOX (1350°C).

Во **второй главе** анализируется влияние высокого гидростатического давления (до 1.5 ГПа) на формирование структур КНИ ($\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ и $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{Si}$) в кремнии, имплантированном ионами кислорода и азота. Получено, что в структурах $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ отжиги под давлением аргона позволяют очистить отсеченный слой кремния от радиационных дефектов даже при невысоких температурах (начиная с ~1000°C). Одновременно происходит формирование относительно толстого (от 2-3 нм при атмосферном давлении до нескольких десятков нанометров при высоком давлении) переходного слоя на гетерогранице Si/SiO_2 , содержащего большое количество междоузельных дефектов. Накопление дефектов в скрытом диэлектрике и расширение переходного слоя, происходящее за счет толщины диэлектрика, проявляется при электрических измерениях в уменьшении эффективной толщины скрытого диэлектрика. Обнаружено, что геттерирование междоузельных дефектов на границе Si/SiO_2 не приводит к росту заряда в скрытом диэлектрике и плотности состояний на гетерогранице структур КНИ.

Структуры КНИ, созданные имплантацией азота и отожженные при высоком гидростатическом давлении также имеют более низкую концентрацию дефектов в отсеченном слое кремния, меньший рельеф гетерограницы и деградирующий (увеличение токов утечки и уменьшение пробивного напряжения) с ростом давления нитрид. Использование давления приводит к еще одному положительному эффекту в структурах КНИ со скрытым нитридом – это отсутствие дефектов, связанных с разрушением

отсеченного слоя кремния. Из C-V характеристик структур Si/Si₃N₄/Si следует, что в случае имплантации доз азота $\sim 10^{17}$ см⁻² заряд на гетерогранице слабо зависит от использованного при отжиге давления. В случае имплантации более высоких доз азота с ростом давления наблюдается сильный (до двух порядков) рост фиксированного заряда в диэлектрике и плотности поверхностных состояний, что связано с накоплением в нитриде вакансий вследствие высоких механических напряжений.

В целом можно отметить такую общую закономерность, связывающую величину заряда в диэлектрике и тип дефектов, накапливаемый в диэлектрике: геттерирование междоузельных атомов слабо влияет на заряд в диэлектрике, а геттерирование вакансий приводит к сильному росту величины заряда. Это коррелирует с электрической активностью многочисленных вакансионных комплексов в кремнии и в диэлектрике, тогда как, комплексы междоузельных дефектов проявляют электрическую активность только в отдельных случаях.

В **третьей главе** рассмотрены деформации и дефекты, формируемые в отсеченном слое кремния структур КНИ, созданных по технологии сращивания и водородного расслоения. В главе также анализируются общие закономерности изменения примесного и дефектного состава отсеченного слоя кремния, происходящие в процессе создания структур КНИ и при утончении отсеченного слоя путем проведения последовательных окислений. Показано, что высокотемпературный отжиг резко уменьшает механические напряжения в слое кремния и значительно улучшает свойства границы сращивания. Данные электронной микроскопии говорят об отсутствии видимых дефектов и дислокаций в отсеченном слое кремния. Показано, что режимы изготовления структур КНИ могут приводить к формированию высокой концентрации HF-дефектов (в нашем случае, кислородных преципитатов). Обнаружено, что температурная стабильность кислородных преципитатов в отсеченном слое кремния снижается по сравнению с их стабильностью в объемном кремнии и зависит от атмосферы, в которой проводят термообработки. Исходя из полученных результатов, были предложены способы устранения преципитатов из отсеченного слоя кремния путем изменения режимов термообработок или проведения дополнительных термообработок. Общие закономерности изменения примесного и дефектного состава отсеченного слоя кремния и диэлектрика при проведении серии дополнительных окислений структур КНИ для утончения слоя кремния заключаются в увеличении концентрации кислорода, междоузельных атомов и изменении концентрации легирующей примеси.

В **четвертой главе** анализируются условия введения мелких донорных центров в отсеченном слое структур КНИ при их создании разными методами и, с учетом сравнения с электрически активными центрами, наблюдаемыми в объемном имплантированном кремнии,

предлагается модель данных доноров. Типичная концентрация доноров, формируемых в отсеченном слое кремния структур КНИ в процессе их создания методом сращивания и водородного расслоения, составляет $3 \times 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Показано, что концентрация доноров зависит от концентрации остаточного водорода, присутствующего в КНИ структуре после перенесения тонкого слоя на подложку. Установлено, что в формировании доноров принимают участие радиационные дефекты. Аналогичные донорные центры вводятся в отсеченном слое кремния при последующем легировании отсеченного слоя кремния методом ионной имплантации. В отсеченном слое кремния структур КНИ, созданных имплантацией кислорода или азота, также формируются донорные центры с мелкими уровнями, которые определяют проводимость слоя при низких и средних дозах имплантации. Типичная их концентрация составляет $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Оказалось, что в этом случае, когда концентрация дефектов в отсеченном слое структур КНИ достаточно высока, присутствие водорода для введения доноров уже не являлось обязательным. В случае имплантации высоких доз ионов ($2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ кислорода и $> 6.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для случая имплантации азота) в отсеченном слое кремния имеет место введение других комплексов радиационных дефектов – термоакцепторов. Использование гидростатического давления при термообработках структур КНИ увеличивает скорости введения электрически активных примесно - дефектных комплексов как донорного, так и акцепторного типов.

Возможность введения или доноров, или термоакцепторов в отсеченном слое Si, отсутствие аналогичных доноров в объемном имплантированном Si и близость свойств доноров в отсеченном слое Si и термоакцепторов, позволяет предположить, что в субмикронных слоях Si становится устойчивой другая модификация термоакцепторов, обладающая уже не акцепторными, а донорными свойствами. Основываясь на полученных результатах была предложена модель донорных центров, согласно которой термоакцепторы и донорные центры представляют собой вакансионный комплекс V_n-X ($n \geq 4$). Компонент X, дающий электрическую активность всему комплексу, различен для разных центров. Предполагается, что компонент X для доноров – это собственные междоузельные атомы кремния, которые, накапливаются в кремнии около границы Si/SiO₂.

Результаты исследования свойств границы раздела Si/SiO₂, созданной сращиванием, в структурах КНИ приведены в **пятой главе**. Граница сращивания, как было обнаружено, существенно отличается от термической Si/SiO₂ границы. А именно, (1) на границе сращивания практически отсутствует переходной SiO_x слой, (2) по энергиям спектр состояний сосредоточен в относительно узкой полосе энергий $E_c - 0.17 - E_c - 0.37 \text{ эВ}$, и зависит от уровня легирования; (3) в процессе изготовления структуры происходит частичная пассивация состояний на границе сращивания; (4) дополнительный отжиг в атмосфере

водорода (430-670°C) не приводит к дополнительной пассивации состояний на границе сращивания; (5) внешние воздействия, в частности, отжиг в атмосфере водорода вызывает трансформацию ловушек на границе сращивания (изменение энергий, сечений и концентрации, часто в сторону увеличения последней), а также значительную генерацию дополнительных состояний на границе; (6) обнаружены также, сильные флуктуации в распределении состояний на границе сращивания вдоль поверхности. Анализ полученных результатов позволяет предложить модель дефектов, формирующихся на границе сращивания и определяющих ее энергетический спектр состояний. Предполагается, что при сопряжении решеток кремния с окислом и релаксации механических напряжений формируются протяженные дефекты, лежащие в плоскости Si/SiO₂ границы, элементами которых являются P_b дефекты (трехкоординированный атом кремния с несвязанной электронной орбиталью).

Обнаружено отсутствие накопления положительного заряда в скрытом диэлектрике структур КНИ в электрическом поле, что является результатом полной пассивации ловушек в окисле благодаря их взаимодействию с водородом при изготовлении КНИ. В то же время в окисле наблюдалось присутствие подвижного заряда, связанного с остаточным водородом в окисле. Закрепить подвижный водород в диэлектрике оказалось возможным путем дополнительной имплантации ионов водорода в область границы отсеченный слой кремния / скрытый диэлектрик готовой структуры КНИ с последующим высокотемпературным отжигом. Такой прием позволял в случае использования достаточно большой дозы (доза водорода $\sim 10^{16}$ см⁻²) ввести в скрытом диэлектрике ловушки для электронов и этим стабилизировать величину заряда в диэлектрике при облучении. При облучении таких КНИ вблизи границы сращивания накапливаются одновременно положительный и отрицательный заряды, компенсируя друг друга.

Установлено, что скорости формирования электрически активных радиационных дефектов при облучении ионами высоких энергий в отсеченном слое КНИ структур существенно выше, чем в подложке. Изменение скорости формирования электрически активных центров вакансионного типа вызвано разделением компонентов пар Френкеля внутренними деформационными полями, присутствующими в отсеченном слое кремния структур КНИ, которые приводят к накоплению вакансионных дефектов вблизи поверхности и междоузельных дефектов вблизи границы с окислом.

Целью исследований, представленных в **шестой главе**, был анализ спектра уровней SiGe квантовой ямы в зависимости от величины упругих напряжений в слое SiGe. Для достижения этой цели были установлены основные факторы, определяющие заполнение SiGe квантовых ям, определены причины обеднения приповерхностных слоев, найден

способ электрической пассивации поверхности органическим монослоем для обеспечения высокой концентрации дырок в яме и проведены измерения спектра уровней методом зарядовой спектроскопии Q-DLTS.

Показано, что величина положительного заряда на поверхности, оцененная из емкостных измерений, возрастает в пределах от 10^{12} до 10^{13} см^{-2} с ростом содержания германия в SiGe слое от 7 до 25%. Поверхностный обедняющий изгиб зон при этом достигает $\sim 0.3 - 0.35$ эВ. Предполагается, что положительный заряд связан с сегрегацией германия на поверхность при росте структур. В результате SiGe яма оказывается практически пустой. Гистерезис на C-V и I-V характеристиках и эффекты поля доказывают существование центров с глубокими уровнями в области гетерограницы, заряд на которых наряду с зарядом на поверхности определяют заполнение квантовой ямы. Сечение захвата носителей на центры с глубокими уровнями, оцененное из зависимости изменения слоевой концентрации носителей в яме от заряда протекающего через структуру, составило 3×10^{-19} см^2 для $x = 0.25$ и возрастает с ростом содержания германия в слое. DLTS измерения показали, что энергия основного центра с глубоким уровнем, локализованного на гетерогранице, возрастает от $E_v + 0.25$ до $E_v + 0.32$ эВ с увеличением содержания германия в слое SiGe от 0.07 до 0.15. Плотность состояний составила $10^{11} - 10^{12}$ см^{-2} . Анализ емкостных измерений, с учетом отсутствия структурных нарушений по данным микроскопии и соответствия напряжений в структуре содержанию германия в SiGe слое по данным высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей, позволяет связать наблюдаемые центры с дефектами (зарождающимися дислокациями), лежащими в плоскости гетерограниц.

Нанесение пассивирующего покрытия (монослоя 1-октадецена толщиной 2 нм) на поверхность структур Si/SiGe/Si уменьшает величину заряда ($< 2 \times 10^{11}$ см^{-2}) и более чем на порядок увеличивает проводимость SiGe слоя, расположенного на глубине ~ 40 нм от поверхности. Q-DLTS исследования структур, пассивированных монослоем 1-октадецена, показали, что кроме центра с энергиями $E_v + (0.25-0.32)$ эВ на спектрах появился еще один пик, который демонстрирует несколько активационных наклонов в разных интервалах температур. Значения энергий активации E_a , определенные в приближении, используемом для исследования уровней в квантовых ямах ($e_T \sim T^{1/2} \exp(-E_a/kT)$, где e_T – вероятность выброса носителей с уровня). Зависимости Аррениуса для структур с содержанием германия 7 и 10 % (величина деформаций составляла 0.3 и 0.4 % соответственно) в квантовой яме толщиной 14 нм представлены на рис.7. Количество активационных наклонов, определенных из кривых Аррениуса для данного пика, возрастало с увеличением содержания германия и, соответственно, увеличением механических напряжений в слое. Результаты сопоставлены с расчетом энергетического спектра квантовых ям SiGe и установлено, что основную роль в

эмиссии носителей из квантовых ям играет термостимулированное туннелирование. Определены характерные времена термостимулированной эмиссии в зависимости от температуры, состава ямы.

Анализ релаксации структур Si/SiGe/Si, облученных ионами высоких энергий, при последующем отжиге (с использованием просвечивающей и сканирующей микроскопии и высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей) показал, что наличие напряжений в слоях SiGe, приводит к аккумуляции вакансий, введенных имплантацией в SiGe слое. В зависимости от количества накопленных вакансий, они могут приводить к заметному перераспределению германия или других примесей в SiGe слое вплоть до образования преципитатов. Отжиг под давлением так же приводит к формированию преципитатов в напряженных слоях SiGe. Аналогичность воздействий имплантации (в области, где преобладают вакансионные дефекты) и использования давления при отжиге, обнаруженная в напряженных гетероструктурах Si/SiGe/Si, наблюдалась и для объемного кремния, и уже обсуждалось в главе 1. Отличительной особенностью эффектов, наблюдаемых в гетероструктурах, является перераспределение вакансионных дефектов в соответствии с величинами напряжений в слоях гетероструктуры, т.е. накопление вакансий в напряженных слоях SiGe.

Массивы полупроводниковых нанокристаллов (nc-Si) в диэлектрической матрице привлекают к себе высокое внимание благодаря таким возможным приложениям, как создание светоизлучающих систем на основе кремния, элементов памяти и низкоразмерных приборных структур работающих при высоких температурах. В **седьмой главе** проведено сравнение структурных, оптических и электрических свойств массивов nc-Si в SiO₂ в зависимости от состава слоя (количества избыточного кремния) и рассмотрены процессы перезарядки нанокристаллов методом зарядовой спектроскопии. Предлагается новый подход, позволяющий создавать пространственно упорядоченные массивы нанокристаллов с использованием облучения ионами высоких энергий.

В работе рассматриваются слои оксида с латеральным градиентом избыточного кремния в интервале от 4 до 94 объемных процентов, созданные со-распылением кремния и SiO₂. Высокотемпературный отжиг приводил к формированию nc-Si с приблизительно одинаковым размером нанокластеров (3-5 нм в зависимости от конкретных режимов напыления и отжига), концентрация которых изменялась вдоль образца в широких пределах (4-5 порядков). Проведено сравнение оптических, электрических и структурных свойств массивов нанокристаллов кремния в матрице SiO₂ в зависимости от концентрации избыточного кремния. Обнаружено, что величина заряда в диэлектрике, имеет резко выраженный максимум. Максимальный захват заряда строго коррелирует с максимальной

интенсивностью фотолюминесценции образца. Дальнейшее повышение содержания избыточного кремния в окисле приводит к уменьшению заряда в окисле, ослаблению фотолюминесценции и затем возникновению перколяционной проводимости. Таким образом, рост концентрации нанокристаллов приводит к формированию кластеров nc-Si и делокализации электронов внутри кластера, что и сопровождается уменьшением заряда захватываемого на нанокристаллы и ослаблению фотолюминесценции.

Применение зарядовой спектроскопии позволило наблюдать пик Q-DLTS, который на разных участках температурного интервала 80 – 300 К давал от одного до трех значений энергии активации. Значения энергии активации варьировались вдоль образца в зависимости от величины заряда в диэлектрике и от плотности собственных ловушек в слое SiO_x . Показано, что данный пик связан с перезарядкой квантово размерных уровней в nc-Si, а абсолютные значения энергий представляют собой сумму энергии уровня нанокристалла и некоторой добавки, зависящей от изгиба зон на границе Si/SiO₂ с подложкой, при этом расстояние между уровнями определялось энергией между квантово размерными уровнями nc-Si. Из сравнения с расчетными значениями уровней был оценен размер нанокристаллов и для двух исследованных структур получены значения 2.7 - 3.3 нм. или 4.0 -5.1 нм в зависимости от использованного приближения. Эти размеры коррелирует с размером, определенным по положению пика ФЛ (3.5 - 3.7 нм) и данным микроскопии (3 – 4 нм).

Установлено, что облучение слоев SiO_2 , содержащих нанокристаллы кремния, ионами высоких энергий приводит к целому ряду значительных изменений структурных, электрических и оптических характеристик слоев. Обнаружены следующие изменения в распределении и структуре нанокристаллов: (1) формируются вертикально упорядоченные вдоль треков ионов массивы нанокристаллов, (2) меняется морфология nc-Si от сферической до эллипсов вытянутых вдоль направления движения ионов, (3) практически одинаковая ориентация атомных плоскостей nc-Si в облученных слоях. Нужно подчеркнуть, что облучение – это единственный способ позволяющий получать массивы нанокристаллов с одинаковой ориентацией атомных плоскостей.

Исследования фотолюминесценции показали, что после облучения ионами с максимальными ионизационными потерями энергии наблюдается: (1) расширение диапазона составов слоя (значений избыточных концентраций кремния), при которых наблюдается фотолюминесценция, (2) усиление интенсивности фотолюминесценции при относительно низких дозах ионов, или ее ослабление при высоких. Показано, что расширение диапазона составов слоя связано с формированием дополнительных нанокристаллов при облучении. С этим же связан и рост интенсивности фотолюминесценции после относительно низкой дозы облучения.

После воздействия ионов высоких энергий на вольт-фарадных характеристиках, измеренных при разных частотах, появляется система пиков, амплитуда которых растет с уменьшением частоты измерения. Такие характеристики наблюдают по данным литературы только для системы, состоящей из слоя одинаковых по размеру nc-Si, расположенных между двумя туннельно-прозрачными слоями окисла. В нашем случае аналогичные зависимости для толстых SiO_x , после возникновения упорядоченного распределения нанокристаллов, наблюдаются впервые и несмотря на наличие заметного разброса в размерах Si-nc. Предлагается модель, позволяющая объяснить возникновение пиков, и выполнены оценки емкости nc-Si и размера nc-Si из напряжений, при которых наблюдаются пики. Получено удовлетворительное согласие с данными микроскопии и фотолюминесценции.

Кроме изложенного выше, установлено, что изменения, происходящие под действием ионов, зависят от состава слоя. В случае невысокого содержания избыточного Si (менее 40%) было обнаружено значительное увеличение концентрации nc-Si. В случае содержания Si более 40% наряду с модификацией нанокристаллов проявляются эффекты, связанные с аморфизацией нанокристаллов.

Защищаемые положения

На основании проведенных в работе исследований и анализа результатов на защиту выносятся следующие **основные положения**:

1. Гидростатическое сжатие ~ 1 ГПа при отжиге кремния и гетероструктур на его основе, является методом контролируемого изменения конфигураций дефектов и их комплексов, их концентраций и диффузионных параметров.
2. Давление во время отжига структур кремний на изоляторе позволяет управлять типом дефектов (вакансионные или междоузельные), геттеризируемых в разных слоях структуры, и их концентрацией. В результате зона локализации конкретных дефектов контролируемо перемещается из одного слоя гетероструктуры в другой.
3. В структурах кремний на изоляторе, созданных с использованием имплантации, варьирование дозы в диапазоне $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и давления до 1 ГПа при последующем отжиге позволяет регулировать тип и концентрацию преобладающих донорных и акцепторных центров.
4. На границе Si/SiO₂, созданной сращиванием, за счет релаксации напряжений формируются структурные дефекты с узким энергетическим спектром состояний (от 0.15 до 0.33 эВ от зоны проводимости), характерные только для данного способа создания границы.

5. Монослой 1-октадецена (2 нм), образующий химическую связь с поверхностью кремния, германия или гетероструктур Si/SiGe/Si, обеспечивает электрическую пассивацию, стабилизацию поверхности, является изолятором и может быть использован для создания МДП структур и исследования локализованных состояний в нанометровых слоях.
6. В условиях анизотропных температурных и деформационных полей, возникающих в треках ионов высоких энергий, в слоях SiO_x формируется система пространственно упорядоченных, одинаково ориентированных нанокристаллов.

Апробация работы

Основные результаты работы изложены в 78 публикациях. Результаты работы докладывались и обсуждались на многочисленных российских и международных конференциях: Международная конференция по прикладной кристаллографии (Польша, 1994, 1997 гг); Международная конференция электрохимического общества (Париж, Франция 1997 и 2003 гг Канкун, Мексика 2006 г); -Международная конференция по распознаванию дефектов, DRIP (Темплин, Германия, 1997 г, Римини, Италия, 2001 г); Международная конференции по физике тяжелых ионов (Дубна, 1997); Международная конференция по высокоэнергетичным и тяжелым ионам в материалах, SHIM (Берлин, Германия, 1998 г); Международная конференция по высокому давлению в физике полупроводников, HPSP (Салоники, Греция, 1998 г, Барселона, Испания, 2006 г); Международная конференция материаловедческого общества, MRS (Бостон, США, 1998 г); Международная конференция по физике и химии наноструктур (Минск, 1999 г); Международная конференция по диэлектрикам в полупроводниковой технологии» (Германия, 1999 г); Российская конференция по фазовым превращениям при высоких давлениях (Черноголовка 2000 г); Международные конференции по технологии ионной имплантации, ИТ (Катания, Италия, 1994 г, Остин, США, 1996 г, Австрия, 2000 г); Международная конференция по выращиванию, характеристике и применению твердотельных кристаллов (Закопане, Польша, 2000 г); Международные конференции по КНИ структурам, NATO ARW, (Киев, 1998, 2000, 2004 гг); Российская конференция «Нанопотоника» (Нижний Новгород 2002 г); Международные конференции Европейского материаловедческого общества, E-MRS, (Страсбург, 1995, 1998, 1999, 2001, 2002 гг); Международные конференции по геттерированию и дефектной инженерии в полупроводниках, GADEST, (Германия, 1999, 2003 гг, Италия 2001 г, Франция 2005 г); Российская конференция по физике полупроводников (Новосибирск 2001 г); Российская конференция «Кремний» (Москва 1996, 1998, 2000, 2003, 2007, 2008 гг, Новосибирск 2002 г);

Международная конференция по центрам с мелкими уровнями в полупроводниках (Варшава, Польша, 2002 г); Международная конференция по электронным материалам (Сиань, Китай, 2002, Чунцин, Китай, 2008); Международный симпозиум «КНИ технологии и приборы» (Париж, Франция 2003 г, Канада, Квебек, 2005).

Глава 1. Примеси и дефекты в кремнии, отожженном при высоком гидростатическом давлении

Интерес к влиянию высокого гидростатического давления на трансформацию примесно - дефектной подсистемы кремния при термообработках вызван наличием в гетероструктурах высоких и пространственно неоднородных упругих полей. Как показали оценки, проведенные в работе [15], локальные напряжения в окружении крупных структурных нарушений (например, преципитатов) могут достигать значений $\sim 1-1.5$ ГПа. Значительные механические напряжения (сжатие в оксиде или нитриде и растяжение в кремнии) возникают при охлаждении пластин объемного кремния после нанесения диэлектрических слоев. Основной причиной этих напряжений является разница в коэффициентах термического расширения кремния и диэлектрика, а величина внутренних деформаций, например, на границе Si/SiO₂ доходят до 1-2 ГПа [16]. При толщине окисла d более 500 нм напряжения в кремнии и на границе пропорциональны d и действительно определяются только разностью коэффициентов термического расширения кремния и его оксида [38]. Для более тонких слоев окисла в величину деформации дают вклад напряжения в решетке самого кремния, зависящие от режимов формирования диэлектрика и охлаждения. Таким образом, присутствие напряжений порядка 1-2 ГПа в гетероструктурах на основе кремния либо в объемном кремнии, содержащем крупные структурные дефекты, является типичной ситуацией.

Очевидно, что давление должно оказывать комплексное воздействие на свойства кремния. Оно должно влиять на концентрацию и подвижность собственных дефектов и примесей в кремнии, на напряжение на межфазной границе SiO₂/Si [39] и т.д. Из термодинамических расчетов [27-29] следует, что при воздействии гидростатического давления при термообработке равновесная концентрация вакансий в кремнии должна возрастать из-за уменьшения энергии формирования вакансий, в то время как концентрация междоузельных атомов – уменьшаться. Кроме того, этими же авторами показано, что коэффициент диффузии комплексов с участием примесей – междоузельный атом уменьшается в кристалле, подвергнутом сжатию, а коэффициент диффузии комплексов примесей – вакансии возрастает. При обработках в условиях высокого давления (~ 1 ГПа) [30] было обнаружено ускоренное формирование термодоноров (ТД). Показано, что термодоноры, формируемые под давлением, за времена ~ 10 ч соответствуют по спектрам линий ИК поглощения термодонорам, вводимых при атмосферном давлении за сотни часов [31]. В то же время, если из данных работ [28,29] оценить насколько должна измениться равновесная

концентрация вакансий в кремнии N_v при давлении 1 ГПа, то получится, что даже для температур 1000°C и выше N_v изменится на 2-3%, максимум на один порядок [40] на фоне $N_v \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$, что слишком мало, чтобы быть причиной экспериментально наблюдаемых эффектов. По данным некоторых авторов, например [41], в состав термодоноров должны входить вакансии. В настоящее время наибольшее распространение получила модель, согласно которой ТД являются центры, состоящие из цепочки атомов кислорода и междоузельного атома кремния, расположенные в плоскости (110) [42]. Согласно этой модели собственный междоузельный атом вместе с двумя атомами кислорода образует электрически активное ядро [43]. Это позволяло привлекать для объяснения высоких скоростей введения ТД под действием давления изменение дефектного состава кристалла. К началу выполнения работ других данных по влиянию давления при отжигах кремния не было. В данной главе анализируются основные закономерности влияния высокого гидростатического давления на процессы в объемном кремнии или в кремнии с измененным за счет имплантации дефектным составом при повышенных температурах.

1.1. Модификация начальной стадии формирования термодоноров и кислородных преципитатов при гидростатическом давлении

Формирование гетероструктур с использованием технологий, включающих в себя облучение (чаще ионную имплантацию) и отжиг, начинается с возникновения отдельных примесных и дефектных скоплений и кластеров. Именно через формирование отдельных примесно-дефектных скоплений идет процесс создания слоя скрытого диэлектрика в структурах КНИ (SIMOX, SIMON). Кроме того, как будет показано в главе 3, введение в отсеченном слое кремния кислородных преципитатов сопровождается созданием структур КНИ практически любыми методами.

Для некоторых процессов, приводящих к образованию выделений другой фазы, формирование скоплений выступает в качестве начальной стадии процесса, для которой существуют, как правило, только различные теоретические представления. В Приложении 1 приведен модельный анализ температурной зависимости концентрации заряженных центров с глубокими уровнями в запрещенной зоне для случая неоднородного распределения центров по объему кристалла [44, 45] и предложен метод тестирования наличия скоплений центров с глубокими уровнями и расчета параметров, характеризующих скопления. Методика применена для исследования начальной стадии образования кислородосодержащих комплексов в кремнии (термодоноров и кислородных преципитатов).

Формирование кислородосодержащих комплексов и преципитатов в кремнии,

выращенном методом Чохральского, сопровождает любые технологические операции, проходящие при температурах, когда кислород становится подвижным ($T \geq 350^\circ\text{C}$) [46,47]. В силу высокой концентрации кислорода в кремнии, в отличие от других фоновых примесей, он также выступает катализатором различных физических и технологических процессов. С присутствием кислорода связано образование термодоноров (ТД), кислородных преципитатов (КП) [42,48] и микродефектов, им в значительной мере определяется эффективность геттерирования на разные центры [49,50] и т.д. Интервал температур 400-500⁰С интересен тем, что одновременно протекают два процесса, связанных с кислородом: это формирование КП и ТД. Что касается КП, то термообработки длительностью более 100 часов позволяют наблюдать формирование лентоподобных образований в данном температурном интервале [69]. Вопрос о взаимосвязи между КП и ТД для данной температуры в настоящее время открыт. В литературе можно встретить как утверждения о независимости процессов формирования КП и ТД [51], так и мнения, что постепенное присоединение атомов кислорода к ядру ТД в конечном итоге приводит к возникновению КП [52]. В данном разделе рассмотрена кинетика формирования ТД и КП на начальной стадии и взаимосвязь между ними [53].

Исследования проводились на кремнии с концентрацией кислорода $6.5-9.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при термообработках при 450⁰С в течение 1 - 20 часов. Исследования однородности распределения электрически неактивного кислорода осуществлялись с помощью введения электрически активного комплекса кислород-вакансия (А-центра) в кристаллах прошедших все необходимые термообработки. А-центр вводился облучением электронами с энергией 3.0 MeV и дозами $(0.3-1) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Затем методом DLTS измерялась зависимость концентрации А-центров N_A от температуры. Уменьшение концентрации центра с ростом температуры измерения означает, что данный центр собран в локальные скопления (Приложение 1). Из зависимости $N_A(T)$ определялся параметр N_A^t , величина которого пропорциональна количеству дефектов в скоплениях. Однородность распределения термодоноров тестировалась аналогично по уровню $E_c-0.14 \text{ эВ}$.

На рис. 1.1 приведена зависимость концентрации уровня ТД от времени отжига при 450⁰С. Как и следовало ожидать, концентрация центра возрастает с увеличением времени отжига. При используемых временах термообработок изменений в концентрации носителей, связанных с введением ТД, еще не заметно на фоне исходной концентрации носителей. На рис. 1.2 представлены зависимости амплитуды пика DLTS, связанного с ТД, от температуры измерения. Видно, что, начиная с 4 часов отжига, можно говорить об образовании локальных скоплений ТД в кремнии. Измерение полной концентрации термодоноров N_{TD}^t с учетом незаряженных ТД, в скоплениях от времени отжига дано на рис 1.3.

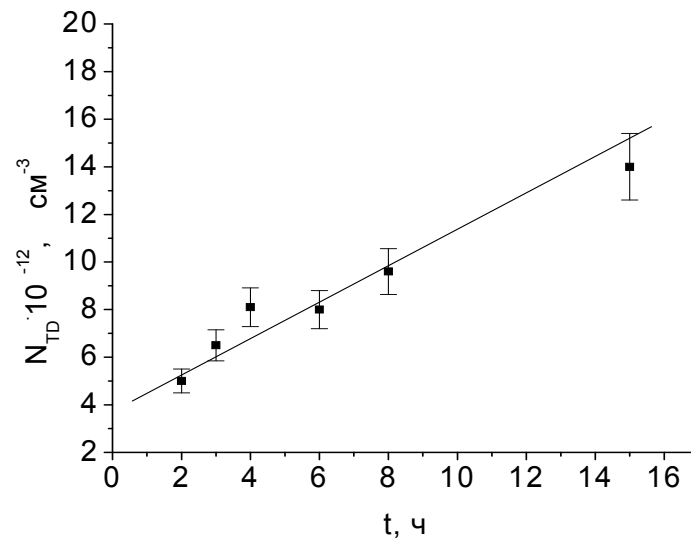


Рис. 1.1. Зависимость концентрации термодоноров, определенной из данных DLTS, от времени отжига при 450°C.

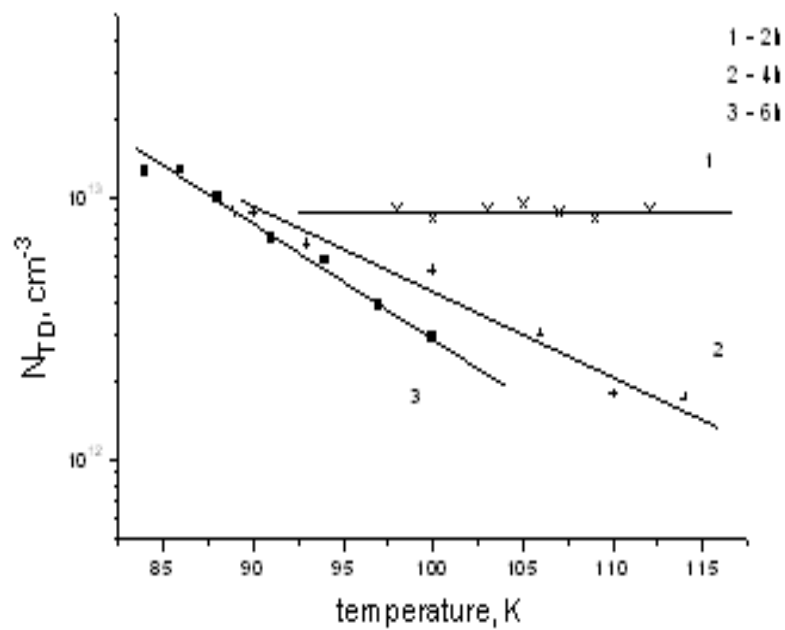


Рис.1.2. Зависимость амплитуды пика DLTS связанного с термодонорами от температуры максимума пика для кремния, отожженного при 450°C.

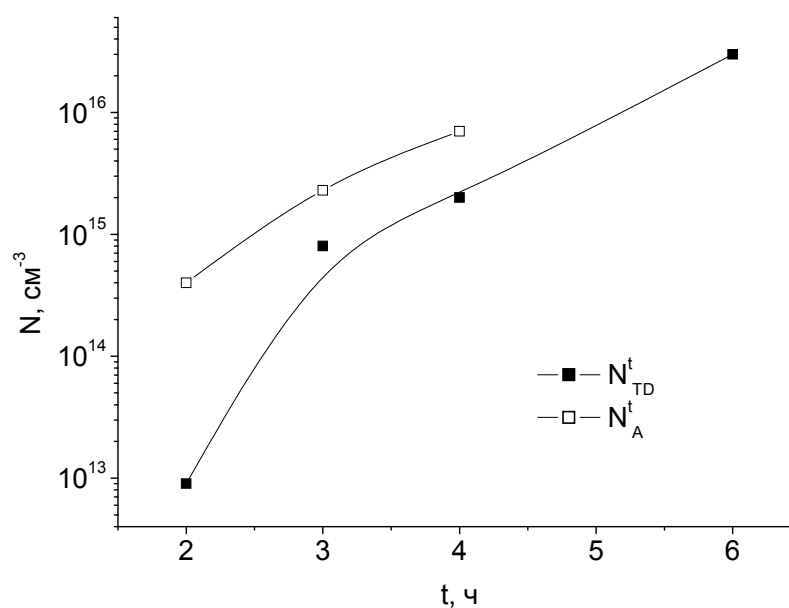


Рис. 1.3. Зависимости параметров N_{TD}^t и N_A^t , характеризующих полные концентрации термодоноров, сосредоточенных в скоплениях, и $-$ центров в скоплениях для кремния, отожженного при $450^\circ C$, в зависимости от времени отжига.

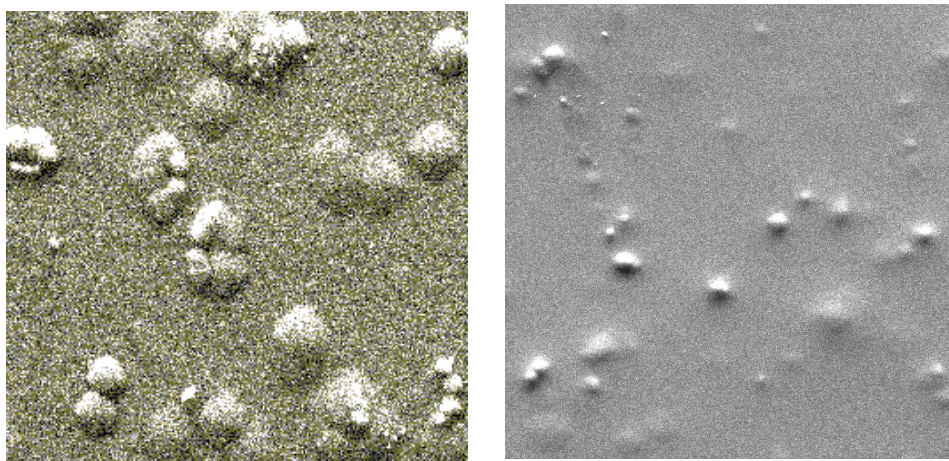


Рис. 1.4. Морфология поверхности кремния отожженного в двухстадийном (а) ($450^\circ C$ -10ч- 10^{-4} ГПа + $1127^\circ C$ -5ч-1.0ГПа) и одностадийном (б) ($1127^\circ C$ -5ч-1.0ГПа) режимах отжига и подвергнутого затем селективному травлению в травителе Сиртл в течение 3 мин.

Для тестирования распределения кислорода в кремнии, уже прошедшем все необходимые термообработки, вводились комплексы кислород-вакансия (А-центры). Исследование характера распределения А-центров (для определения однородности

распределения свободного междоузельного кислорода) позволяло судить о распределении свободного кислорода. Результаты приведены на рис. 1.3. Параметр N_A^t определялся из температурной зависимости пика, связанного с А-центром, что означает, что кислород в кремнии, прошедшем термообработку при 450°C, в течение нескольких часов уже имеет локально - неоднородное распределение, когда соседние атомы кислорода, образуя А-центры, начинают оказывать влияние на перезарядку друг друга.

На рис. 1.4а приведены данные о морфологии поверхности, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, в образцах подвергнутых селективному травлению. Данные образцы кроме отжига при 450°C в течение 10 часов прошли вторую термообработку в режиме 1127°C, 5 часов под давлением, в наиболее эффективном режиме формирования КП, предварительно введенных на первой стадии отжига зародышах, для визуализации процессов проходящих при 450°C термообработках. Для сравнения на рис. 1.4b приведены изображения поверхности после одной стадии отжига при 1127°C. Давление было использовано только как способ быстрого введения КП при максимальном сохранении введенных зародышей на первой стадии отжига. Видно, что КП, сформированные двухстадийным отжигом образуют агломераты, что можно рассматривать в качестве косвенного подтверждения данных о формировании локальных скоплений ТД и кислорода при 450°C обработке за относительно небольшие времена отжига.

Начальная стадия формирования КП

Известно, что при формировании кислородных преципитатов существует так называемое время задержки появления КП [54], т.е. появлению КП, как включения фазы SiO₂ в кремнии, предшествует стадия нуклеации. Экспериментальное исследование стадии зародышеобразования затруднено из-за методических проблем и в настоящее время существуют в основном лишь теоретические описания процесса нуклеации, где рассматриваются как гомогенные [55,56,57], так и гетерогенные [58,59] механизмы зарождения. Под зародышами КП обычно подразумеваются локальные скопления атомов кислорода, включающие в себя фазу SiO₂ или нет в зависимости от модельных представлений [см, например, 60]. В качестве основных параметров теорий, описывающих зарождение КП, используются степень пересыщения твердого раствора кислорода в кремнии, критический радиус зародыша r_c , достижение которого необходимо для дальнейшего роста КП, и время нуклеации - время, необходимое для формирования зародышей. Эти параметры, полученные на основе различных теорий, сильно отличаются друг от друга. Так, например, согласно модели из работы [61] $r_c=1$ нм, тогда как по данным работы [62] минимальный размер равен объему одной молекулы SiO₂. В работах предполагается, что атомы кислорода в твердом растворе распределены равномерно, а

локальные флуктуации концентрации подчиняются нормальному распределению. Получение экспериментальных данных для стадии зародышеобразования позволило бы отдать предпочтение тем или иным теоретическим разработкам и внести ясность в процесс формирования КП.

Как было показано выше, введение комплексов О-V облучением и исследование однородности в распределении кислорода показывает, что даже при 450°C термообработках начинают формироваться скопления атомов кислорода. Ниже рассмотрим, как происходит перераспределение кислорода в кремнии во время отжига при более высоких температурах 600÷900°C [63,64,65,66].

Концентрация кислорода варьировалась в пределах $6\div 17\cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (при использовании калибровочного коэффициента $2.45\cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$). Из зависимости $N_a(T)$ рассчитывались параметры кислородных скоплений: 1) характерный размер скоплений R и 2) полная концентрация кислорода в локальном скоплении. Для определения концентрации уже сформированных КП использовался метод селективного травления кремния.

Как показали исследования, в исходном материале отсутствует зависимость амплитуды пика DLTS, связанного с А-центром, от температуры (рис. 1.5, кривая 1). Уже после 1 часа отжига при $T_a=600^\circ\text{C}$ (рис. 1.5, кривая 2) N_a начинает уменьшаться с возрастанием температуры. По мере увеличения времени отжига зависимость $N_a(T)$ становится более сильной, а затем опять уменьшается (кривая 5).

На рис. 1.6 приведены зависимости расчетных значений полной концентрации А-центров в локальных скоплениях N_t в относительных единицах от длительности термообработки. Отношение величины N_t к измеряемой концентрации А-центров N_a в исходном материале ($N_a=1\cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) характеризует во сколько раз концентрация кислорода в скоплении превышает среднюю концентрацию кислорода в кристаллической матрице. Видно, что зависимость $N_t(t)$ проходит через максимум при $t = 10\text{ч}$ для 600°C и 1 ч для 730°C. При $T<10\text{ ч}$ это стадия накопления кислорода в локальных областях. Уменьшение величины N_t при $t>10\text{ ч}$ связано, по-видимому, с началом формирования фазы SiO_2 . Атомы кислорода, входящие в состав фазы SiO_2 , не принимают участия в образовании А-центров и, следовательно, выпадают из поля зрения данного метода исследования. На рис. 1.7 представлено изменение со временем отжига концентрации КП, сформированных при 600 и 700°C, взятое из работы [47].

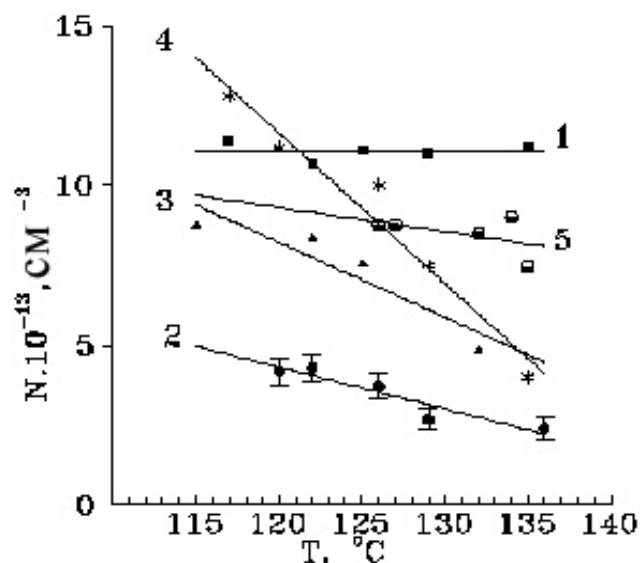


Рис. 1.5. Изменение концентрации комплексов O-V в зависимости от температуры максимума соответствующего пика DLTS для исходного кремния (кривая 1) и кремния, отожженного при 600°C в течении 1 (2), 5(3), 10(4) и 19(5) часов. Комплексы вводились облучением электронами с энергией 2.5 МэВ и дозой $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

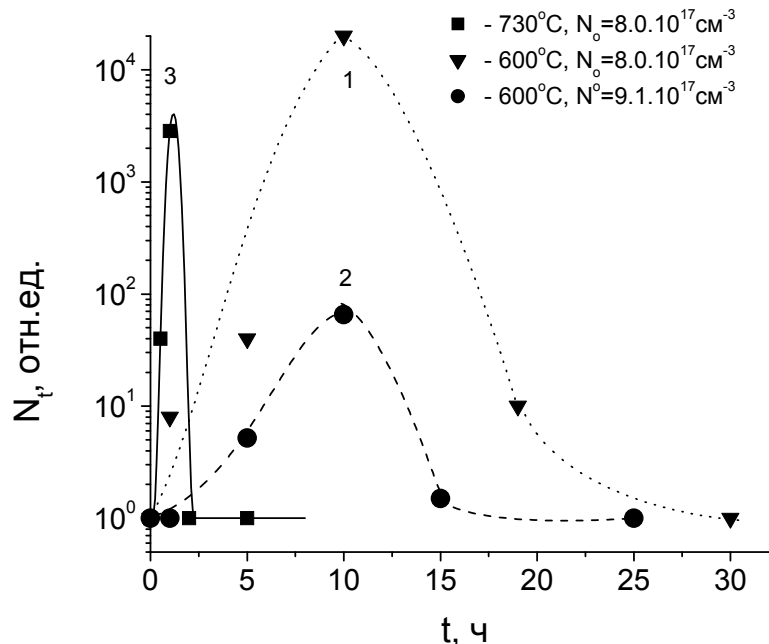


Рис. 1.6. Изменения полной концентрации А-центров в скоплении N_t в зависимости от времени отжига при 600°C и 730°C в кремнии с разной концентрацией кислорода. N_t нормирована на концентрацию А-центров N_a в исходном материале ($N_a = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$).

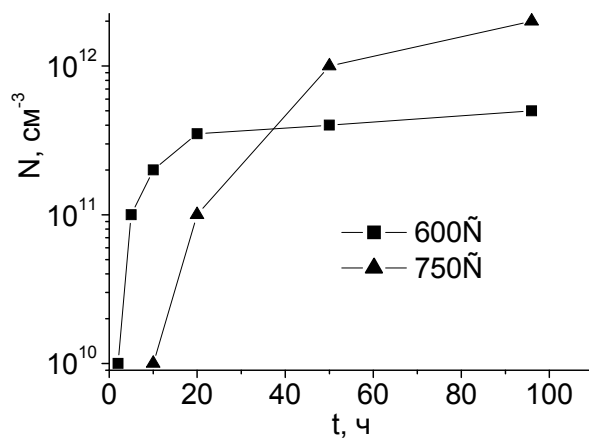


Рис. 1.7. Зависимость концентрации КП от времени отжига при 600°C и 700°C [47]

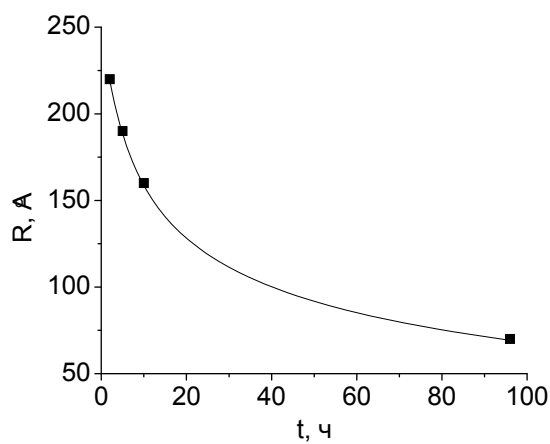


Рис. 1.8. Изменения характерного размера скопления R в кристалле в зависимости от времени отжига при 600°C.

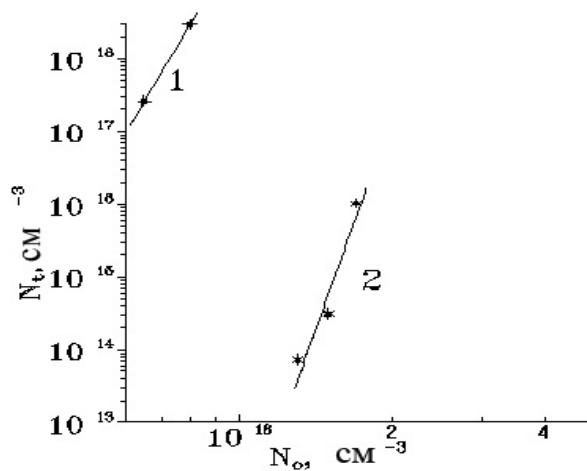


Рис. 1.9. Изменение полной концентрации А-центров в скоплении N_t в зависимости от концентрации кислорода для двух режимов отжига: 600°C, 10 час (1) и 720°C, 8 час (2).

Видно, что время формирования КП, определенное из рис. 1.6, хорошо согласуется с известным из литературы временем формирования КП. Полученные результаты означают, что фаза SiO_2 возникает не сразу, а только при достижении некоторой критической концентрации кислорода в области скопления.

При больших временах отжига величина N_t становится равной 1. Это означает, что во всех скоплениях произошел переход к фазе SiO_2 и новых скоплений не возникает. Если температуру отжига повысить до $900-1130^\circ\text{C}$ то, начиная с 5 минутной термообработки, локальных неоднородностей в распределении свободного кислорода в кристалле уже не наблюдается. Увеличение концентрации кислорода в кристалле приводит к уменьшению максимального значения N_t .

Для температуры отжига 600°C был проведен расчет характерного размера скопления кислорода R и его изменения в процессе отжига (рис. 1.8). Для расчета использовалась концентрация формирующихся локальных скоплений, равная концентрации КП, наблюдающихся при 600°C ($\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Размер скоплений R в процессе отжига монотонно спадает. В качестве значения R для больших времен отжига (96 часов) был взят из литературы размер КП, характерный для используемой температуры [47]. На рис. 1.9 представлены зависимости N_t от исходной концентрации кислорода в кристалле для разных режимов отжига. Значение N_t возрастает с увеличением концентрации кислорода.

Надо обратить внимание на факт, что относительная концентрация кислорода в скоплении N_t , как правило, относительно высокая. Причина слишком больших значений N_t , скорее всего, в несоответствии между реальным распределением кислорода в скоплении и используемым представлением скоплений кислорода в виде сферического объекта. Реальное распределение кислорода, судя по полученным данным, характеризуется существенно большим вкладом поверхности по сравнению с объемом. Кроме того, за 1 час при 600°C при обычном коэффициенте диффузии атом кислорода переместится на $\sim 70 \text{ \AA}$ при среднем расстоянии между ними $\sim 100 \text{ \AA}$. Даже если предположить, что идет ускоренная диффузия кислорода (обычно рассматривают ускорение в 2-3 раза), то вероятность собраться в локальном месте относительно большому количеству атомов кислорода мала. Разрешить данные противоречия можно, если предположить, что зародыш КП представляет собой достаточно рыхлое образование, например, разветвленные кислородные цепочки. Для формирования таких цепочек требуются значительно меньшие перемещения атомов кислорода. В работе [47] также предполагается существование при температуре 600°C метастабильных зародышей, не являющихся еще фазой SiO_2 , и имеющих большое отношение поверхности к объему. Еще одним косвенным подтверждением высказанного

предположения являются данные о существовании тонкой структуры КП [56], который, имея в целом форму “диска” с характерным размером $\sim 2000 \text{ \AA}$ (режим формирования 650°C , 216 час.), состоит из мелких сферических преципитатов размером $\sim 20 \text{ \AA}$. Но если кислород (а вслед за ним и А-центры) образуют различные более или менее сложные цепочки, то это должно проявляться в появлении логарифмической зависимости доли заряженных А-центров N_a от длительности заполняющего импульса τ при DLTS измерениях. В случае сферического скопления такая зависимость имеет место только при очень больших размерах скоплений ($> 500 \text{ \AA}$). Измерения показали, что искомая зависимость $N_a(\tau)$ действительно наблюдается. В предположении, что зародыши кислородных преципитатов имеют форму простейшей цепочки из атомов кислорода, были сделаны (по аналогии с [67,68]) оценки величины N_t и среднего расстояния между соседними А-центрами r_a . Для пятичасового отжига эти величины составили $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $12 \text{ \AA}$, соответственно, а для 10 ч - $5.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $4 \text{ \AA}$. Реальная структура скоплений кислорода представляет собой, скорее всего, некоторую промежуточную ситуацию между цепочкой и сферическим объектом, а средние расстояния между атомами кислорода в скоплении больше. Таким образом, приводимые в работе численные характеристики представляют собой оценки сверху (сферическое приближение) и снизу (приближение цепочки) по отношению к реальным характеристикам КП.

Формирования ТД и КП в условиях высокого давления

В данном разделе анализируются результаты исследования кинетики накопления кислорода на начальных этапах формирования ТД и КП в условиях высокого давления [66,69,70,71]. Гидростатическое давление создавалось в атмосфере Ag и его максимальное значение составляло 1.2 ГПа.

На рис.1.10 представлены данные по кинетике введения ТД в кристаллах с исходной концентрацией кислорода $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (кривая 2) и $9.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (кривая 3), отожженных при давлении 1.2 ГПа. По сравнению со скоростью введения ТД при атмосферном давлении (кривая 1), использование давления привело к увеличению скорости образования ТД на два-три порядка. Хотелось бы обратить внимание, что кривые 2 и 3 практически выходят на насыщение и эффект ускорения процесса формирования ТД имеет место только на начальном этапе формирования ТД.

Использование повышенного давления в процессе 450°C термообработок приводит к уменьшению энергии уровня термодонора. В случае отжига в условиях гидростатического давления на спектрах DLTS исчезает уровень ТД с энергией $E_c - 0.14 \text{ эВ}$, т.е. его энергия становится меньше 0.10 эВ .

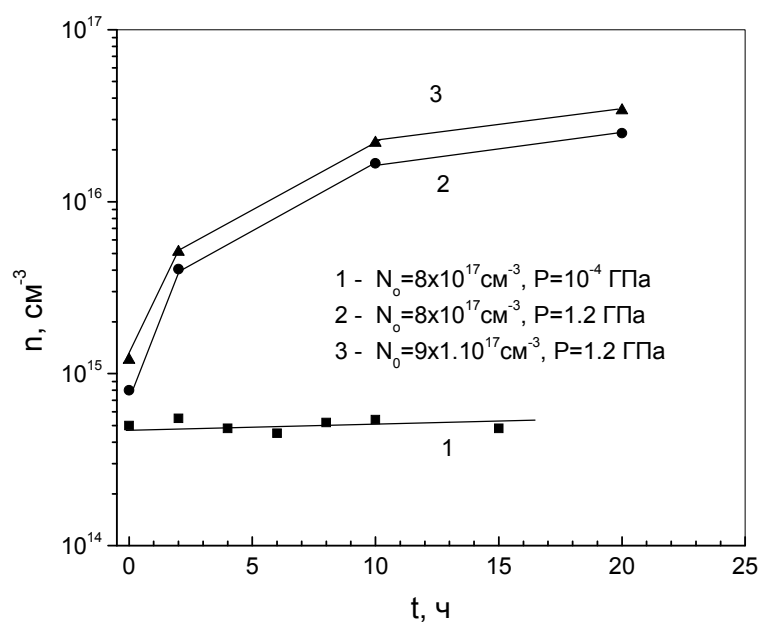


Рис.1.10. Зависимость концентрации свободных носителей, с помощью измеренная эффекта Холла в кремнии с различной концентрацией кислорода, отожженном при 450°C при разной величине гидростатического давления P от времени отжига. Параметры материала и режимы отжига приведены на рисунке.

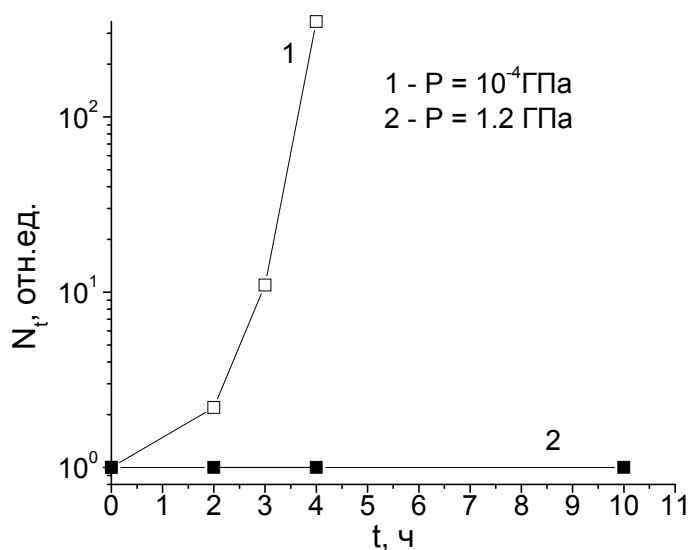


Рис. 1.11. Зависимость параметра N_A^t , характеризующего концентрацию А-центров сосредоточенных в скоплениях, для кремния, отожженного при 450°C при различных значениях внешнего давления. В случае однородного распределения $N_A^t = 1$.

Это согласуется с данными работы [72] где показано, что увеличение времени отжига приводит к уменьшению энергии уровня ТД и данными работы [31] согласно которым ТД, введенные под давлением за несколько часов, дают в ИК спектрах линии, соответствующие ТД, введенным за сотни часов при атмосферном давлении.

Как уже обсуждалось выше, кислород в кремнии, прошедшем термообработку при 450°C , в течение нескольких часов уже образует скопления. Как следует из рис.1.11 (кривая 2) в кристаллах, отожженных при высоком давлении вплоть до 10 часов отжига распределение кислорода остается однородным. Это означает, что в условиях термообработок под давлением доминирующим процессом становится формирование ТД, а образование скоплений кислорода в локальных областях подавляется.

Объяснить рост скорости введения ТД под давлением можно с привлечением двух возможных механизма –увеличение коэффициента диффузии кислорода и/или стимулированное давлением введение центров зарождения ТД за счет изменения концентрации собственных дефектов.

Напомним, что для исследования однородности распределения свободного междоузельного кислорода в кристаллах кремния, уже прошедших все необходимые термообработки, вводились комплексы кислород-вакансия (А-центры). Исследование характера распределения А-центров, позволяло судить о распределении свободного кислорода. Исследования температурной зависимости концентрации А-центров позволяют определять параметр N_t , величина которого пропорциональна концентрации А-центров и, соответственно, кислорода в скоплениях. Если $N_t > 1$, то междоузельные атомы кислорода образуют скопления в кристалле, если $N_t = 1$, то междоузельный кислород распределен в кристалле однородно. КП как включения фазы SiO_x , выпадают из поля зрения данного метода.

На рис.1.12 представлены результаты определения величины N_t в процессе отжига при температуре 600°C при давлении 1.2 ГПа, и для сравнения при атмосферном давлении. Видно, что зависимость $N_t(t)$ для кристаллов, отожженных в условиях высокого давления, достигает максимума уже за 4 часа отжига вместо 10 ч при атмосферном давлении. Кроме того, при более длительных отжигах величина N_t уменьшается (что связано с образованием фазы SiO_x в отдельных скоплениях кислорода), но остается значительно больше 1. Это означает, что формирование КП проходит быстрее, но далеко не все скопления кислорода превращаются в фазу SiO_x . На рис.1.13а представлены результаты определения N_t для кристаллов, прошедших отжиг при 730 и 900°C в зависимости от давления ~ 1.0 ГПа. Видно, что $N_t > 1$ для величины давления больше 0,1 ГПа.

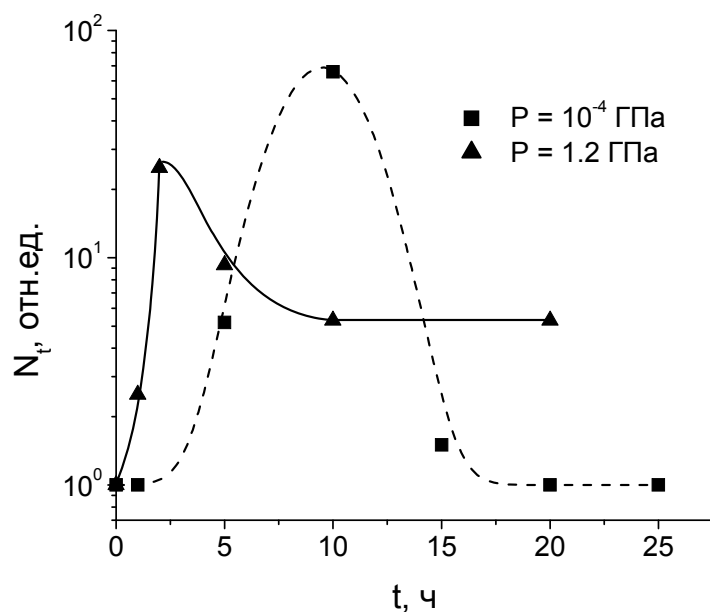


Рис. 1.12. Изменение величины N_t , характеризующей образование локальных скоплений атомов кислорода, от времени отжига при температуре 600°C атмосферном и высоком давлениях. Концентрация кислорода в образцах - $9.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

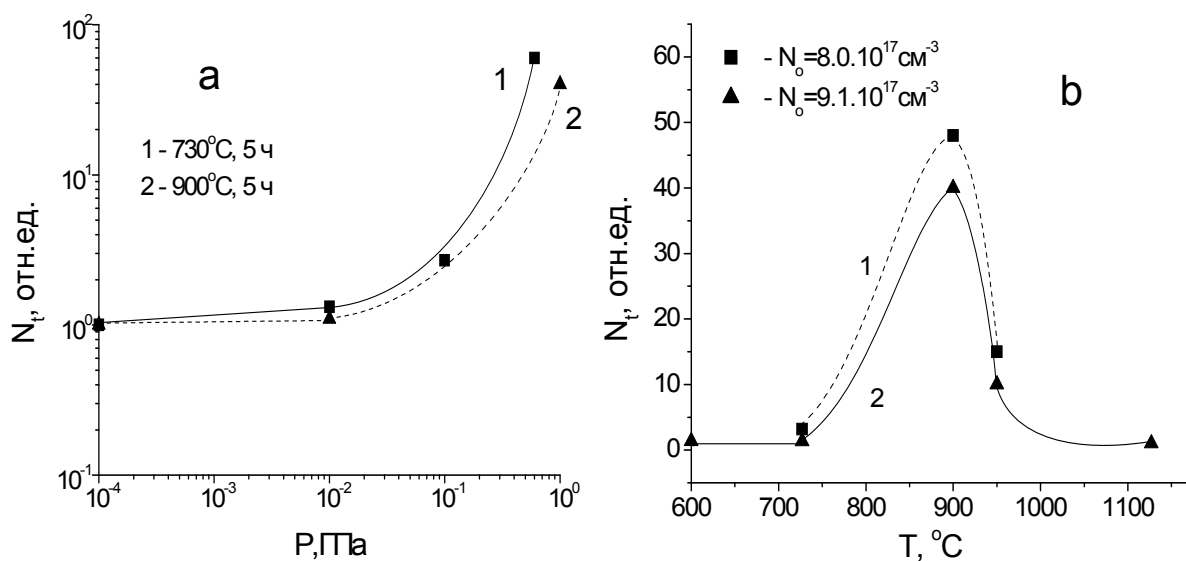


Рис. 1.13. Зависимость N_t от (а) величины гидростатического давления при отжиге кремния с концентрацией кислорода: $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (режимы отжига приведены на рисунке) и (б) от температуры отжига при давлении 1.0 ГПа для образцов с различным исходным содержанием кислорода, время отжига 5 ч.

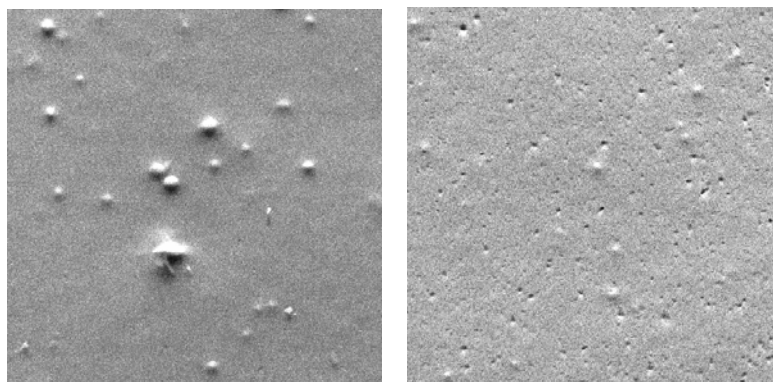


Рис. 1.14. Изображение поверхности после 10 мин. селективного травления, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии, для кристаллов, отожженных при 900°C, 5 ч и давлении 10^{-4} (слева), 1.0 ГПа (справа). Размер изображения 200x200 мкм. Селективное травление проводилось с помощью водного раствора Cr_2O_3 и HF . Время травления составляло 3-10 мин.

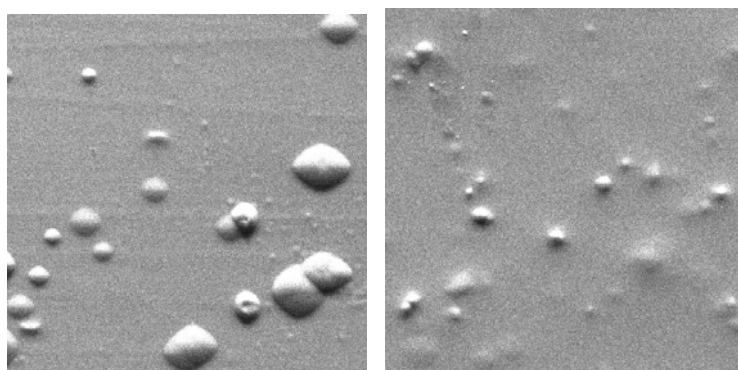


Рис. 1.15. Изображение поверхности после 3 мин. селективного травления, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии, для кристаллов, отожженных при 1130°C и давлении 10^{-2} (a) и 1.0 (b) ГПа.

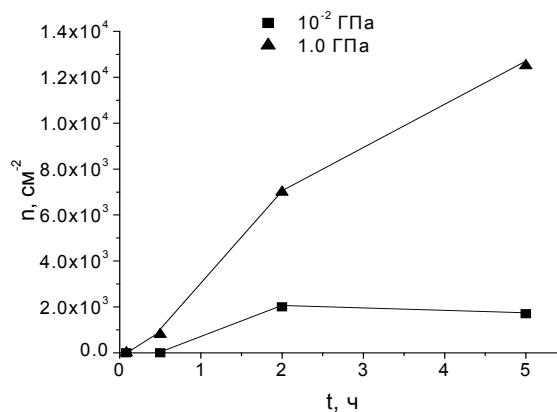


Рис. 1.16. Зависимость плотности бугорков травления от времени отжига при 1130°C для давления 10^{-2} ГПа и 1.0 ГПа.

На рис.1.13б приведено изменение параметра N_t для образцов с различным исходным содержанием кислорода в зависимости от температуры отжига для давления 1.0 ГПа. $N_t > 1$ для температур отжига 600-900°C.

Было проведено селективное травление кристаллов, отожженных при 900°C в течение 5 ч при различных значениях гидростатического давления. Селективное травление – это простейший и хорошо отработанный прием визуализации КП, которые проявляются в виде бугорков травления. На рис.1.14а,б и 1.15а,б приведены изображения морфологии поверхности после селективного травления. Видно, что увеличение давления приводит к формированию более мелких КП, но в большей концентрации. Хотелось бы обратить внимание на то, что использование $P = 1.0$ ГПа приводит к вытравливанию второго типа дефектов - ямок травления, тогда как при меньших значениях давления наблюдаются только бугорки травления. На рис.1.16 представлена зависимость плотности КП от времени отжига при 1130°C для разных величин давления.

Использование давления в процессе отжига, как видно сокращает время формирования зародыша. При атмосферном давлении за $t \sim 20$ ч фазовые переходы происходят практически во всех зародышах КП. При увеличении времени отжига, как известно, должно происходить разрастание уже сформированных КП за счет диффузии к ним атомов кислорода. Для кристаллов, отожженных при высоком давлении, N_t остается больше 1 для всех использованных временах отжига. Это означает, что переход к КП происходит не во всех скоплениях кислорода. Часть из них продолжает существовать, несмотря на увеличение времени отжига, что согласуется с $N_t > 1$ для $t > 20$ ч (рис.1.12).

Отжиг кристаллов с уже сформированными КП при достаточно высоком давлении опять приводит к появлению локальных скоплений кислорода. Если обратиться к результатам селективного травления и СЭМ, то действительно видно, что в образцах, где по данным DLTS измерений $N_t > 1$ появляются дополнительно ямки травления. По-видимому, ямки травления связаны со скоплениями кислорода. Как видно из рис.1.15, использование давления ~ 1.0 ГПа при отжиге приводит к формированию более мелких КП в большей концентрации, независимо от предварительного отжига. Этот вывод подтверждается и данными рис.1.16. В то же время, использование давления не приводит к заметной разнице в количестве кислорода, ушедшего в КП, по крайней мере, при использованных временах отжига.

Интересный аспект влияния давления заключается в присутствии скоплений кислорода в кристаллах, подвергнутых достаточно длительным термообработкам при $T=730$ -900°C. За эти времена все процессы, связанные с нуклеацией, должны были уже закончиться,

но, тем не менее, скопления кислорода в кристалле присутствуют. Причем увеличение температуры отжига приводит к возрастанию количества кислорода в скоплениях в интервале 600-900°C (рис.1.12б). По-видимому, скопления кислорода, в которых еще не произошло образование фазы SiO_x , становятся стабильными при использовании $P > 0.1$ ГПа. Рост T выше 900°C приводит к уменьшению N_t и исчезновению ямок травления для 1130°C. Следовательно, в интервале температур $T > 950^\circ\text{C}$ равновесие между КП и их скоплениями кислорода сдвигается в пользу преципитатов.

Таким образом, использование высокого гидростатического давления приводит к формированию более мелких КП по сравнению преципитатами, возникающими в случае отжига при атмосферном давлении, но в большей концентрации. На основе полученных данных можно сделать вывод, что скопления кислорода в локальных областях при давлении $P > 0.1$ ГПа становятся устойчивыми в интервале температур 600-900°C и сосуществуют с КП. Увеличение температуры выше 900°C сдвигает равновесие между КП и скоплениями кислорода в сторону преципитатов и при $T = 1130^\circ\text{C}$ для любого из доступных значений гидростатического давления (до 1.5 ГПа) наблюдаются только преципитаты (включения фазы SiO_x). Для ТД обнаружено увеличение скорости их накопления на начальном этапе. Предельная концентрация и параметры ТД для случаев введения их при атмосферном и высоком давлении совпадают. Общий анализ причин наблюдаемых эффектов приводится в разделе 1.8.

1.2. Влияние гидростатического давления на введение термодоноров в имплантированном кремнии

В данном разделе приведены результаты исследования влияния гидростатического давления на формирование ТД в кремнии, имплантированном ионами водорода, кислорода, и ионами высоких энергий [73,74].

Имплантация относительно невысоких доз ионов средних (O^+ , H_2^+) и высоких (Bi^+) энергий в кристаллы Cz-Si при последующем отжиге в интервале температур 380 – 520°C приводит к ускоренному (по сравнению с имплантированным кремнием, отожженным при атмосферном давлении) введению донорных центров во всем объеме кристалла [75,76,77,78]. На рис.1.17 и 1.18 приведены распределения заряда носителей по глубине и их зависимость от времени отжига и величины давления при отжиге. Следует также обратить внимание на то, что концентрация ТД, вводимых после двойного воздействия (имплантация и давление), заметно превышает их суммарное количество в случае

раздельного воздействия тех же факторов. Видно, что за 2 часа при отжиге имплантированного кремния под давлением вводятся ТД в такой концентрации, которая в исходном кристалле при атмосферном давлении достигается за время отжига более сотни часов. Причем, уход водорода и кислорода из имплантированного слоя, как следует из рисунка 1.19, несколько уменьшается в зависимости от величины использованного давления. Интервал существования доноров не зависит от давления (380 – 520°C). Донорные центры при использованных временах термообработок вводятся практически равномерно по всей глубине кристалла. Зависимость концентрации ТД от давления проявляется при значениях более 10^{-2} ГПа, что согласуется с эффектами, наблюдаемыми под давлением в необлученном кремнии.

Отжиг при 450°C как при атмосферном, так и при гидростатическом давлении (1.2 ГПа) для имплантированных кристаллов Si, выращенного методом зонной плавки и содержащего более низкую концентрацию кислорода, не приводит к введению термодоноров во всем кристалле, как это происходит в Cz-Si.

В случае имплантации ионов гелия, а также больших доз Ag (выше порога аморфизации), и относительно больших доз ионов высоких энергий (N^+ , Kr^+) за область пробега ионов введения доноров не происходит. Но имеет место ускорение введения доноров в области от поверхности до R_p , причем распределение доноров отслеживает распределение вакансионных дефектов (рис 1.20) [79,80,81].

Зависимость концентрации ТД от количества смещений, а так же факт, что ускоренное формирование ТД имеет место только в некотором интервале доз (рис.1.21, 1.22), указывает на то, что в их ускоренном образовании принимают участие радиационные дефекты (возможно, опосредованное). Как уже обсуждалось, во всех случаях ускоренное формирование ТД может быть связано с присутствием точечных вакансионных дефектов либо свободных вакансий, введенных в кристалл имплантацией и/или в условиях высокого давления при отжиге. Это предположение имеет конкретные подтверждения. Прежде всего, оно подтверждается ускоренным формированием ТД в нарушенной области кремния, облученного ионами высоких энергий, где преобладают вакансии. С другой стороны, это предположение поддерживается фактом, что в кремнии, содержащим ростовые дефекты междоузельного типа, скорости введения ТД были существенно ниже, чем в кремнии, содержащем вакансионные ростовые дефекты.

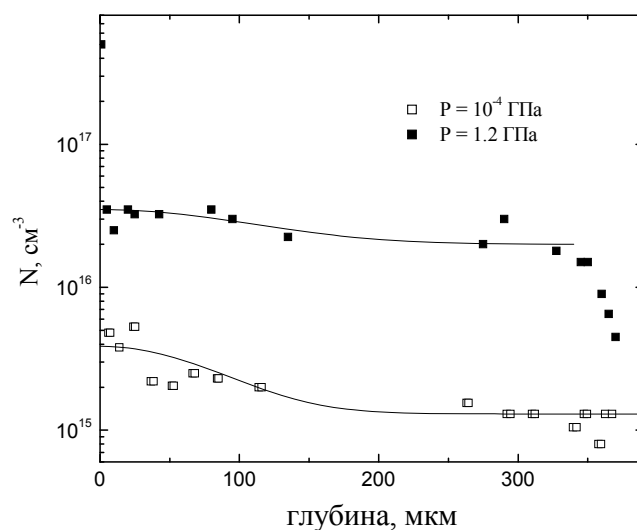


Рис. 1.17. Распределение концентрации электронов по глубине в кристаллах Cz-Si, имплантированных ионами H_2^+ ($4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и отожженных при 450°C , 2ч при атмосферном давлении 1.2 ГПа. Исходная концентрация электронов составляла $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

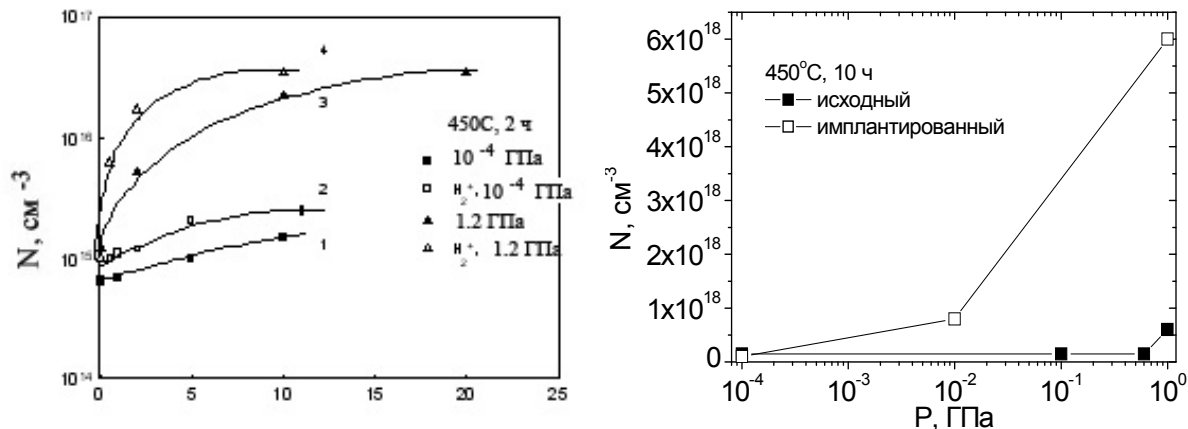


Рис. 1.18. Изменение концентраций электронов в кремнии, имплантированном водородом, в зависимости от длительности отжига при 450°C при различных давлениях и величины гидростатического давления. Исходная концентрация электронов составляла $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

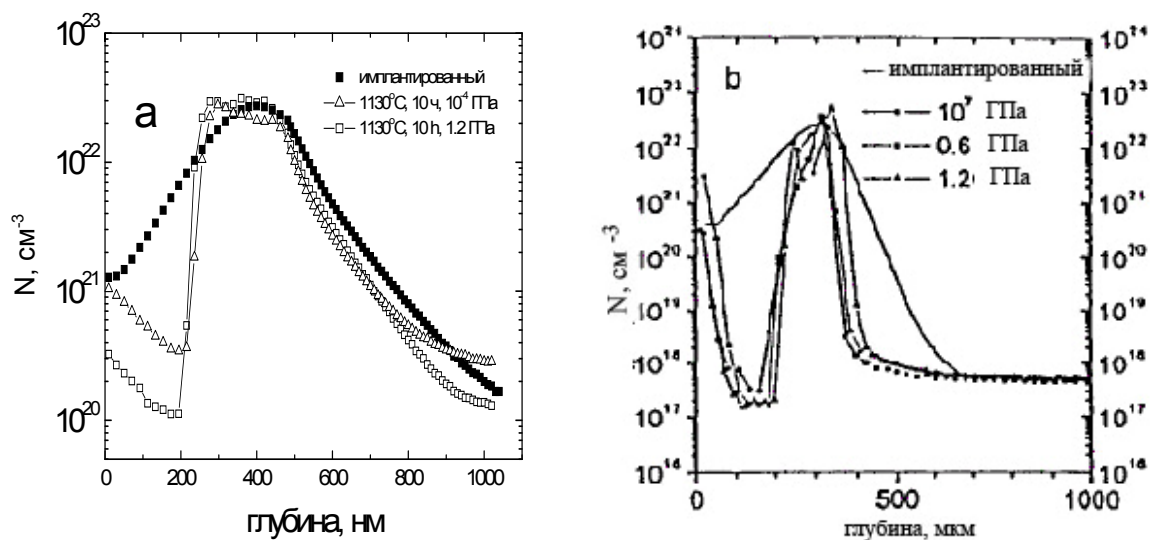


Рис. 1.19. Профили распределения кислорода в кремнии Fz-Si сразу после имплантации кислорода и после отжига при 1130°C (200 кэВ O^+ , $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) (а) и 450°C (170 кэВ O^+ , $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) (б) при различных давлениях.

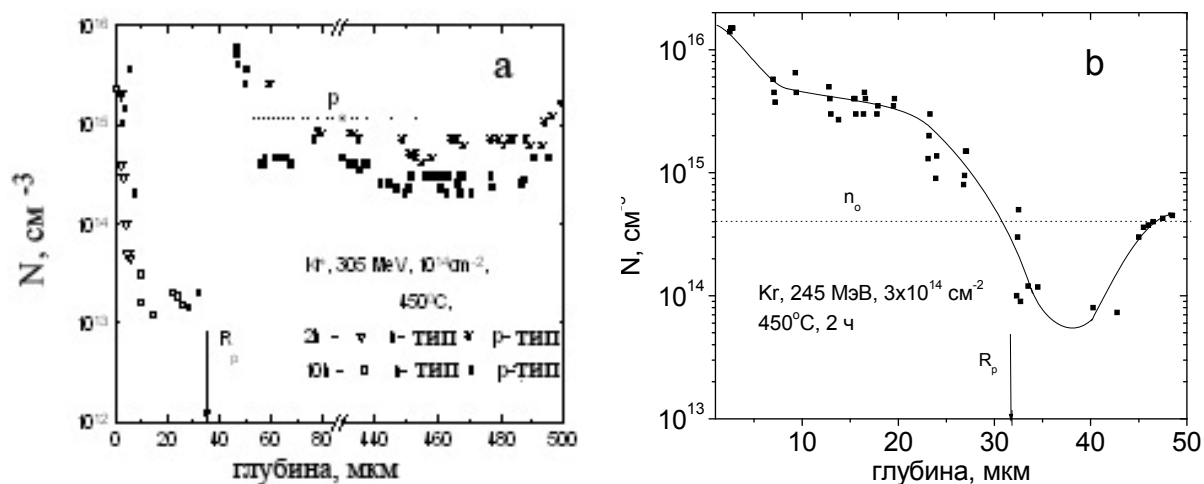


Рис. 1.20. Зависимость концентрации носителей заряда (электронов) в Cz-Si, имплантированном ионами Kr^+ и подвергнутом отжигу при 450°C в условиях атмосферного (а) и гидростатического давления 1.1 ГПа (б). p_0 и n_0 -концентрация электронов в исходном образце.

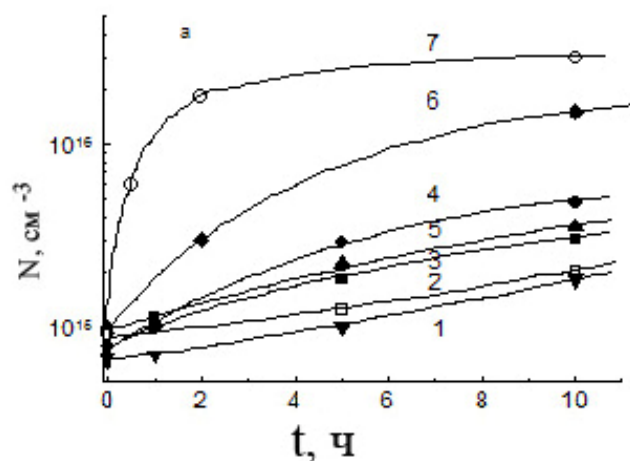


Рис. 1.21. Зависимости концентрации электронов от времени отжига (а) ($T=450^{\circ}\text{C}$) при атмосферном давлении и 1.2 ГПа, измеренные методом Холла, для кристаллов Cz-Si, имплантированных с различными дозами O^+ . Отжики при атмосферном давлении: 1 – контрольный (необлученный) образец, 2, 3, 4, 5- кремний, имплантированный дозам 10^{14} см^{-2} , 10^{15} см^{-2} , 10^{16} см^{-2} , 10^{17} см^{-2} , соответственно. Отжиг при давлении 1.2 ГПа: 6 - контрольный образец и 7 - O^+ , 1.10^{16} см^{-2} .

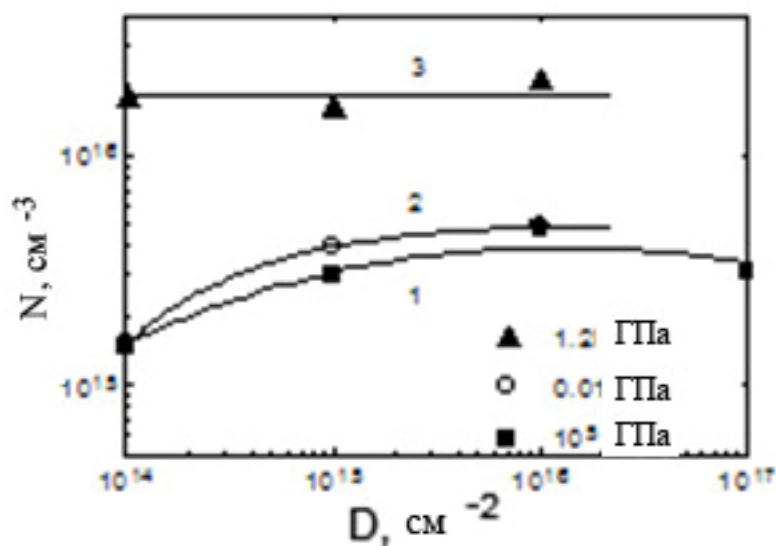


Рис. 1.22. Зависимость средней концентрации ТД от дозы имплантации O^+ после отжига (450°C , 10 ч) при давлении 10^{-4} ГПа (1) 0.01 ГПа (2) и 1.2 ГПа (3), и типичные распределения концентрации ТД по глубине.

Формирование ТД за областью радиационных нарушений – это более сложный эффект. Можно попытаться объяснять его диффузией вакансий (или междоузельных атомов) из нарушенного слоя при отжиге, предполагая, что дефекты, возникающие при отжиге радиационных нарушений, в том или ином виде способны диффундировать в кремнии на значительные расстояния (сотни микрон) не взаимодействуя с дефектами и примесями, присутствующими в кристалле. Коэффициенты диффузии, как вакансий, так и междоузельных атомов известные из литературы позволяют совершать им необходимые перемещения за времена, используемые в экспериментах. Происходит эта диффузия при относительно высокой температуре (380-520°С), когда большая часть дефектных комплексов является нестабильной. Именно это обстоятельство может быть причиной диффузии дефектов на большие расстояния и практически равномерного ускорения введения ТД в имплантированных кристаллах за областью R_p . Но прямых доказательств нет. Кроме того, в литературе часто обсуждаются такие эффекты, как возникновение упругих волн, либо деформационно - ускоренной диффузии дефектов из области нарушений [82]. Эффекты такого рода могут быть дополнительными факторами, приводящими к отсутствию профиля ускоренно формирующихся ТД.

1.3. Термоакцепторы в имплантированном кремнии

В настоящем разделе приводятся результаты исследования акцепторных центров с мелкими уровнями, формирующихся при отжиге кристаллов кремния, облученных ионами средних [83,84] и высоких энергий [85,86,87]. Использование различных видов облучения (различных, как по количеству смещений, так и по их плотности и пространственному распределению) позволило выявить взаимосвязь между дефектами акцепторного и донорного типа, формирующимися в имплантированном кремнии. Режимы имплантации и параметры образцов, использованных для данных исследований, даны в таблице 1.1.

Распределения электронов в кремнии, облученном ионами водорода, измеренные при температурах 300 и 80 К (рис.1.23) практически совпадают. Сразу после имплантации в образце наблюдается введение одного типа дефектов – мелких водородных доноров. После отжига при 450°С (рис.1.24) ситуация меняется: измерения, проводимые при комнатной температуре и несколько более низкой дают п-тип проводимости и компенсированную приповерхностную область, тогда как при измерениях при температуре жидкого азота наблюдается уже р-тип проводимости с максимумом у поверхности. Такая смена типа проводимости связана с вымораживанием уровня термодонора, что позволяет наблюдать

введение акцепторов с мелкими уровнями.

Аналогичные результаты были получены и для случая имплантации ионов кислорода. На рис.1.25 приведены зависимости концентрации носителей в приповерхностной области в кремнии сразу после имплантации и после отжига при температуре 450 и 650°C. Введение мелких акцепторов наблюдается для обеих температур отжига. Если использовать исходный кремний с низким содержанием кислорода (рис.1.26), когда не вводятся ТД, акцепторные центры доминируют после отжига при любой из использованных доз ионов. Но концентрация акцепторов в Si-Fz существенно более низкая, да и зависимость от дозы ионов более слабая. Аналогичное формирование дополнительных акцепторных центров имеет место и при имплантации ионов высоких энергий после соответствующих отжигов. На рис.1.28, 1.29 представлены распределения по глубине концентрации носителей в кристаллах, облучённых ионами 305 МэВ Kr и 16 МэВ N, и отожженных при температурах 450 и 570°C, соответственно. После 450°C отжига имеет место преимущественное формирование ТД в области от поверхности до 15-30 мкм для криптона и ~ 10 мкм для ионов азота. В окрестности R_p кристалл компенсирован, по-видимому, одновременным введением доноров и акцепторов. За R_p наблюдается введение акцепторов. Повышение температуры отжига до 570°C, когда ТД уже не вводятся, приводит к появлению максимума в распределении термоакцепторов в области R_p . Распределение термоакцепторов по глубине явно свидетельствует о важной роли крупных вакансионных дефектов в их формировании.

Рассмотрим кинетику введения термодоноров и термоакцепторов в кремнии, имплантированном ионами Bi. Отжиг при температуре 450°C длительностью до 5 ч Cz-Si p-типа проводимости, имплантированного ионами Bi, приводит к восстановлению p-типа проводимости в области до R_p . В распределении концентрации дырок по глубине можно выделить пик в окрестности 10 мкм (см. рис.1.29) и в окрестности R_p при длительности отжига 5 часов. Увеличение времени отжига до 7 ч и выше привело к инверсии типа проводимости на p-тип во всем объеме кристалла – как в области до R_p , так и за ней. Причем форма распределения электронов в области до R_p , существенно не изменилась по сравнению с распределением дырок, наблюдаются те же максимумы в распределении свободных носителей. Таким образом, за относительно небольшими изменениями в распределении концентрации дырок при отжиге до 5 ч, следует резкое изменение типа проводимости при 7 часовом отжиге и сохранение формы распределения доноров при дальнейшем увеличении времени отжига.

Таблица. 1.1 Параметры облучения, проективные пробеги ионов и концентрации легирующей примеси исходных кристаллов.

Ион	Уровень легирования, см^{-3}	Тип проводимости	Энергия, иона, кэВ, МэВ	Флюенс, F см^{-2}	R_p , мкм
Ионы средних энергий					
H_2^+	1×10^{15}	п	130	4×10^{16}	0.6
O^+	$3 \times 10^{13} - 10^{15}$	п	200	$10^{14} - 10^{17}$	0.4
Ионы высоких энергий					
Bi	1×10^{15}	р	710	7×10^{12}	43,5
Kr	1×10^{15}	р	305	1×10^{14}	37
Kr	1×10^{15}	р	246	3×10^{14}	32
N	8×10^{14}	р	16	2×10^{15}	11

Таблица 1.2. Нарушения, создаваемые в кремнии при облучении ионами.

E_I - максимальные ионизационные потери в расчете на один ион, N_V - количество вакансий в максимуме упругих потерь в расчете на один ион, N_VF – расчетная концентрация вакансий в максимуме упругих потерь при использованном флюенсе ионов, N_{VI} - интегральное по пробегу количество вакансий, созданных при использованном флюенсе ионов.

Ион	E_I , кэВ/нм	N_V , нм $^{-1}$	N_VF , см $^{-3}$	N_{VI} , см $^{-2}$
Bi	25.2	18.6	1.2×10^{21}	$0,72 \times 10^{18}$
Kr(305 МэВ)	11.4	7.4	7.4×10^{21}	$2,63 \times 10^{18}$
N	1.4	1	2×10^{22}	$2,48 \times 10^{18}$

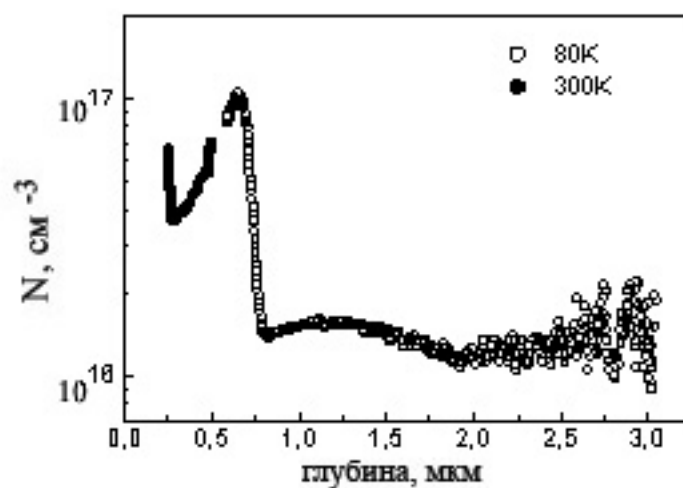


Рис. 1.23 Распределения электронов в кремнии, облученном ионами водорода, измеренные при температурах 300 и 80 К

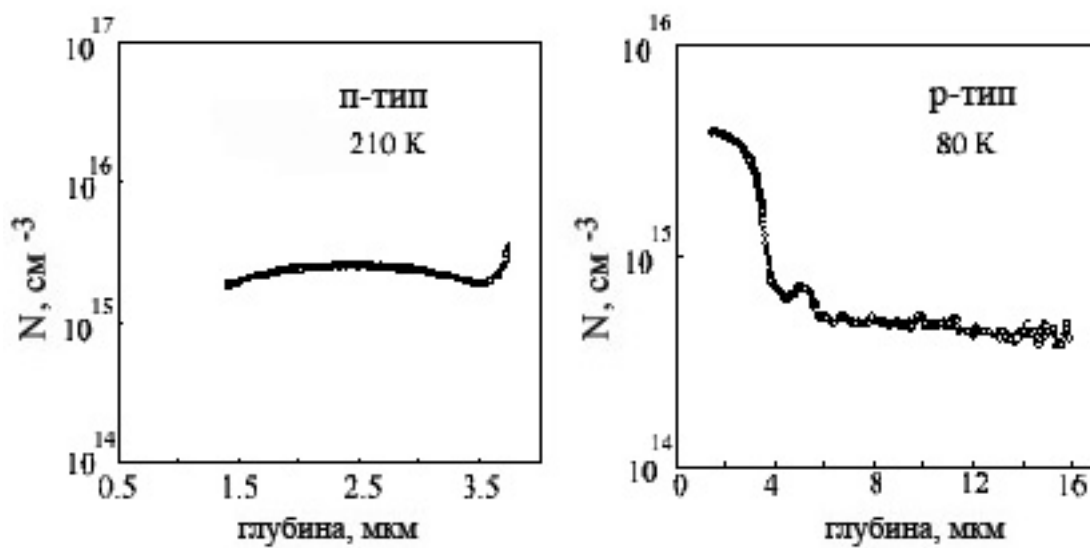


Рис. 1.24 Распределения электронов и дырок, измеренные при температурах 300 и 80 К в кремнии, облученном ионами водорода и отожженном при температуре 450°C.

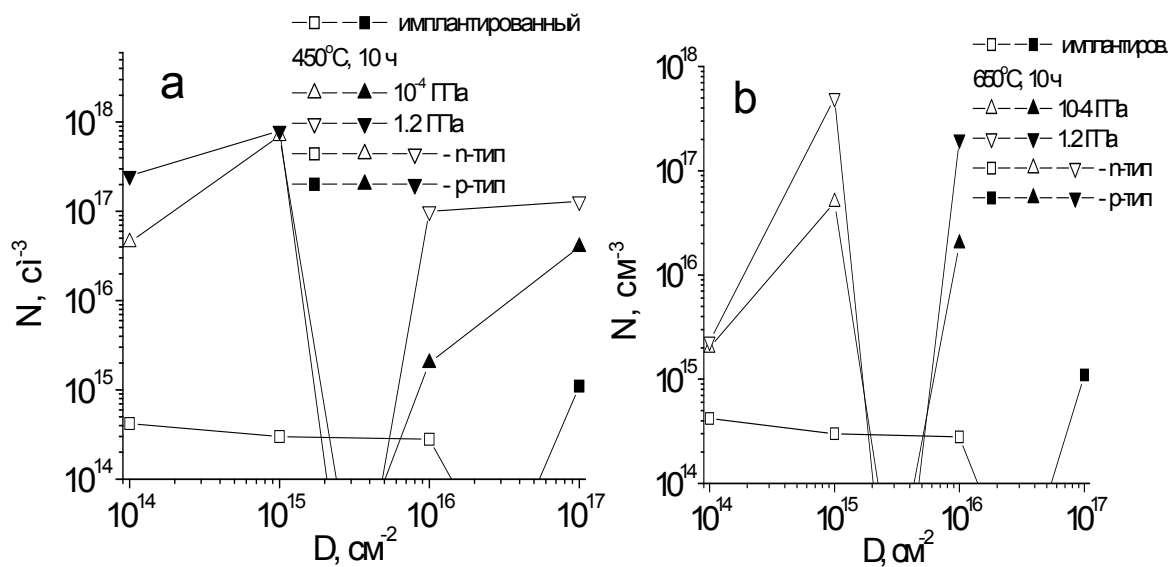


Рис. 1.25 Зависимость концентрации носителей в приповерхностной области от дозы имплантированного кислорода в Si-Cz (п-тип, $p=1.2 \times 10^{15}$ см⁻³) сразу после имплантации и после отжига при температуре 450 и 650°C при разных давлениях.

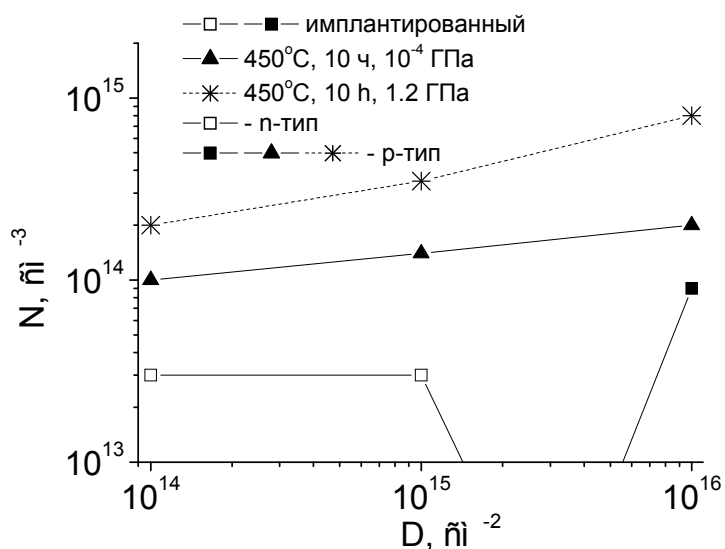


Рис. 1.26 Зависимость концентрации носителей в приповерхностной области от дозы имплантированного кислорода в Fz-S п-типа, ($p=3 \times 10^{13}$ см⁻³) сразу после имплантации и после отжига при температуре 450 и при разных давлениях.

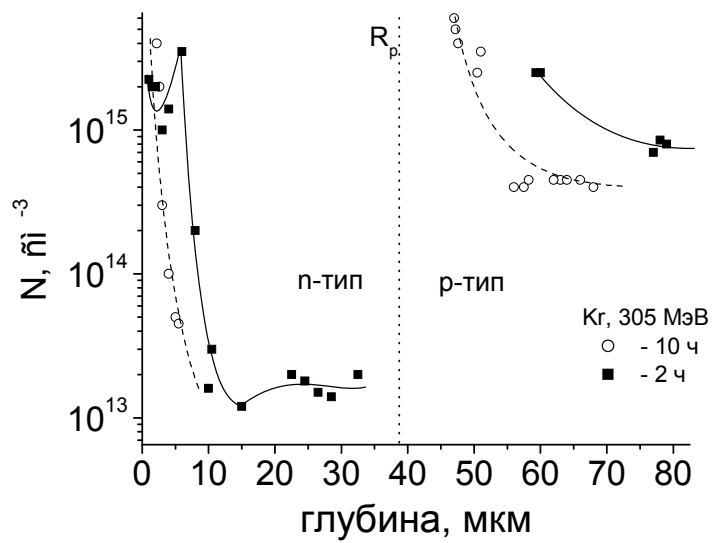


Рис. 1.27 Распределение по глубине концентрации носителей заряда в кристалле Cz-Si, имплантированном ионами Kr, 305 МэВ, дозой $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и отожженном при температуре 450°C .

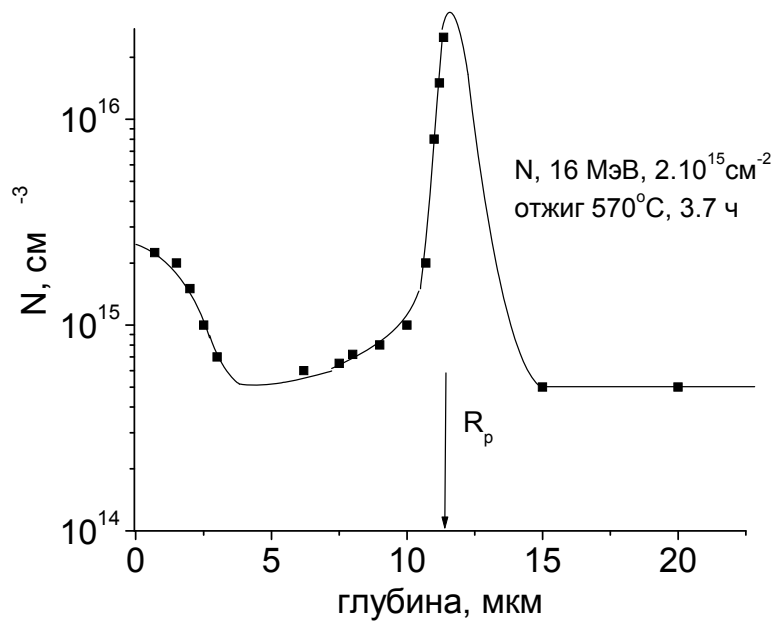


Рис. 1.28 Распределение по глубине концентрации носителей заряда (дырок) в кристалле Cz-Si, имплантированном ионами 16 МэВ N^+ дозой $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и отожженном при температуре 570°C .

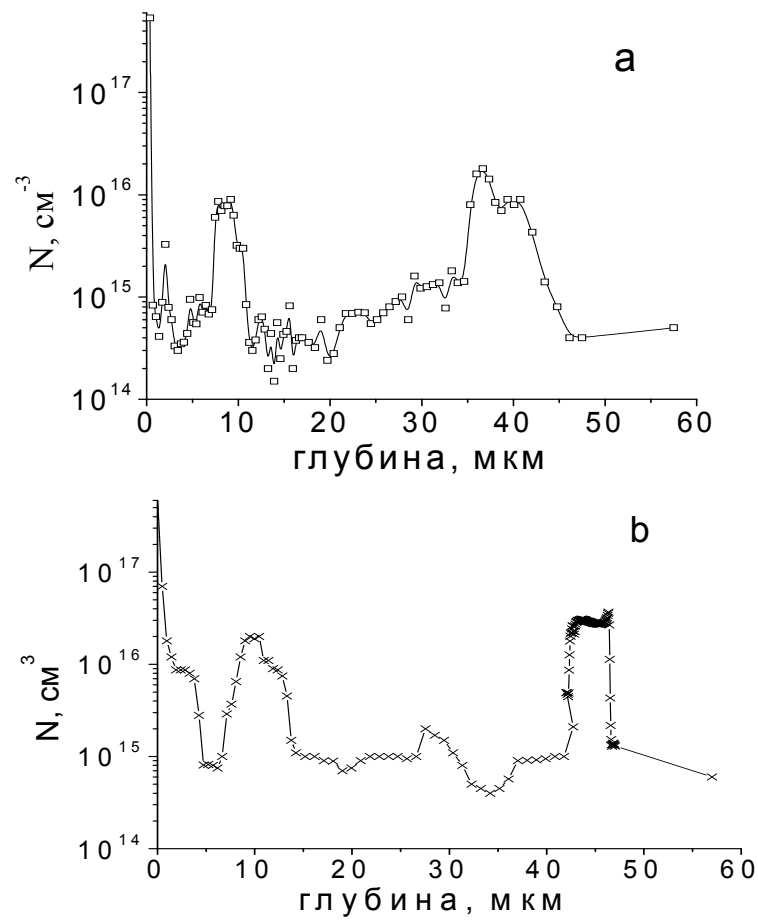


Рис. 1.29. Распределение концентрации дырок (а) и электронов (b) по глубине при различных временах отжига при 450°C в Cz-Si, облученном ионами Bi^{+} с энергиями 710 МэВ дозой $7 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$. Время отжига, ч: а – 5, b – 7.

Из всех использованных ионов высоких энергий преобладание термоакцепторов на начальной стадии отжига наблюдается только в случае имплантации ионов Bi, самого тяжелого иона с самой большой энергией. В таблице 1.2 представлены результаты расчетов максимальных ионизационных потерь, E_1 , для каждого из использованных ионов и количество вакансий, N_v , в максимуме упругих потерь по программе SRIM. Ион висмута создавал в кремнии максимальные ионизацию и нарушения. Соответственно, он должен вводить существенно более крупные вакансионные кластеры вдоль траектории пробега ионов и, особенно, в максимуме упругих потерь. В то же время, из-за существенно более низкой дозы облучения интегральное количество нарушений (см. табл.1.2) при облучении висмутом примерно на порядок ниже, чем в случае Kr или N. Формирование существенно более крупных вакансионных кластеров при облучении ионами Bi объясняет факт, что только в этом случае, уже при небольших дозах облучения происходит формирование термоакцепторов. Пик концентрации акцепторов на глубине около 10 мкм (рис.1.29) соответствует области эффективного геттерирования различных примесей (эффект $1/2R_p$), на вакансионных дефектах [88,89]. Максимум в районе R_p , также совпадает с максимумом крупных вакансионных нарушений в кремнии, и, в то же время, это область, на которую эффективно геттерируются различные примеси и, в частности, кислород. Это означает, что роль вакансий в формировании термоакцепторов может быть опосредованной. Например, вакансии просто играют роль центров зарождения каких-либо комплексов (кластеров) из примеси, геттерируемой на радиационных нарушениях.

Резкий переход от p-типа проводимости для образцов, отожженных 5 ч, к n-типу проводимости в образце, отожженном 7 ч, по-видимому, может быть объяснен в предположении, что добавление какого-либо дефекта (или примесного атома, например, кислорода) к термоакцептору привело к замене его акцепторных свойств на донорные. Основанием для этого служит не только резкие изменения в проводимости при относительно небольшом увеличении времени отжига, но и совпадение пространственного распределения дырок и электронов. Кроме того, появление пика в распределении электронов в области R_p может быть частично связана с активацией примеси Bi, являющейся в кремнии донором.

Другим, альтернативным объяснением совпадения пространственного распределения доноров и акцепторов может быть реализация следующей схемы. Как уже упоминалось, термоакцепторы являются сложными комплексами вакансий с фоновыми примесями. То есть крупные вакансионные кластеры, вводимые висмутом и активированные примесями или дефектами, создавали термоакцепторы. В процессе термообработки происходит распад крупных вакансионных кластеров на более мелкие, причем, из-за относительно низкой

температуры отжига (450°C), для этого, по-видимому, потребовалось несколько часов. После развала вакансионных кластеров и появления в кристалле точечных вакансионных дефектов, последние проявили себя в качестве катализатора для формирования кислородных термодоноров.

При использовании ионной имплантации частиц с меньшей энергией и массой (N и Kr), когда достаточно крупные вакансионные кластеры не формируются, акцепторные центры не являются преобладающими после отжига при температуре 450°C . Кинетика отжига более мелких радиационных дефектов другая и, в результате, при облучении Kr или N вблизи поверхности преобладает формирование термодоноров уже после 2 часового отжига.

Температурный интервал существования термоакцепторов в значительной мере зависит от вида и параметров облучения, и, соответственно, от того, какие комплексы радиационных дефектов будут формироваться при отжиге. В случае облучения электронами, когда крупные дефектные нарушения не вводятся в кремний, интервал существования термоакцепторов составляет $400 - 600^{\circ}\text{C}$. В случае облучения нейтронами, когда вводятся разупорядоченные области, он составляет $400 - 800^{\circ}\text{C}$. Формирование термоакцепторов в облученном кремнии с низким содержанием кислорода, позволяет утверждать, что данный центр не является кислородосодержащим. Как будет показано в главе 4, в тонких слоях кремния структур КНИ, созданных имплантацией высоких доз кислорода или азота, термоакцепторы имеют более высокую температурную стабильность – до 1200°C . Изменение в широких пределах температурного интервала существования термоакцепторов обусловлено, скорее всего, тем, что состав дефекта варьируется в зависимости от конкретного примесно-дефектного состава кристалла.

На рис. 1.25 и 1.26 представлены данные о влиянии отжига под давлением на введение термоакцепторов в кремнии, имплантированном ионами средних энергий. Видно, что использование давления при отжиге приводит к росту концентрации термоакцепторов. Аналогичный эффект наблюдался и в случае имплантации ионов высоких энергий, когда за областью пробега ионов наблюдалось преобладание акцепторов (см. рис.1.20б).

Таким образом, показано, что в имплантированном кремнии после отжига при температурах $\sim 450^{\circ}\text{C}$ наблюдается одновременное введение термодоноров и термоакцепторов. Увеличение дозы имплантации приводит к преимущественному введению термоакцепторов. Максимумы в распределении термоакцепторов соответствуют областям, обогащенным вакансионными дефектами. Использование давления при отжиге приводит к росту концентраций термоакцепторов. Предполагается, что термоакцепторы представляют

собой относительно крупные комплексы вакансионных дефектов, активированных примесным атомом или дефектом с варьируемым составом.

1.4. Влияние гидростатического давления на коэффициент диффузии кислорода в кремнии

Как отмечалось выше, под действием высокотемпературных обработок в Cz-Si формируются КП в виде включений фазы SiO_x , причем с увеличением температуры размеры КП возрастают, а их концентрация падает, т.е. для каждой температуры характерен свой набор КП. Следовательно, если образцы кремния подвергнуть двухстадийной обработке - на первой стадии при температуре T_1 сформировать преципитаты, характерные для данной температуры, а на второй стадии прогреть образцы до температур T_2 , больших T_1 , то следует ожидать, что ранее сформированные КП начнут растворяться. Очевидно, процесс растворения преципитатов сопровождается выходом атомов кислорода из преципитата, что приводит к появлению локальных областей вокруг КП с повышенной концентрацией междоузельных атомов кислорода. Причем, если времени прогрева на второй стадии достаточно для установления квазиравновесия на границе преципитат / матрица, то концентрация междоузельного кислорода вблизи этой границы будет примерно равна пределу его растворимости при данной температуре, а распределение кислорода, вокруг преципитата будет описываться функцией Гаусса $N_o(x) = O \exp(-x^2/2R_o^2)$, где O - максимальная концентрация, $R_o = (Dt)^{1/2}$ - характерный размер в распределении кислорода в окрестности преципитата, D - коэффициент диффузии, t - время отжига образца на второй стадии.

Механизмы диффузии кислорода в кремнии широко обсуждаются в литературе (например, [47,48]), и наиболее вероятным механизмом считается диффузия по междоузельным положениям в виде молекулы O_2 в одних случаях и в виде подвижных комплексов Si-O (Si-O_2) в других. Такие предположения позволяют непротиворечиво описывать кинетику формирования преципитатов и термодоноров [90]. Энергия активации диффузии кислорода $E_a = 2.53 \text{ эВ}$ определяется в первую очередь взаимодействием диффундирующих атомов кислорода с решеткой кремния. По данным [27,91] в случае диффузии кислорода в виде Si-O (Si-O_2) энергия активации уменьшается до 1.7 эВ [27], так как связь Si-O является более сильной по сравнению со связью O-O . Известен также факт влияния водорода на диффузию кислорода: предварительная обработка в водородной плазме кристаллов кремния приводит к коэффициенту диффузии $D = 3.2 \times 10^{-2} \exp(-1.96/kT) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [92] (k - постоянная Больцмана, T - температура отжига) и $D = 2 \times 10^{-6} \exp(-1.68/kT) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [27]

вместо $D = 0.13 \exp(-2.53/kT) \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ для обычной диффузии кислорода, т.е. наблюдается одновременное уменьшение E_a и D_0 . Такое влияние водорода, скорее всего, также связано с образованием связей О-Н, что ослабляет взаимодействие кислорода с окружающей кремниевой решеткой. В работе [93] для объяснения собственных экспериментальных фактов также используется предположение о формировании подвижных цепочек с замкнутыми кислородными связями Si_xO_y ($x \geq 2, y \geq 4$), определяющих процесс диффузии кислорода в полях упругих механических напряжений, создаваемых в процессе ионной имплантации. Причем диффузия таких цепочек может происходить в строго определенных направлениях.

В данном разделе приводятся результаты исследования процесса растворения предварительно сформированных кислородных преципитатов и механизмов диффузии атомов кислорода, определяющих этот процесс при высоких температурах в условиях гидростатического давления [94,95]. Образцы проходили две стадии обработки. На первой стадии часть образцов отжигалась при температуре 920 К, остальные при 1000 К в течении 96ч. Во время этой обработки были сформированы КП. Вторая стадия обработки образцов представляла собой высокотемпературные отжиги при $T = 1220 - 1550 \text{ К}$), проводимые в условиях высокого гидростатического давления (до 1.3 ГПа). Далее кристаллы облучались электронами с целью введения А-центров. Полагая, концентрацию А-центров пропорциональной концентрации кислорода можно считать, что приводимые в работе параметры скоплений А-центров качественно описывают и распределение кислорода в окрестностях КП. Объемная концентрация кислородных преципитатов определялась методом просвечивающей электронной микроскопии.

Концентрация А-центров в исходном (т.е. без каких-либо обработок) материале составляла $2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а отсутствие температурной зависимости концентрации указывало, как и следовало ожидать, на однородность распределения кислорода в материале. В кристаллах, прошедших только одну стадию обработки, распределение А-центров также оказалось равномерным. В кристаллах, прошедших обе стадии обработок, А-центры вводились неоднородно. Из температурных зависимостей концентрации А-центров были рассчитаны параметры скоплений N_t и R (приложение 1). Полученные зависимости N_t и R от температуры и давления, использованных на второй стадии отжига, приведены на рис.1.30 и рис.1.31. Параметр N_t нормирован на концентрацию А-центров в исходном материале $2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и значения $N_t > 1$ означают, что А-центры образуют скопления и количество кислорода в скоплениях пропорционально величине N_t . Уменьшение N_t с ростом температуры (рис.1.30а) до 1 соответствует полному распаду преципитатов при температурах 1650 К.

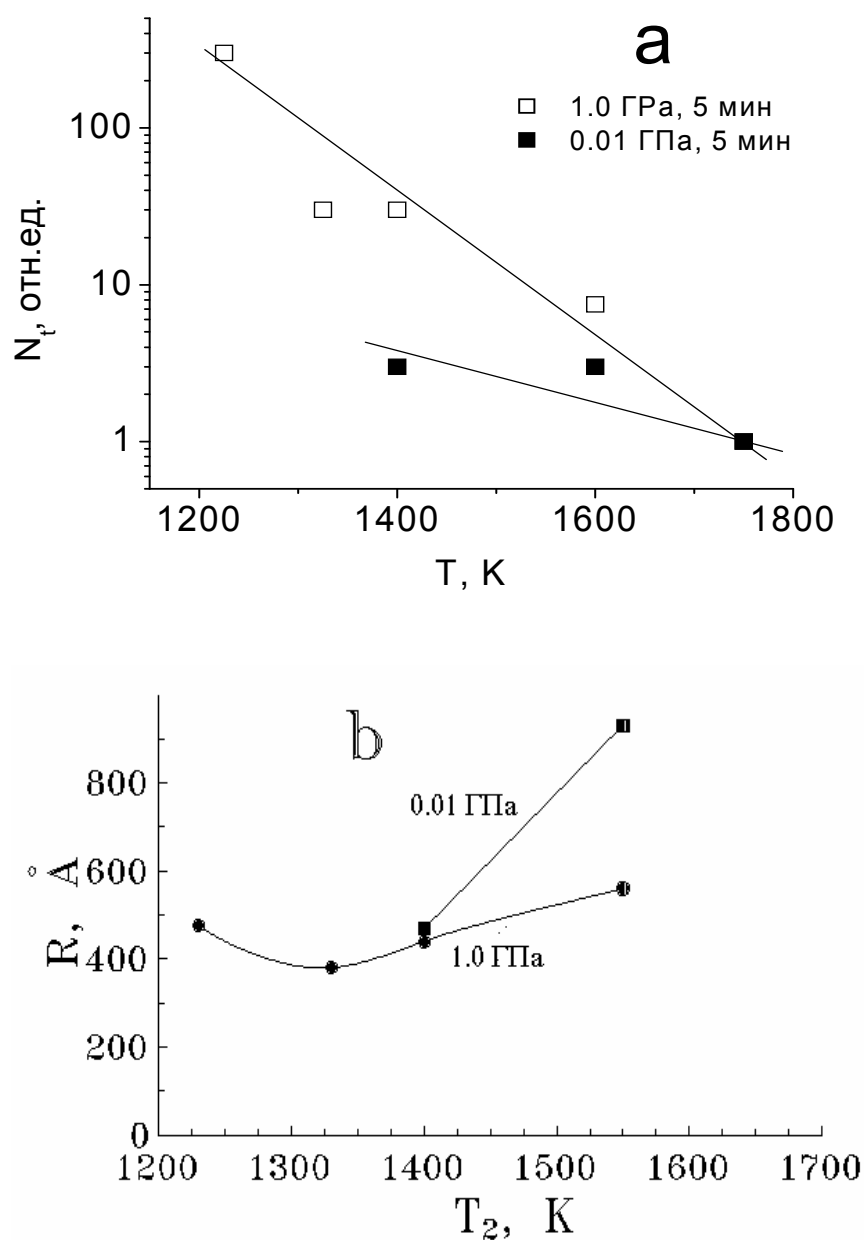


Рис. 1.30 (а) Изменение полной концентрации А-центров в скоплениях N_t и (б) характерного размера скоплений R в зависимости от температуры второй стадии термообработки T_2 для величин давления P , ГПа: 1 – 1, 2 – 10^{-2} . Температура первой стадии отжига данных образцов составляла 1000К, время отжига 96 ч. Параметр N_t нормирован на концентрацию А-центров в исходном материале $2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и значения $N_t > 1$ означают, что А-центры образуют скопления.

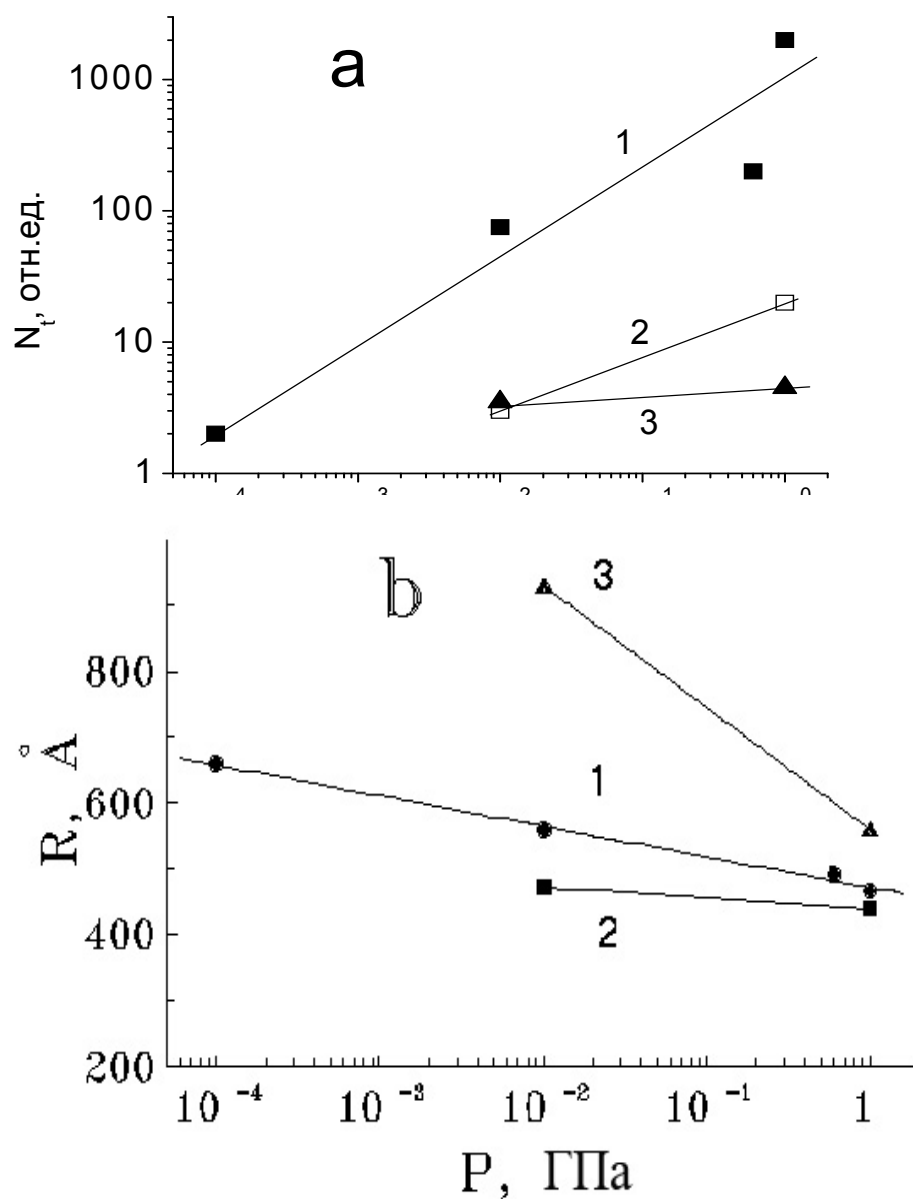


Рис. 1.31 (а) Изменения полной концентрации А-центров в скоплениях N_t и (б) характерного размера скоплений R в зависимости от величины давления на второй стадии термообработки при температуре отжига 1400 (1,2) и 1550К (3) и времени отжига 5 (2,3) и 300 мин (1). Температура на первой стадии отжига 900 (1) и 1000К (2,3). Параметр N_t нормирован на концентрацию А-центров в исходном материале $2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ /

Характерный размер R в распределении А-центров начинает расти при температурах выше 1300 К (рис.1.30b). Увеличение R говорит о эффективности процессов ухода кислорода из преципитатов. Данные рис.1.31 означают, что рост давления препятствует уходу кислорода из преципитата. Характерный размер обогащенной кислородом области вокруг КП, полученный по распределению А-центров не превышал 900 А, тогда как среднее расстояние между преципитатами было ~ 1 мкм, следовательно, кислородные «облака» вокруг растворяющегося КП не перекрываются.

Из физического смысла, заложенного в параметр R , следует, что R пропорционален длине диффузии кислородных атомов во время термообработок: $R \sim (D_i t)^{1/2}$, где коэффициент диффузии $D_i = D_0 \exp(-E_a/kT)$. Следовательно, по зависимостям $\ln R$ от $(1/T)$ для разных давлений (рис.1.32) можно оценить энергию активации диффузии. На рис.1.33 приведена зависимость энергии активации от величины гидростатического давления. Видно, что увеличение давления приводит к уменьшению энергии активации диффузии атомов кислорода от величины 2.53 эВ для междоузельного кислорода до 0.62 эВ при 1.0 ГПа. При этом величина D_0 уменьшается в 6×10^3 раз при увеличении давления от 10^{-2} до 1.0 ГПа. В результате коэффициент диффузии кислорода уменьшается примерно в 2 раза для $T = 1550$ К при переходе от 10^{-2} к 1.0 ГПа. Существенное уменьшение D_0 множителя и энергии активации диффузии с ростом давления свидетельствует, скорее всего, о диффузии атома кислорода в составе многочастичного комплекса.

Рассмотрим, как такое изменение коэффициента диффузии кислорода в условиях высокого давления и высоких температур будет выглядеть при более низких температурах в предположении неизменности механизма диффузии. На рис.1.34 приведена температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода при атмосферном давлении $D = 0.13 \exp(-2.53/kT)$ см²с⁻¹. Уменьшение энергии активации диффузии в условиях высокого давления до величины 0.62 эВ было заложено для оценки температурной зависимости коэффициента диффузии кислорода при давлении 1.0 ГПа. Величина D_0 варьировалась в пределах 10^{-6} – 10^{-10} см²с⁻¹. В результате получено, что при температурах $\sim 400 - 500^\circ\text{C}$ и давлении 1 ГПа, когда наблюдается ускоренное формирование термодоноров, коэффициент диффузии кислорода может быть существенно выше, чем при атмосферном давлении.

Таким образом, исследование кинетики распада КП в зависимости от давления показало, что энергия активации диффузии E_a , так же как и предэкспоненциальный множитель D_0 , уменьшается с ростом гидростатического давления, приводя в результате к уменьшению коэффициента диффузии при температуре 1350 - 1550 К ($1070 - 1270^\circ\text{C}$).

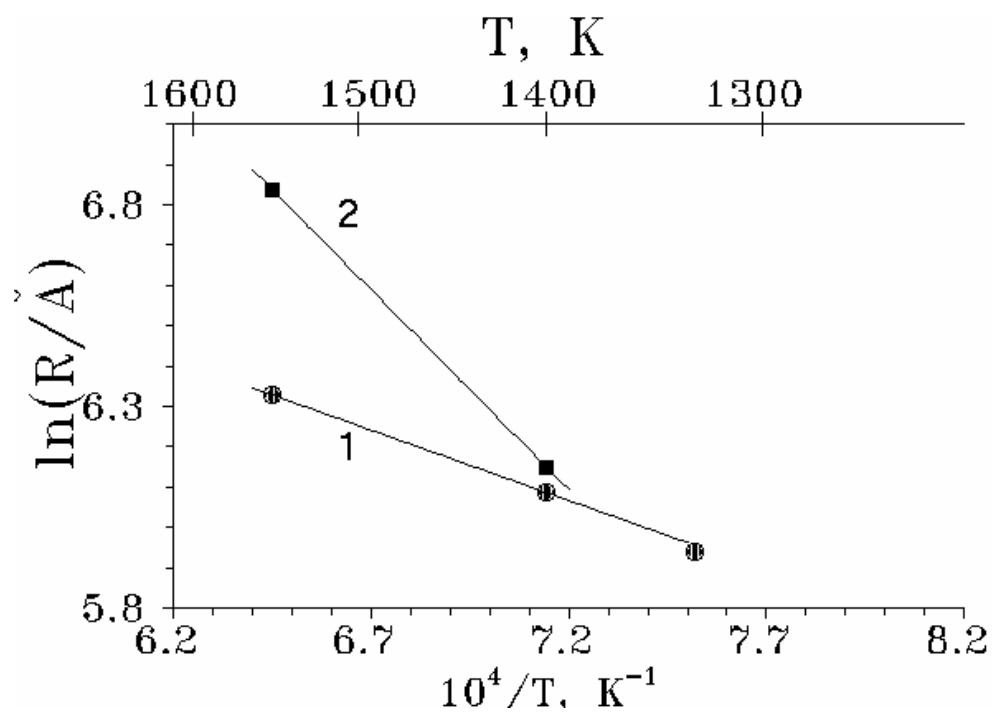


Рис. 1.32. Температурная зависимость R для внешнего гидростатического давления P , ГПа: 1 – 1, 2 – 10^{-2} .

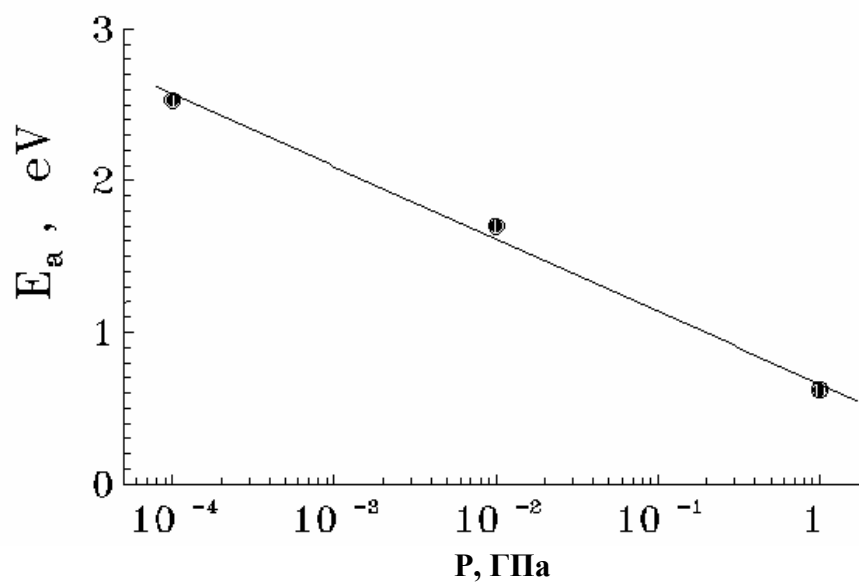


Рис. 1.33. Изменение энергии активации диффузии E_a в зависимости от величины внешнего гидростатического давления P .

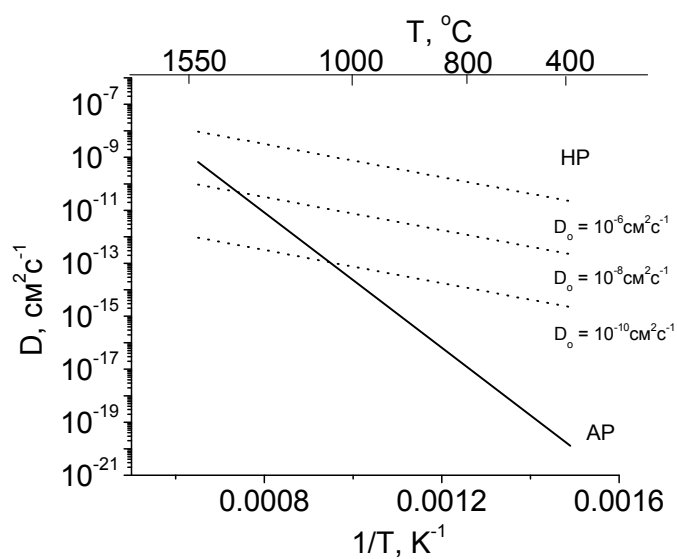


Рис. 1.34. Температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода при атмосферном давлении ($D = 0.13 \exp(-2.53/kT) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) и при давлении 1.0 ГПа ($D = 10^{-8} - 10^{-10} \exp(-0.62/kT) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$)

	10^{-4} ГПа	10^{-2} ГПа	1.2 ГПа
1130°C, 2ч $6.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$			
1130°C, 5ч $8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$			

Рис. 1.35. Изображение поверхности после селективного травления образцов с разной концентрацией кислорода, отожженных при 1130°C в течение 2-5 ч. Концентрация кислорода в образцах приведена на рисунке

Показано, что при относительно низких температурах (400 – 500°C) коэффициент диффузии кислорода в условиях давления должен быть выше, чем при атмосферном давлении, в предположении неизменности механизма диффузии при высокой и низкой температурах.

1.5. Эффекты геттерирования на границе Si/SiO₂ при термообработках кремния с кислородными преципитатами под давлением [96,97]

Напряжение σ на границе кислородного преципитата, когда преципитаты формируются в процессе отжига при повышенном давлении газа можно оценить из выражения [98]

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{K_d}{3K_d + 4G_{Si}} \left[P \left(\frac{1}{K_{Si}} - \frac{1}{K_d} \right) + \Delta T (\beta_d - \beta_{Si}) \right], \quad 1.1$$

где K_{Si} и K_d – модули упругости кремния и диэлектрика (SiO₂), β_{Si} и β_d – коэффициенты термического расширения, G – модуль сдвига, P – величина давления, ΔT – изменение температуры. $K_{Si} = 94.4$ ГПа, $K_{SiO_2} = 40.7$ ГПа, $G_{Si} = 79.9$ ГПа, $\beta_{Si} = 1.6 \times 10^{-6}$ K⁻¹, $\beta_{SiO_2} = 1.3 \times 10^{-5}$ K⁻¹. Оценки показывают, что использование давления при термообработках благодаря более высокой сжимаемости КП по сравнению с кремниевой матрицей, должно приводить к смене знака напряжений на границе КП / матрица и возникновению притягивающего упругого потенциала. В результате при термообработках под давлением кремния, содержащего кислородные преципитаты должны происходить процессы геттерирования примесей и междоузельных дефектов на КП, тогда при атмосферном давлении КП геттерировали в себя вакансии [99], а примеси собирались в растянутой кремниевой матрице вокруг КП. Когда давление снимается, и температура снижается, на границе возникают упругие напряжения, величина которых в случае эффективного геттерирования должна быть выше напряжений на границе преципитатов, сформированных при атмосферном давлении. В данном разделе приводятся результаты исследования размеров и напряжений на границе преципитат / матрица в зависимости от величины гидростатического давления, использованного во время термообработок кремния.

Изображение поверхности образцов, отожженных при 1130°C в течение разного времени, представлены на рис.1.35. КП проявляются при травлении виде бугорков. Видно, что переход от атмосферного давления к 10⁻² ГПа приводит к увеличению размера бугорков травления, тогда как при давлении 1.0 ГПа резко возрастает концентрация бугорков при уменьшении их размеров. Плотность КП в зависимости от величины давления представлена на рис.1.36, а количество кислорода ушедшего в преципитаты приведено в таблице 1.3.

Размер бугорков, выявленных травлением, зависит от (1) размера КП, (2) величины напряжения на границе КП/матрица. Как видно из таблицы и рисунков, переход от атмосферного давления к давлению 10^{-2} ГПа сопровождается резким возрастанием размера бугорков что, скорее всего, связано с увеличением напряжений на границе КП, так как плотность КП в этом интервале давлений практически не меняется. Из плотности бугорков по данным рис.1.35 можно оценить количество атомов кислорода ($C_{\text{КП}}$) в среднем преципитате. Для давления 10^{-4} ГПа $C_{\text{КП}} = 2 \times 10^{12}$, а для 1.0 ГПа $C_{\text{КП}} = 1 \times 10^{11}$. Как видно из рис.1.35, несмотря на более низкое значение $C_{\text{КП}}$ для давления 1.0 ГПа, размеры бугорков практически такие же, как и в случае отжига при атмосферном давлении.

Таким образом, формирование КП при высоком давлении сопровождается возникновением более высоких (по сравнению с КП созданных при атмосферном давлении) напряжений на границе преципитата благодаря возрастанию геттерирующей способности КП. Концентрация кислорода ушедшего в КП практически не зависит от величины давления при термообработках.

1.6. Структурные дефекты кремния, формируемые в условиях гидростатического давления, выявленные с использованием эффектов декорирования [100,101]

Использование высокого давления при термообработках, как показано выше, значительно меняет концентрацию и размер кислородных преципитатов, дислокационных петель в окрестностях преципитата и кинетику формирования более мелких кислородосодержащих образований – термодоноров. При объяснении такого влияния обычно привлекают два возможных механизма – увеличение коэффициента диффузии кислорода и стимулированное давлением введение центров зарождения за счет изменения концентрации вакансий. В тоже время, как следует из теоретических работ [90,91] изменение равновесной концентрации вакансий при давлении 1.0 ГПа и температуре 1000°C составляет всего 2-3%, что слишком мало для реального влияния на протекание различных процессов в кремнии. С целью исследования изменений, происходящих в кристалле на уровне относительно мелких дефектов, мы использовали дополнительное облучение большими дозами быстрых нейтронов с последующим дополнительным отжигом. Такая обработка кристаллов, уже отожженных при различных давлениях, может выявить дополнительные более мелкие дефекты за счет декорирования их радиационными дефектами. Образцы сначала были отожжены при различных температурах и давлениях. Используемые режимы термообработок приведены в таблице 2.2.

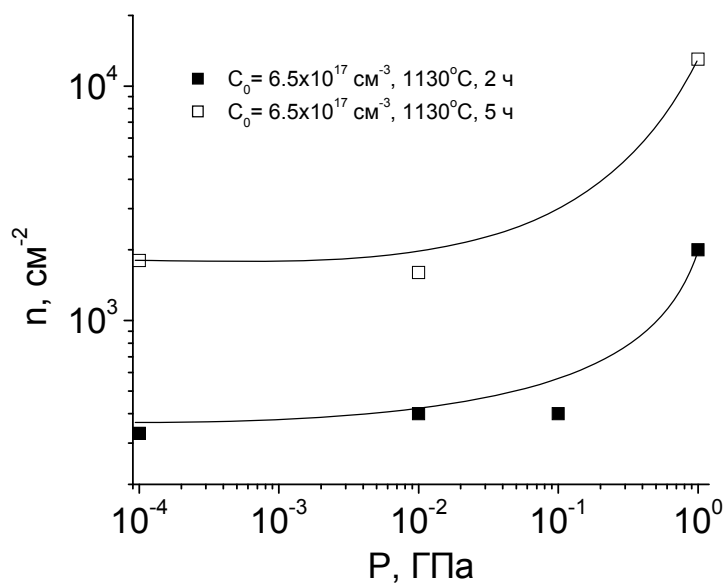


Рис. 1.36 Плотность бугорков на поверхности после селективного травления образцов в зависимости от величины давления. Концентрация кислорода и режимы отжига приведены на рисунке.

Таблица 1.3 Исходная концентрация кислорода C_0 и концентрация междоузельного кислорода C_1 после термообработок при различном давлении.

Режим отжига	C_0, cm^{-3}	C_1, cm^{-3} при давлении $P, \text{ГПа}$				
		10^{-4}	10^{-2}	10^{-1}	0.6	1.0
$727^\circ\text{C}, 13\text{ч}$	8×10^{17}	7.6×10^{17}	7.9×10^{17}	7.7×10^{17}	7.6×10^{17}	8.1×10^{17}
	9.2×10^{17}	7.75×10^{17}	7.75×10^{17}	7.75×10^{17}	7.5×10^{17}	7.8×10^{17}
$1130^\circ\text{C}, 2\text{ч}$	6.5×10^{17}		6.3×10^{17}			6.3×10^{17}
$1130^\circ\text{C}, 5\text{ч}$	8×10^{17}	6.5×10^{17}	6.1×10^{17}			6.6×10^{17}
$450^\circ\text{C}, 10\text{ч}$ $+1130^\circ\text{C}, 5\text{ч}$	6.5×10^{17}		6.2×10^{17}			5.2×10^{17}

Таблица 1.4 Режимы термообработок и концентрации кислорода N_o в каждом образце до и после разных этапов обработок.

	Исходная N_o	Режим отжига под давлением	N_o после отжига	N_o после нейтронного облучения	N_o после двух финальных отжигов
образец	$[O_i]_o \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$T(^{\circ}\text{C}), P(\text{ГПа}), t(\text{ч})$	$[O_i] \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$[O_i] \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$[O_i] \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
T0	8.33	untreated	8.33	8.16	8.01
T0-1	8.33	900, 10^{-4} , 10	4.07	4.03	4.05
T1-1	8.33	900, 0.3, 3	7.94	8.24	7.86
T1-2	8.33	900, 1.2, 5	6.28	6.40	6.18
T1-3	8.33	900, 1.2, 10	4.16	4.25	3.17
T2	8.33	957, 1.2, 10	3.06	3.26	4.20
T3	8.33	1027, 1.2, 5	5.33	5.24	5.10

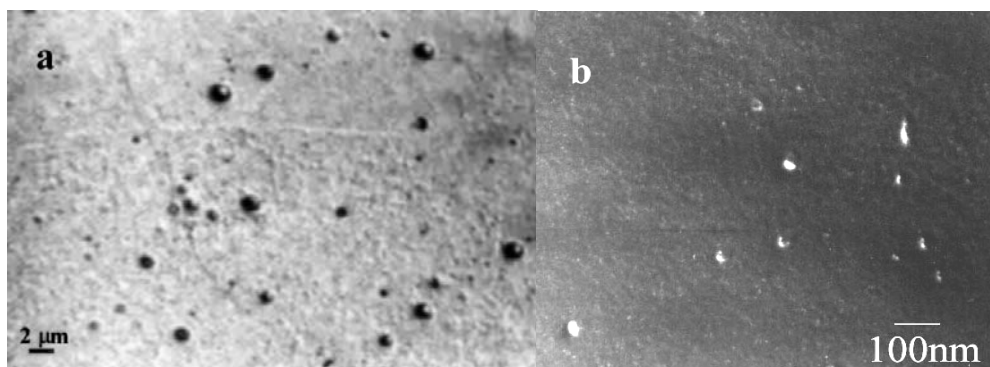


Рис. 1.37. Изображение образца T1-1, полученное с помощью оптической микроскопии поверхности, подвергнутой селективному травлению в растворе Сиртл ($33\% \text{CrO}_3:\text{HF}$, 1:2, 5 мин) (а) и с помощью просвечивающей электронной микроскопии (б).

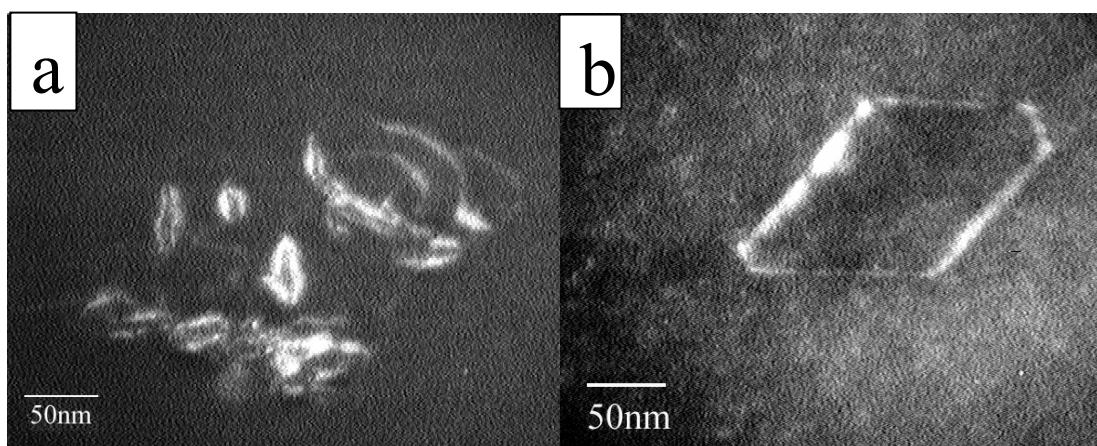


Рис. 1.38 Изображения дефектов в образцах Т0-1 (а), Т3 (б), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии

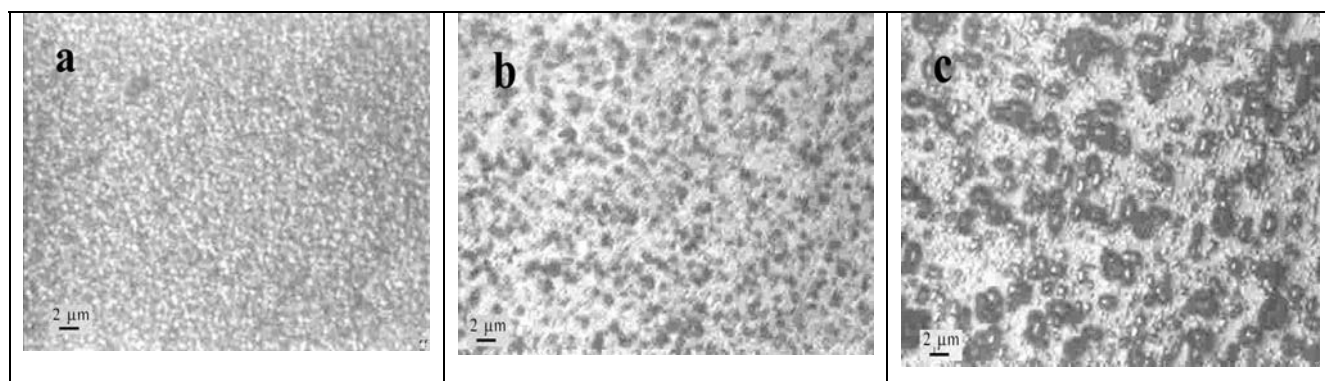


Рис. 1.39 Изображения, полученные с помощью оптической микроскопии для поверхности образцов Т1-3 (а), Т2 (б), Т3 (с), подвергнутой селективному травлению в растворе Сиртл ($33\% \text{CrO}_3 : \text{HF}$, 1:2, 5 мин).

Затем, образцы были облучены реакторными нейтронами дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температуре около 50°C и потом отожжены 220°C 150 мин с целью отжига разупорядоченных областей. Заключительной термообработкой был отжиг при 400°C в течение 4 ч, когда отжигается основная часть введенных облучением дефектов.

Образец Т1-1 обрабатывался при относительно низком давлении (0.3 ГПа). Микроскопия также показывает присутствие мелких напряженных областей в данном образце. Но, кроме того, относительно крупные дефекты с плотностью $8 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ появляются на рис.1.37а. На поверхности образцов, подвергнутых селективному травлению, также появляются бугорки плотностью $2 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$ (рис. 1.37б). Относительно крупные дефекты, видимые с помощью микроскопии, и бугорки на поверхности после селективного травления, связаны с формированием КП и дислокационных петель.

Микроскопические изображения образцов Т0-1 и Т3, отожженных при давлении 1.2 ГПа наиболее ярко демонстрируют эффект давления (рис.1.38). На этом рисунке видны КП, окруженные дислокационными петлями. Увеличение времени термообработки и/или температуры отжига приводило к увеличению размера наблюдаемых дефектов. Следует обратить внимание, что в образце Т0-1 наблюдаются только крупные дефекты, тогда как в образце Т3 появляются еще и более мелкие, имеющие меньший контраст.

Изображение поверхности после селективного травления для образцов Т1-3, Т2 и Т3 представлено на рис.1.39. Видно, что в образцах, отожженных при давлении 1.2 ГПа, травлением выявляется большое количество мелких дефектов. Причем увеличение температуры отжига приводит к увеличению размеров дефектов и уменьшению их концентрации. Нужно заметить, что уменьшение времени термообработки (образец Т1-2 по сравнению с Т1-3) приводит к исчезновению дефектов, наблюдаемых на рис. 1.39. Поверхность для Т1-2 выглядит после селективного травления аналогично изображению на рис 1.38. Преципитаты, окруженные дислокационными петлями являются типичными дефектами, которые наблюдаются по данным ТЕМ, в кремнии, отожженном при высоком давлении [102, 103]. Эти дислокационные петли образуются в окрестностях преципитатов и при атмосферном давлении, если температура отжига выше, чем 850°C [37]. Если сравнить данные рис. 1.39 с данными, полученными для аналогичных образцов после таких же термообработок, но без использования дополнительного облучения нейтронами (рис.1.14, 1.15, 1.36), то можно сделать вывод, что введенные облучением дефекты позволили выявить относительно мелкие дефекты, которые вводятся в условиях высокого давления. По-видимому, эти же дефекты видны на рис 1.38 для образца Т3. Так как эффекты декорирования обычно наблюдаются для междоузельных дефектов, логично предположить, что индуцированные давлением дефекты имеют вакансионную природу. Это также

согласуется с данными работы [27-29], что в условиях термообработок под давлением равновесная концентрация вакансий возрастает.

Рассмотрим еще один аспект влияния давления на дефектную структуру кристалла, связанный с поведением дефектов, введенных в кристалл, подвергнутый предварительному отжигу в условиях давления. В качестве репера был использован хорошо известный комплекс кислород - вакансия V-O, который является основным при облучении кремния. Он стабилен до температуры отжига $\sim 300^\circ\text{C}$, а затем переходит в комплекс V-O₂. Такие трансформации в зависимости от концентрации кислорода хорошо изучены в облученном кремнии [например, 104]. Концентрация кислорода в кристалле может быть изменена отжигами под давлением. Были изучены изменения дефектной структуры кристалла, появляющиеся в результате отжига под давлением при относительно невысоких температурах отжига.

Исходный кремний с концентрацией кислорода $8.3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ после серии предварительных отжигов (см. таблицу 1.4) был облучен быстрыми нейтронами дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Последующий отжиг при 220°C в течение 150 мин убирал крупные дефектные кластеры, а отжиг при 400°C в течение 4 ч приводил к переходу к V-O₂. Переход V-O $\rightarrow$ V-O₂ в таких кристаллах, был изучен методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Комплексам V-O и V-O₂ соответствуют полосы поглощения при 829 и 890 см^{-1} [105].

На рис.1.40 представлены зависимости концентраций V-O, V-O₂, и их отношения в зависимости от концентрации кислорода. Основными реакциями, описывающими переход V-O $\rightarrow$ V-O₂ являются следующие:



где k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 – константы соответствующих реакций. Процесс трансформации может быть описан следующей системой уравнений

$$\frac{dN_{\text{VO}}}{dt} = k_4 N_{\text{O}} N_{\text{V}} - k_1 N_{\text{VO}} N_{\text{Si}_i} - k_2 N_{\text{VO}} N_{\text{O}} - k_3 N_{\text{VO}} N_{\text{V}} \quad (1.7)$$

$$\frac{dN_{\text{VO}_2}}{dt} = k_2 N_{\text{VO}} N_{\text{O}} - k_5 N_{\text{VO}_2} N_{\text{Si}_i} \quad (1.8)$$

В случае достижения стационарных значений изменения концентраций комплексов равно нулю и тогда

$$N_{vo} = \frac{k_4 N_v N_o}{k_1 N_{si} + k_2 N_o + k_3 N_v} \quad (1.9)$$

$$N_{vo2} = \frac{k_2 N_{vo} N_o}{k_5 N_{si}} \quad (1.10)$$

Вводя обозначение $k_2/(k_4 N_v) = \alpha_1$, $(k_1 N_{si} + k_3 N_v)/k_4 N_v = \alpha_2$, $\alpha_1 k_5 N_{si}/k_2 = \alpha_3$ и $\alpha_2 k_5 N_{si}/k_2 = \alpha_4$ получим

$$N_{vo} = \frac{N_o}{\alpha_1 N_o + \alpha_2} \quad (1.11)$$

$$N_{vo2} = \frac{N_o^2}{\alpha_3 N_o + \alpha_4} \quad (1.12)$$

$$\frac{N_{vo}}{N_{vo2}} = \frac{\alpha_3 N_o + \alpha_4}{\alpha_1 N_o^2 + \alpha_2 N_o} \quad (1.13)$$

Численное решение уравнений (1.11), (1.12) и (1.13) дали наилучшее согласие с экспериментом для параметров $\alpha_1 = 1.833$, $\alpha_2 = 8.333 \times 10^{18}$, $\alpha_3 = 3.45 \times 10^{18}$, $\alpha_4 = 1.555 \times 10^{37}$ и кривые на рис.1.40 соответствуют полученному решению. Используя полученные параметры и предполагая, что N_v и N_{si} порядка $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ можно получить, что $k_2/k_4 = 9.165 \times 10^{16}$, $k_5/k_2 = 37$ и $(k_1 + k_3)/k_2 = 91$. Эти соотношения показывают, что константа реакции (1.5) на много порядков меньше, а преобладающими являются реакции с собственными дефектами (1.2), (1.4), (1.6). Кроме того, кривые на рис.1.40 лишь удовлетворительно описывают экспериментальные зависимости. Для лучшего согласования с экспериментальными результатами необходимо учесть, что величины N_v и N_{si} , считающиеся постоянными в приведенном выше рассмотрении, реально достаточно сильно меняются от образца к образцу, что связано с использованием при отжиге давления.

Таким образом, показано, что в кристаллах кремния, отожженных при температурах 900°C и выше, при давлении $\sim 1 \text{ ГПа}$ наблюдается, наряду с КП и дислокационными петлями, формирование относительно мелких дефектов, по-видимому, вакансионной природы. Изменение дефектного состава кристалла проявляется и при последующих процессах введения и отжига дефектов.

1.7. Примеси и дефекты в кремнии, имплантированном водородом и кислородом, и отожженном под давлением [106,107,108,109]

Трансформация дефектов при отжиге кремния, имплантированного водородом и кислородом, привлекает последнее время огромное внимание благодаря использованию такого материала для изготовления структур кремний-на-изоляторе методами Smart-Cut и SIMOX. Рассмотрим, как происходит отжиг имплантированного кремния в условиях высокого гидростатического давления.

Кремний, имплантированный водородом. Кремний был, имплантирован ионами H_2^+ с энергией 130 кэВ, и дозой $(4-6) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Проективный пробег ионов для такой энергии составлял примерно 0.5 мкм. После имплантации такими дозами материал сохраняет свою кристаллическую структуру. Известно, что при отжиге кремния, имплантированного водородом, при температурах выше 350-400°C при атмосферном давлении происходит образование в слое залегания водорода микротрещин, наполнение их водородом (рис 1.41) и образование блистеров на поверхности кремния. Для доз $(4-5) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и температуре отжига 450°C блистеры образуются за 5-20 мин в зависимости от режимов имплантации.

Отжиг при повышенном давлении ($P > 0.6 \text{ ГПа}$) полностью подавляет развитие микротрещин (рис 1.41с). В результате отжига при давлении 1.2 ГПа на $T = 450 - 1100^\circ\text{C}$ в течение 1-10 часов блистеров не образуется. По-видимому, величина давления газа водорода в микротрещинах, необходимая для формирования блистеров и для разрастания микротрещин как раз порядка 1 ГПа. В то же время отжиг под давлением несколько замедляет уход водорода из образца (рис.1.42). Но замедление ухода водорода в условиях высокого давления не является основной причиной подавления формирования блистеров, так как увеличение времени отжига не приводит к их появлению. Данные микроскопии (рис.1.43) показывают, что отжиг при высоком давлении приводит к формированию более мелких дефектов и более раннему формированию сетки дислокаций в имплантированной области. В то же время образование крупных пузырей не наблюдается.

Кремний, имплантированный кислородом. Процесс создания структур КНИ методом SIMOX включает имплантацию в кремний ионов кислорода и последующий высокотемпературный отжиг. В результате формируется захороненный слой диэлектрика SiO_2 , отсекающий тонкий слой кремния, который и является рабочей областью структур КНИ. Использование радиационной технологии для создания структур КНИ методом SIMOX приводит к проблемам, обусловленным наличием радиационных дефектов и необходимостью их полного устранения.

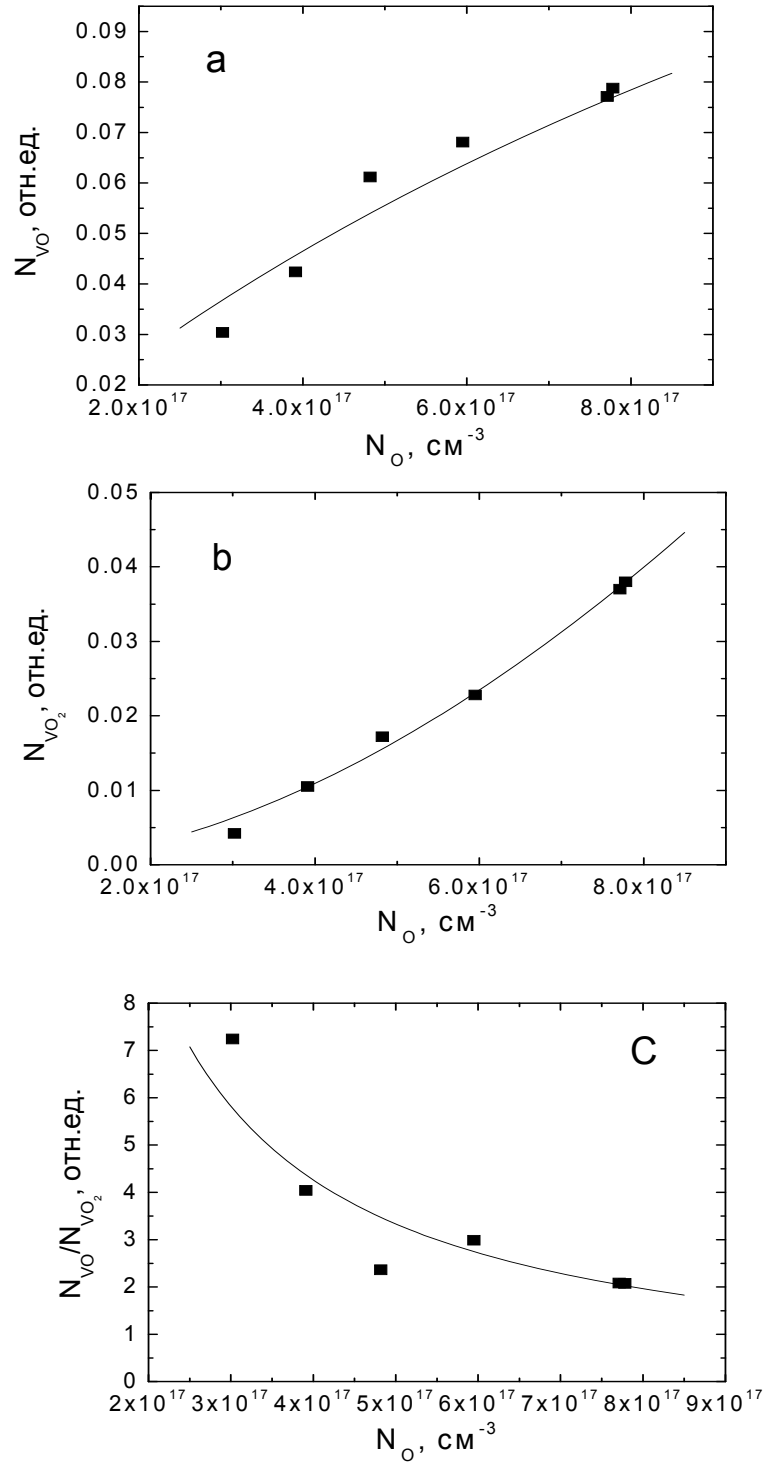


Рис.1.40. (a)-(b) Изменение концентрации комплексов V-O (N_{VO}) до отжига и V-O₂ (N_{VO_2}) после отжига в зависимости от концентрации кислорода (N_O). (c) Изменение соотношения концентраций N_{VO} / N_{VO_2} в зависимости от концентрации кислорода. Кривые на рисунке - численное решение уравнений (1.11), (1.12) и (1.13) для параметров $\alpha_1 = 1.833$, $\alpha_2 = 8.333 \times 10^{18}$, $\alpha_3 = 3.45 \times 10^{18}$, $\alpha_4 = 1.555 \times 10^{37}$.

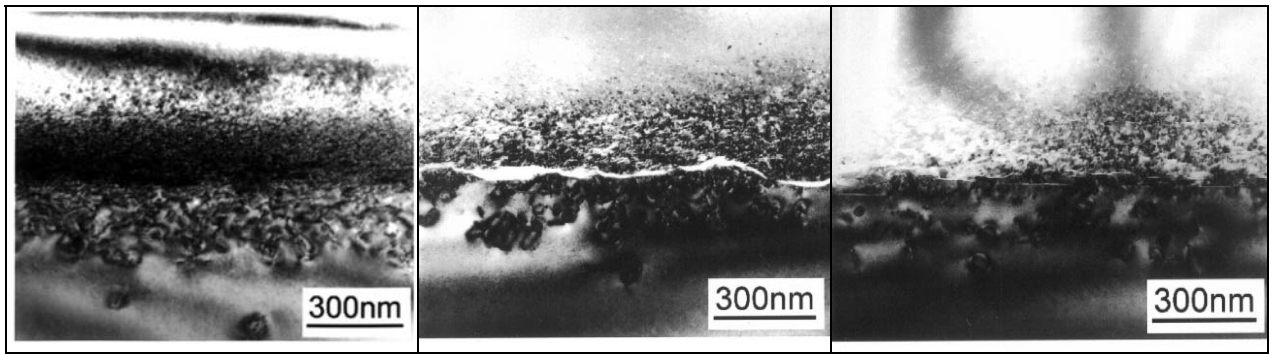


Рис. 1.41. Сечение пластин кремния, имплантированных ионами H_2^+ с энергией 130 кэВ и дозой $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Изображение слева – пластина сразу после имплантации, центральное и правое изображения – образцы кремния, отожженные при температуре 450°C в течение 2 часов при атмосферном (центральное) и высоком (справа, 1.2 ГПа) давлении.

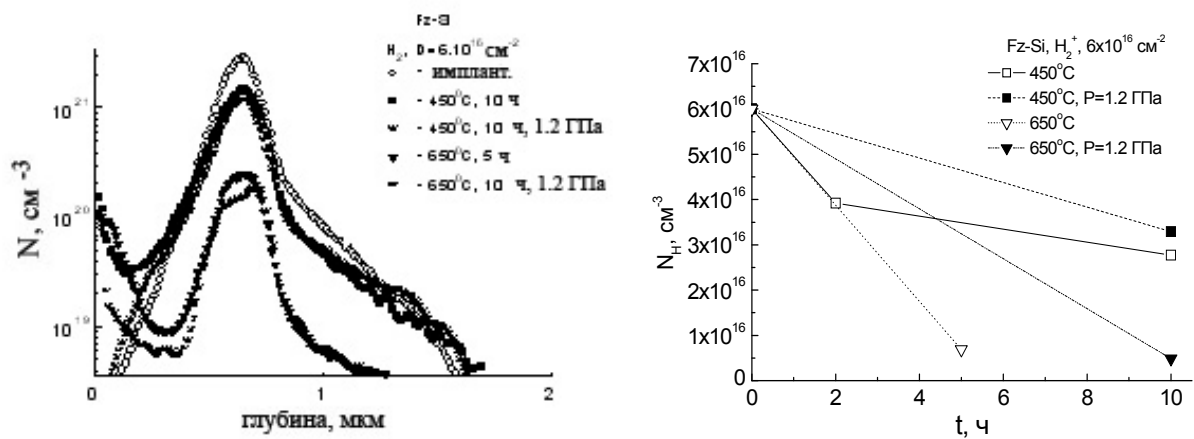


Рис. 1.42. Профили распределения водорода и слоевые концентрации водорода N_H в имплантированных и отожженных образцах кремния. Режимы имплантации и отжига приведены на рисунке.

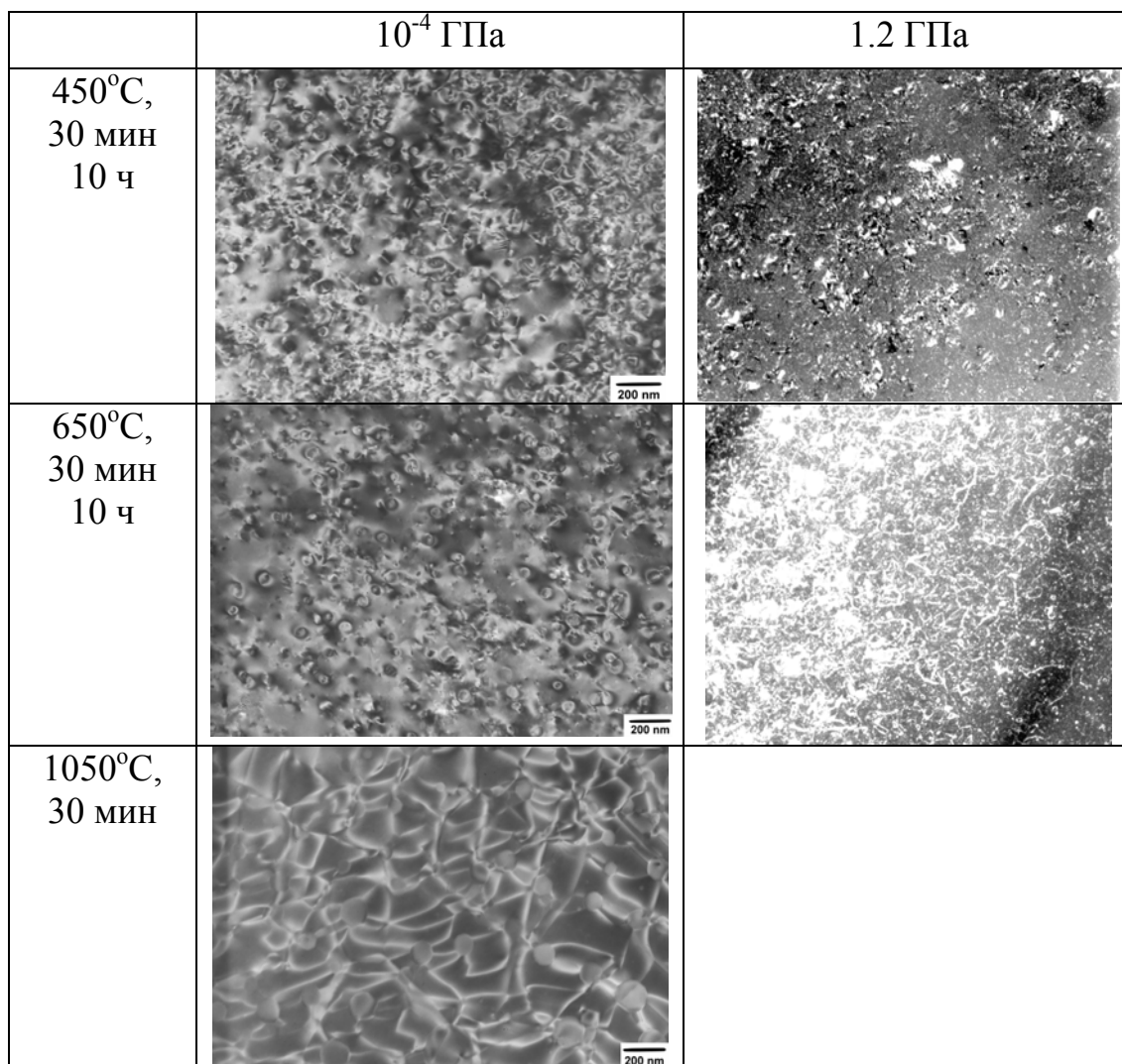


Рис. 1.43. Планарные ТЕМ изображения образцов кремния, облученных водородом и отожженных при разных температурах и давлениях.

Для решения этих проблем ведутся работы по снижению дозы имплантируемого кислорода, используемого для создания слоя захороненного диэлектрика, и по оптимизации термообработок.

Рассмотрим, какое влияние окажет использование высокого давления при отжиге имплантированных кислородом кристаллов кремния. Имплантация ионов кислорода проводилась в интервале доз $1 \times 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Нижняя доза выбрана из удобства наблюдения включений SiO_x и связанных с ними нарушений. Последующий отжиг проводился в атмосфере аргона при давлениях 0.6 – 1.5 ГПа, при температурах 1100 – 1350°C, продолжительностью от 2 до 20 часов. Сечения образцов кремния, имплантированных ионами O^+ с энергией 200 кэВ и дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожженных при $T=1130^\circ\text{C}$ под давлением 1.2 ГПа были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии и показали только включения диоксида кремния в слое, соответствующем пробегу ионов (Рис.1.44). В слоях, сформированных при имплантации больших доз кислорода (10^{17} см^{-2}) и отожженных при $T = 1100 - 1200^\circ\text{C}$ под давлением 1 - 1.5 ГПа, так же наблюдается резкое уменьшение концентрации структурных нарушений в области формирования оксида по сравнению с образцами, отожженными при атмосферном давлении. Уменьшение концентрации структурных нарушений в области формирования включений оксида кремния наблюдается, начиная с давлений 0.6 ГПа.

Таким образом, использование высокотемпературного отжига при повышенном гидростатическом давлении в атмосфере аргона приводит к резкому снижению структурных нарушений дислокационного типа на границе раздела Si/SiO_2 даже при температурах существенно более низких (1100°C) чем те, что обычно используют для устранения дефектов в процессе создания КНИ-структур методом SIMOX (1350°C).

1.8. Гидростатическое давление при отжиге как направление инженерии дефектов в кремнии

В данной главе показано, что использование относительно невысокого гидростатического давления ($\sim 1 \text{ ГПа}$) при термообработках кремния в интервале температур 450 – 1200°C) приводит к сильным эффектам, таким как

- (1) ускорение процессов формирования кислородосодержащих примесно-дефектных комплексов и выделений фазы SiO_x (увеличение концентрации КП, уменьшение размеров и сосуществование скоплений кислорода и собственно преципитатов до температур 1000°C),
- (2) существенное изменение дефектного состава кристалла (увеличение концентрации

вакансий),

(3) изменение (уменьшение) коэффициентов диффузии кислорода при высоких температурах (с одновременным уменьшением энергии активации и предэкспоненциального множителя), замедление ухода водорода и кислорода из имплантированных области при относительно низких температурах,.

(4) Подавление процессов аннигиляции радиационных дефектов в имплантированных кристаллах, формирование более мелких вторичных комплексов и дислокаций, подавление процессов образования блистеров.

(5) увеличение эффективности геттерирования примесей и дефектов на кислородные преципитаты или на гетерограницы,

(6) эквивалентное ускоряющее действие давления и/или предварительной ионной имплантации на введение термодоноров или термоакцепторов в областях, обогащенных вакансионными дефектами.

Для объяснения первого эффекта удобно привлекать увеличение равновесной концентрации вакансий, которые являются центрами зарождения ТД и КП [110]. Кроме того, обнаружено ускоряющее действие предварительной ионной имплантации (особенно имплантации ионов высоких энергий) на введение термодоноров и термоакцепторов в областях обогащенных вакансионными дефектами. Использование давления оказывает эквивалентное действие, что является дополнительным аргументом, что именно введение вакансий является основной (или одной из основных) причиной быстрого формирования ТД, термоакцепторов и увеличения концентрации КП.

Термодинамические модели, описывающие влияние сжимающего давления на формирование собственных дефектов в кремнии [29] для энтальпии образования дефекта используют выражение

$$\Delta H_f = \Delta E_f + P\Delta V_0 + T(\alpha/k_T)\Delta V_p, \quad (1.14)$$

где ΔE_f – энергия, необходимая для образования дефекта, P – величина давления, положительная в случае сжимающего давления, ΔV_0 – изменение элементарного объема дефекта (вакансии или междоузельного атома), α – коэффициент термического расширения, k_T – коэффициент изотермической сжимаемости, ΔV_p – изменение объема кристалла под давлением.

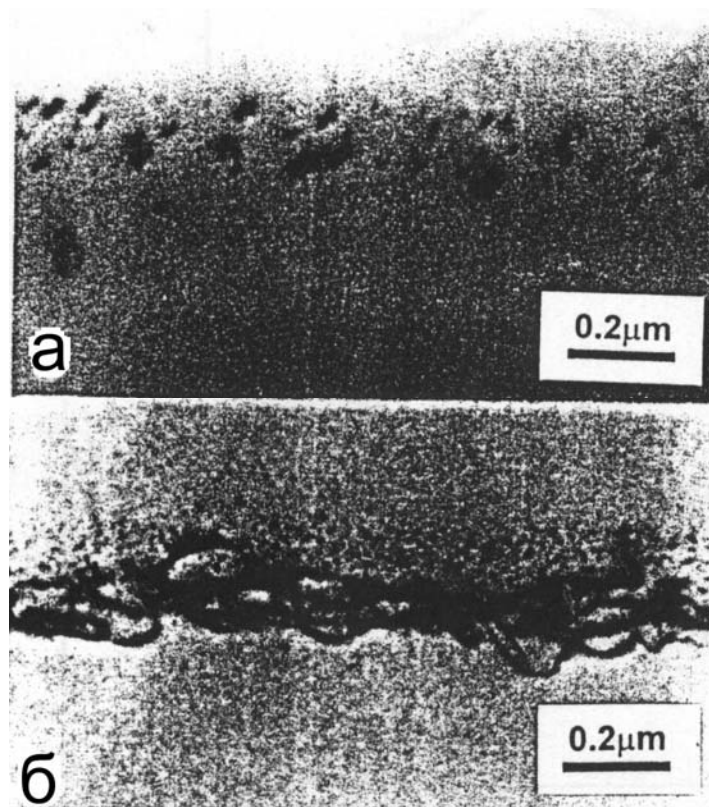


Рис. 1.44 Сечения образцов кремния, имплантированных ионами O^+ с энергией 200 кэВ и дозой $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожженных при $T=1130^\circ\text{C}$ в течение 5 часов в атмосфере аргона при давлении 1.2 ГПа (а), или атмосферном давлении (б)

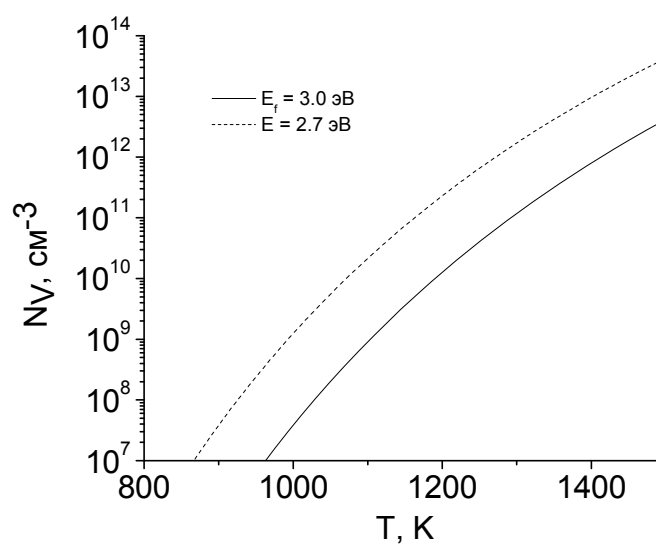


Рис.1.45. Зависимость концентрации равновесных вакансий N_V от температуры отжига при атмосферном давлении ($E_f = 3.0$ эВ) и 1.5 ГПа ($E_f = 2.7$ эВ).

В кремнии даже при высоких температурах вклад последнего слагаемого не превышает 10^{-2} эВ и поэтому ΔH_f определяется первыми двумя слагаемыми. Изменение равновесных концентраций вакансий C_{VP} и междоузельных атомов C_{IP} в условиях давления будет определяться изменением энергии образования дефекта ΔE_f , тогда как коэффициент диффузии зависит [27] от активационной энтальпии $\Delta H_{sd} = \Delta H_m + \Delta H_f$, включающей в себя энтальпию образования и энтальпию миграции ΔH_m

$$D_{sd} = D_0 \exp(-\Delta H_{sd}/kT) \quad (1.15)$$

Так как энтальпия миграции ΔH_m для вакансий достаточно низкая (0.45 эВ), то диффузия вакансий будет определяться зависимостью ΔH_f (P).

В теоретических работах [28,29,40] расчеты изменения энергии образования вакансий проводились из первых принципов, основанных на теории функционала электронной плотности, оптимизировалась атомарная конфигурация системы, состоящей из 32 [28] и 64 [29] атомов. Сжатие моделировалось путем уменьшения постоянной решетки кремния на 1-5 %, что соответствует давлению 1-5 ГПа. Согласно данным работ [28,29] энергия образования вакансий без учета давления составляла 4.4 эВ и при давлении 1.5 ГПа она уменьшилась примерно на 0.1 эВ. Чаще энергия создания вакансии в кремнии имеет значение 3.0 – 3.5 эВ [29,40,111]. По данным работы [40] энергия образования вакансий составляла 3.0 эВ и при давлении 1.5 ГПа она уменьшилась примерно на 0.3 эВ, что соответствует увеличению равновесной концентрации вакансий примерно на полтора порядка. Энергия образования микродефектов, включающих 24 и 57 вакансий, из первых принципов рассчитана в зависимости от величины давления ± 1 ГПа при температуре 725°C в работе [112]. Показано, что энергия образования E практически линейно убывает при приложении сжимающего давления и возрастает при растягивающем и наклон определяется коэффициентами $(\partial \Delta E / \partial P)_{24} = 0.035$ эВ/ГПа, $(\partial \Delta E / \partial P)_{57} = 0.079$ эВ/ГПа, а $E(P=0)_{24} = 37$ эВ и $E(P=0)_{57} = 62$ эВ.

Экспериментальные данные, полученные в данной главе, в целом соответствуют существующим теоретическим представлениям о росте равновесной концентрации вакансий в условиях отжига под давлением. Но, если оценить изменения концентрации вакансий, соответствующие теоретически полученным изменениям энергии образования вакансий (рис.1.45), эффекты, наблюдаемые в кремнии при давлении 1.5 ГПа и меньше, не должны быть заметны экспериментально. Нужно отметить, что оценки концентрации вакансий на рис.1.45 были сделаны для максимального изменения энергии образования вакансий от давления, полученного в работе [40]. Однако, экспериментально наблюдаемое изменение процесса формирования кислородосодержащих комплексов достаточно сильные, да и

изменение дефектного состава кристалла при отжиге под давлением было обнаружено и при исследовании методами микроскопии.

Другое возможное объяснение быстрого формирования ТД в условиях отжига под давлением основано на увеличении коэффициента диффузии собственно кислорода, или кислорода в составе комплекса с дефектом (кислород-вакансия или кислород-междоузельный атом кремния). Как уже отмечалось в разделе 1.3, для описания экспериментально наблюдаемой кинетики формирования ТД и КП часто привлекают диффузию кислорода в виде многочастичных комплексов. Расчеты, проведенные в [113] показывают, что вакансии в кремнии может существовать в двух формах: стянутая вакансия, когда атомы вакансии релаксируют навстречу друг другу, и растянутая, когда релаксация приводит к удалению атомов. В исходных кристаллах и в условиях гидростатического сжатия преобладает стянутая вакансия. Для нее энтальпия образования уменьшается с ростом давления [130], что приводит к увеличению коэффициентов диффузии вакансий и пар вакансия – примесь в сжатых кристаллах. Так в работе [27] показано, что коэффициент диффузии пар примесь – вакансия и примесь – междоузельный атом описывается выражениями

$$\begin{aligned} D_{VAP} &= D_{VA0} \exp(P\Delta V_V/kT), \\ D_{IAP} &= D_{IA0} \exp(-P\Delta V_I/kT), \end{aligned} \quad (1.16)$$

приводя к увеличению коэффициентов диффузии пар примесь – вакансия и уменьшению коэффициентов диффузии пар примесь – междоузельный атом.

Расчеты миграции кислорода в условиях гидростатического давления были выполнены с использованием модели молекулярного кластера, состоящего из 17 атомов кремния с одним атомом кислорода в центре [114,115]. Энергия активации диффузии, полученная в рамках используемого подхода, составила 2.73 эВ для атмосферного давления. При этом атом междоузельного кислорода был несколько смещен от середины связи Si-Si. Гидростатическое давление вводилось в модель путем уменьшения постоянной решетки до 5%, что соответствует давлению 1 ГПа. Энергия активации диффузии при этом уменьшалась до 1.92 эВ, что качественно коррелирует с нашими полученными данными по изменению энергии активации диффузии кислорода. Основная причина влияния давления – смещение стабильного положения атома кислорода в сторону от связи атомов кремния, что уменьшает взаимодействие кислорода с решеткой и сопровождается более эффективным использованием междоузельного объема решетки. Предэкспоненциальный множитель D_0 не может быть получен в данных расчетах. Основываясь на принципах расчета коэффициентов диффузии, изложенных в [116,117,118] предэкспоненциальный множитель для диффузии кислорода в кремнии меняется слабо. Но в наших экспериментах было обнаружено

уменьшение предэкспоненциального множителя, что приводило к уменьшению коэффициента диффузии кислорода при высоких температурах. Учет только изменения энергии активации диффузии дает, что коэффициент диффузии кислорода должен возрастать с давлением. Это противоречит не только полученным нами результатам при растворении КП, но и данным по уходу кислорода из имплантированного слоя, где также наблюдалось некоторое замедление ухода кислорода с ростом давления.

Можно предложить альтернативное объяснение уменьшению коэффициента диффузия кислорода при отжиге кремния под давлением. Уход кислорода из преципитата идет в области, обогащенной междоузельными атомами кремния, которые возникают при росте КП за счет эмиссии собственных междоузельных атомов и располагаются в растянутом кремнии вокруг КП. Более того, в случае отжига кристаллов под давлением происходит аккумуляция собственных междоузельных атомов в самом преципитате. Аналогичное геттерирование междоузельных атомов наблюдается и в имплантированном кремнии. В такой ситуации вероятным является формирование связанных состояний между Si_i и O_i и диффузия кислорода в виде комплексов. Образования такого типа могут приводить к снижению энергии активации диффузии из-за ослабления взаимодействия комплекса с окружающей решеткой. В то же время, предэкспоненциальный множитель D_0 должен уменьшаться из-за ограничения направлений, куда может происходить перемещение укрупненного диффундирующего объекта. Таким образом, можно предположить, что повышение внешнего давления приводит к возрастанию вероятности формирования междоузельных комплексов Si_xO_y , что и является основной причиной одновременного уменьшения D_0 и E_a .

Уменьшение энергии активации диффузии кислорода в условиях высокого давления в предположении неизменности механизма диффузии при более низких температурах должно приводить к существенному увеличению коэффициента диффузии кислорода (рис.1.34), что при температурах $\sim 400 - 500^\circ\text{C}$ может также приводить к ускоренному формированию термодоноров.

Еще более высокие скорости формирования ТД в имплантированном кремнии под давлением, скорее всего, вызваны ослаблением процессов аннигиляции вакансий и междоузельных атомов. Считается, что при термообработках кремния при температуре выше 1300°C барьер аннигиляции вакансий и междоузельных атомов относительно высок и кластерообразование преобладает над аннигиляцией [119]. Снижение температуры приводит к уменьшению барьера. Суть микроскопической модели аннигиляционного барьера, разработанной в [120] заключается в том, что величина барьера определяется конфигурацией собственных точечных дефектов. При высоких температурах собственный междоузельный

атом и вакансии растянуты, и аннигиляция может иметь место только в условиях одновременного сжатия обоих дефектов вблизи одного атомного объема. При понижении температуры конфигурация дефектов меняется, она становится точечноподобной и барьер уменьшается. Использование давления при отжиге, по-видимому, также приводит к росту барьера аннигиляции. Уменьшение объема вакансий под давлением, также как и увеличение может сопровождаться ростом барьера аннигиляции.

Обнаружено, что формирование крупных кислородных преципитатов не наблюдается при использовании давления $P > 0.1$ ГПа. Вместо этого примерно то же количество кислорода участвует в образовании большей концентрации более мелких преципитатов. Аналогичные результаты получены для имплантированного кремния, в котором не формировались крупные микротрещины и блистеры в случае имплантации водорода, наблюдались более мелкие дефектные кластеры с дислокационными петлями при имплантации любого иона. Такие эффекты связаны, скорее всего, с ростом концентрации мест зарождения КП или дефектных кластеров. Центрами зарождения могут являться вакансии или их комплексы.

Изменения, связанные с использованием давления и наблюдаемые экспериментально, показывают широкие возможности применения гидростатического давления для инженерии дефектов в кремнии. Кроме эффектов, обсужденных в данной главе, давление меняет энергетический спектр кремния и, соответственно его оптические свойства [121], колебательные моды примесных атомов [122] и дефектов [123,124].

Нужно также отметить, что в неоднородных системах (гетероструктурах), содержащих слои с разными упругими константами, использование гидростатического давления при отжиге может приводить к сильным эффектам (подобно рис.1.44), связанным с перераспределением дефектов под давлением. Такие эффекты в кристаллах кремния, имплантированного ионами кислорода или азота, когда при отжиге происходит формирования слоя диэлектрика, изложены в главе 2.

1.9. Выводы к главе 1

1. Проведено исследование распределения кислорода и кинетики формирования термодоноров (ТД) на начальных этапах отжига при температурах 400-500°C. Обнаружено, что распределение ТД, является локально-неоднородным уже после нескольких часов отжига, то есть ТД формируются преимущественно в некоторых локальных областях, образуя скопления. Неоднородным становится и распределение междоузельного кислорода: Предполагается, что на начальных этапах отжига формирование ТД и локальных скоплений

междоузельного кислорода происходит в областях, содержащих наиболее высокую концентрацию кислорода.

2. Показано, что кислородные преципитаты в своем формировании проходят стадию скоплений атомов междоузельного кислорода, имеющих структуру разветвленных цепочек и не являющихся еще фазой SiO_2 . С увеличением времени отжига идет накопление кислорода в этих локальных областях и при достижении некоторой критической концентрации кислорода происходит формирование фазы SiO_x . Продемонстрирована корреляция между временами начала фазовых переходов, определенных из экспериментов и известными временами задержки появления зародышей КП.

3. Использование давления привело к увеличению начальной скорости образования ТД на два - три порядка и к соответствующему уменьшению энергии глубокого уровня ТД ($E_c < 0.1$ эВ). Показано, что в случае отжига при высоком давлении вплоть до 10 часов распределение междоузельного кислорода остается однородным, т.е. формирование локальных скоплений кислорода, обнаруженное после отжига при атмосферном давлении не наблюдается. Это означает, что в условиях термообработок под давлением доминирующим процессом становится формирование ТД.

4. Использование высокого давления при отжигах имплантированного кремния приводит к еще более высоким скоростям формирования термодоноров. Показана эквивалентность воздействия предварительного облучения и использование высокого давления на введение термодоноров. Полученные экспериментальные данные объясняются ростом концентраций вакансий, являющихся центрами зарождения термодоноров, и более высоким коэффициентом диффузии кислорода в случае отжига под давлением.

5. Проведено исследование влияния высокого гидростатического давления на кинетику формирования кислородных преципитатов в кремнии при отжиге в интервале температур 700-1150°C. Получено, что использование высокого гидростатического давления приводит к следующим эффектам: (1) Формируются более мелкие КП по сравнению с атмосферным давлением, но в большей концентрации. Количество кислорода, ушедшего в преципитаты, не зависит от величины давления. (2) Локальные скопления кислорода при давлении ~ 1 ГПа и больше становятся устойчивыми в интервале температур 600-1000°C и сосуществуют с КП. Увеличение температуры выше 1000°C сдвигает равновесие между КП и кислородными скоплениями в сторону преципитатов и при $T > 1000^\circ\text{C}$ для любого из доступных значений гидростатического давления (до 1.2 ГПа) наблюдаются только включения фазы SiO_x .

6. Установлено, что в имплантированном (ионы средних и высоких энергий) или облученном (облучение электронами и нейтронами) кремнии после отжига при

°C наряду с термодонорами наблюдается введение термоакцепторов. Увеличение дозы имплантации или использование кремния с низким содержанием кислорода приводит к преобладанию термоакцепторов. Эффективность введения термоакцепторов возрастает при обогащении кремния вакансионными дефектами и при использовании давления при отжиге. Температурный интервал существования термоакцепторов зависит от типа облучения и может достигать 600 – 800°C в объемном кремнии. Предполагается, что термоакцепторы представляют собой относительно крупные комплексы радиационных дефектов (вакансий) с варьируемым составом и не содержащие атомы кислорода.

7. Исследование кинетики распада КП при 1070 – 1270°C в зависимости от величины давления показало, что энергия активации диффузии кислорода E_a уменьшается с ростом гидростатического давления от 2.53 эВ при атмосферном давлении до 0.62 эВ при 1.0 ГПа, при одновременном уменьшении предэкспоненциального множителя D_0 , приводя в результате к уменьшению коэффициента диффузии при высоких температурах. Экспериментальные данные по уменьшению энергии активации диффузии нашли теоретическое подтверждение и объяснение в работах [156,157], где с использованием модели молекулярного кластера, было показано, что смещение стабильного положения атома кислорода в сторону от связи атомов кремния приводит к уменьшению энергии активации диффузии. Предполагается еще один дополнительный фактор, также способный привести к уменьшению энергии активации диффузии кислорода: формирование подвижных связанных состояний междоузельных атомов кремния и кислорода (димеров). Показано, что при $E_a = 0.62$ эВ и давления ~ 1 ГПа коэффициент диффузии кислорода при относительно низких температурах (400 – 500°C) должен быть существенно выше, чем при атмосферном давлении, что может быть одной из причин ускоренного формирования ТД в условиях высокого давления.

5. Установлено, что КП, сформированные при высоком давлении, характеризуются более высокими (по сравнению с КП созданными при атмосферном давлении) механическими напряжениями на границе преципитат/матрица. В то же время концентрация кислорода ушедшего в КП практически не зависит от величины давления. Рост напряжений на границе преципитат/матрица вызван более эффективным геттерированием примесей и дефектов на КП в условиях высокого давления.

6. Исследована дефектная структура кремния, отожденного при высоком гидростатическом давлении. С использованием дополнительного декорирования радиационными дефектами показано, что в кристаллах кремния, отоженных при температурах 900 - 1100°C, при давлении 1.2 ГПа наблюдается, наряду с КП и

дислокационными петлями, формирование относительно мелких дефектов вакансионной природы.

7. Получено, что отжиг при высоком давлении кремния, имплантированного водородом, приводит к формированию более мелких дефектов в большей концентрации и более раннему формированию дислокационной сетки в имплантированной области. В то же время образование микротрещин и блистеров подавляется. При этом уход водорода из кремния замедляется. В кремнии, имплантированном кислородом, использование отжига при высоком давлении приводит к резкому снижению в имплантированной области структурных нарушений дислокационного типа.

8. Общий анализ экспериментальных результатов, наблюдаемых при отжиге кремния в условиях высокого гидростатического давления, позволил сформулировать следующие закономерности влияния давления на процессы в примесно-дефектной подсистеме кремния: (1). Существенное увеличение равновесной концентрации вакансий, которые являются центрами зарождения ТД и КП. (2). Одновременное уменьшение энергии активации диффузии междоузельных атомов и предэкспоненциального множителя приводит к разным изменениям коэффициента диффузии при высоких и низких температурах (3). Ослабление процессов аннигиляции вакансий и междоузельных атомов в кремнии, подвергнутом радиационным воздействиям, происходит благодаря росту барьера аннигиляции, вызванному уменьшением объема вакансий под давлением. (4). Эффективность геттерирования на КП резко возрастает под давлением для междоузельных атомов из-за большей сжимаемости окисла по сравнению с кремнием. (5). Формирование крупных примесно-дефектных кластеров становится невыгодным в условиях давления.

Приложение 1. Метод исследования локально-неоднородного распределения электрически активных примесей (дефектов) в кремнии

В данном разделе рассмотрены физические процессы, приводящие к зависимости амплитуды пика DLTS от температуры в кремнии с глубокими центрами [125], а именно: 1) наличие конкурирующего процесса выброса носителей в зону; 2) температурная зависимость сечения захвата носителей заряда на глубокие уровни (ГУ); 3) существенный вклад переходного слоя на границе между обедненной и квазинейтральной областями диода при работе с малыми напряжениями обратного смещения или высокой концентрации ГУ; 4) наличие нескольких центров с близкими значениями энергий уровней; 5) высокое омическое сопротивление в базовой цели диода; 6) локально-неоднородное распределение ГУ по

объему кристалла. Проведен модельный анализ температурной зависимости концентрации заряженных центров с глубокими уровнями в запрещенной зоне для случая неоднородного распределения центров по объему кристалла [126]. Показано, что если центры собраны в скопления, то с изменением температуры T меняется концентрация заряженных глубоких уровней, тогда как в случае однородного распределения центров концентрация заряженных глубоких уровней не будет зависеть от температуры (при правильном выборе параметров измерения). Измерение зависимости концентрации заряженных уровней от температуры дает возможность рассчитывать параметры, характеризующие скопления примесей (дефектов).

Температурная зависимость амплитуды пика DLTS в кремнии с глубокими уровнями

В ряде работ [127,128,129,130,131], где применялся метод DLTS для исследования глубоких уровней, обращается внимание на наличие температурной зависимости амплитуды пика DLTS, несмотря на то, что выбор соответствующих временных параметров установки ($t_2/t_1 = \text{const}$ и др.) [132] должен гарантировать отсутствие такой зависимости. В данном параграфе проводится анализ физических процессов, приводящих к зависимости высоты пика DLTS от температуры измерения. Для определенности рассмотрим p^+ - n - переход, содержащий один тип равномерно распределенных глубоких центров с концентрацией N_r (причем $N_r < N_D$, где N_D - концентрация мелкой легирующей примеси в базе). На рис. П-1 изображена качественная зонная диаграмма p^+ - n -перехода без обратного смещения и при отрицательном напряжении U , приложенном к p^+ - n -переходу. Как известно, в процессе DLTS-измерений происходит периодическое переключение напряжения, приложенного к p^+ - n -переходу, от U до 0 В на время τ в течение которого носители заряда захватываются на глубокие уровни. При этом доля зарядившихся за время τ ГУ дается выражением

$$\delta = \frac{\int_{h_0}^h N^- dx}{\int_{h_0}^h N dx} = \frac{1}{(h - h_0)} \int_{h_0}^h \frac{W_3 dx}{W_3 + W_B} (1 - \exp(-(W_3 - W_B)\tau_3)) \quad (\text{П.1})$$

где N^- и N - концентрация заряженных ГУ и их полная концентрация, W_3 и W_B - скорости захвата и термоэмиссии с ГУ в зону проводимости носителей заряда, h и h_0 - глубина области пространственного заряда (ОПЗ) при приложенном к p^+ - n -переходу напряжении U и без него соответственно. Скорость захвата на ГУ определяется сечением захвата σ_n тепловой скоростью V_T , и концентрацией свободных носителей заряда n

$$W_3 = \sigma_n V_T n, \quad (\text{П-2})$$

n можно считать постоянной и равной концентрации свободных носителей n_0 в нейтральной области полупроводника за исключением λ -области (рис.П.1.), где n есть функция потенциала

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{U(x)}{kT}\right), \quad (\text{П-3})$$

где $U(x)$ - потенциал, зависящий от расстояния до p^+ - n -перехода. Скорость термоэмиссии с ГУ носителей заряда зависит от глубины залегания ГУ в запрещенной зоне:

$$W_3 = \sigma_n V_T N_c \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right), \quad (\text{П-4})$$

N_c - плотность состояний в зоне проводимости, E_T - положение ГУ в запрещенной зоне, k - постоянная Больцмана, T - температура.

Если во всем использованном температурном интервале $\delta \approx 1$, то зависимость высоты пика DLTS от T будет отсутствовать. Экспериментально это реализуется при выполнении следующих условий в квазинейтральной области:

$$W_3 \gg W_B \quad (\text{П-5})$$

$$(W_3 + W_B)\tau_3 \gg 1 \quad (\text{П-6})$$

$$\lambda \ll h \quad (\text{П-7})$$

В случае невыполнения одного (или нескольких) из условий (П-5)-(П-7) доля заряженных ГУ δ будет меньше 1. Рассмотрим возможные частные случаи, когда $\delta < 1$.

а) Если не выполняется условие (П-5), т. е. $W_3 \approx W_B$, то в этом случае $\delta \sim W_3/(W_3+W_B)$, а так как скорость выброса сильно зависит от температуры (П-4), то δ будет уменьшаться по мере увеличения T . Экспериментально этот случай реализуется, например, при исследовании полупроводниковых приборов с относительно высокой степенью компенсации при фотоемкостных измерениях. Характерной особенностью данного случая является зависимость эффекта от интенсивности освещения I (так как $W_3 \sim p \sim I$), что и позволяет достаточно однозначно идентифицировать данную ситуацию.

б) Если не выполняется условие (П-6), т. е. $(W_3 + W_B)\tau_3 \leq 1$, то доля заряженных ГУ $\delta \sim W_3 \tau_3 < 1$ и будет отслеживать температурную зависимость скорости заполнения (П-2) (при $\tau_3 = \text{const}$). Это реализуется, например, когда σ_n зависит от температуры как T^{-n} или более сильно $\sigma_n \sim \exp(E_a/kT)$, и, следовательно, в этих случаях также будет наблюдаться температурная зависимость амплитуды пика DLTS. Увеличение длительности заполняющего импульса τ_3 позволяет добиться выполнения условия (П-6) (или, по крайней мере,

приблизиться к нему), что в свою очередь приведет к уменьшению или даже исчезновению температурной зависимости δ .

в) Если нарушается условие (П-7), т. е. $\lambda \sim h$, то в перезарядке участвуют в основном ГУ, сосредоточенные в переходной области λ (рис. П1.1.), где концентрация носителей заряда $n < n_0$ (3), а уровень Ферми лежит вблизи нескольких kT от положения ГУ в запрещенной зоне, т. е. в области λ выполняется соотношение $W_3 \sim W_B$, и, следовательно, справедливы все соображения, приведенные при рассмотрении пункта (а). Однако в отличие от (а) идентифицировать данную ситуацию можно путем повышения величины обратного смещения, что приводит к увеличению размера ОПЗ и соответственно к уменьшению вклада ГУ, сосредоточенных в λ -слое, в общий сигнал, и таким образом, позволяет уменьшить (или даже полностью исключить) зависимость δ от температуры.

Иногда зависимость $\delta(T)$ связывают с наличием нескольких центров с близкими значениями энергий уровней в запрещенной зоне. Действительно, вклад каждого отдельного уровня в суммарный сигнал DLTS при разных температурах наблюдения будет различен, так как изменяется расстояние между пиками от отдельных уровней. В этом случае уменьшение $\beta = t_2/t_1$ приведет к изменению формы пика DLTS и, в принципе, позволит разделить суммарный пик на пики, связанные с отдельными дефектами, так как уменьшение β повышает разрешающую способность метода.

К возникновению температурной зависимости амплитуды пика DLTS, даже в случае выполнения условий (П-5-П.7), приводит наличие высокого омического сопротивления R_b в базовой цепи диода, так как последнее сильно меняется с температурой. Эффект, обусловленный высоким сопротивлением базы, можно идентифицировать путем изменения несущей частоты ω сигнала, используемого при измерениях. Действительно, амплитуда высокочастотного сигнала пропорциональна $\frac{\omega C}{\sqrt{1 + \omega^2 R_o c^2}}$ [133], где C - емкость диода.

Как показал проведенный выше анализ, во всех случаях равномерного распределения ГУ можно выяснить физические причины, приводящие к возникновению температурной зависимости сигнала DLTS, и путем изменения условий проведения экспериментальных исследований, в принципе, добиться независимости величины пика DLTS от температуры наблюдения. Особый интерес представляет случай локально-неоднородного распределения центров с ГУ. Наличие неоднородного распределения приводит к местному искривлению энергетических зон в окрестностях локального скопления центров в квазинейтральном объеме полупроводникового материала, т. е. для каждого скопления также можно ввести понятие λ -области, где не выполняется условие (П-5), что в свою очередь и приводит к

появлению температурной зависимости δ . Так как, как правило, характерный размер отдельной области R_0 много меньше области пространственного заряда h , то сигнал DLTS соответственно складывается из большого числа отдельных локальных скоплений в отличие от равномерного распределения ГУ и никакими дополнительными экспериментами не удается избавиться от температурной зависимости сигнала DLTS.

Применение емкостной методики DLTS к исследованию полупроводников с неоднородным распределением примесей (дефектов)

Рассмотрим случай слабо компенсированного полупроводника п-типа, в котором, кроме равномерно распределенной по объему легирующей примеси в концентрации N_D , содержится еще акцепторная примесь (или дефекты), создающая глубокие уровни в запрещенной зоне. Предположим, что компенсирующие дефекты распределены по объему кристалла неравномерно. Предположим, что эта примесь сосредоточена в основном в некоторых локальных областях (ЛО), концентрацию и размер которых обозначим через $N_{ЛО}$ и L соответственно. Пусть распределение концентрации примеси вблизи ЛО имеет вид $M_\Gamma F(r)$, где M_Γ — полное число акцепторной примеси, содержащейся в одной ЛО, а центрально-симметричная функция $F(r)$ удовлетворяет условию $\int_v F(r) dV = 1$, где r отсчитывается от центра ЛО, а символ V под знаком интеграла означает, что интегрирование ведется по всему объему. Тогда средняя концентрация по всему кристаллу равна

$$N_{\Gamma y} = N_{ЛО} M_\Gamma \int_v F(r) dV = N_{ЛО} M_\Gamma, \quad (\text{П-8})$$

а средняя концентрация заряженных ГУ в равновесном состоянии выражается в виде

$$N_{\Gamma y} = N_{ЛО} M_\Gamma \int_v F(r) f(T, E_f - E_\Gamma) dV \quad (\text{П-9}),$$

где f — вероятность заполнения ГУ, зависящая от температуры T , при которой проводится эксперимент, и от разности между положениями уровня E_Γ и уровня Ферми в запрещенной зоне. Величина $(E_f - E_\Gamma)$ в общем случае зависит от соотношения концентраций N_D и $N_{\Gamma y}(r)$, т. е. от координаты. Пусть функция распределения центров в ЛО задается функцией Гаусса

$$F(r) = \frac{1}{\pi^{3/2} L^3} \exp\left(-\frac{r^2}{L^2}\right) \quad (\text{П-10})$$

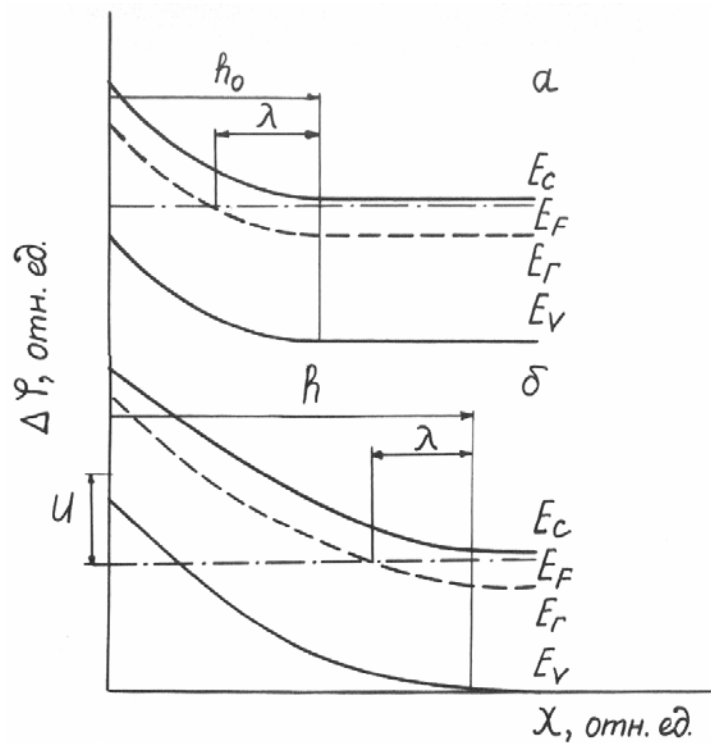


Рис. П.1 Изгиб энергетических зон в базе p^+ - p -перехода без смещения (а) и при обратном смещении U (б).

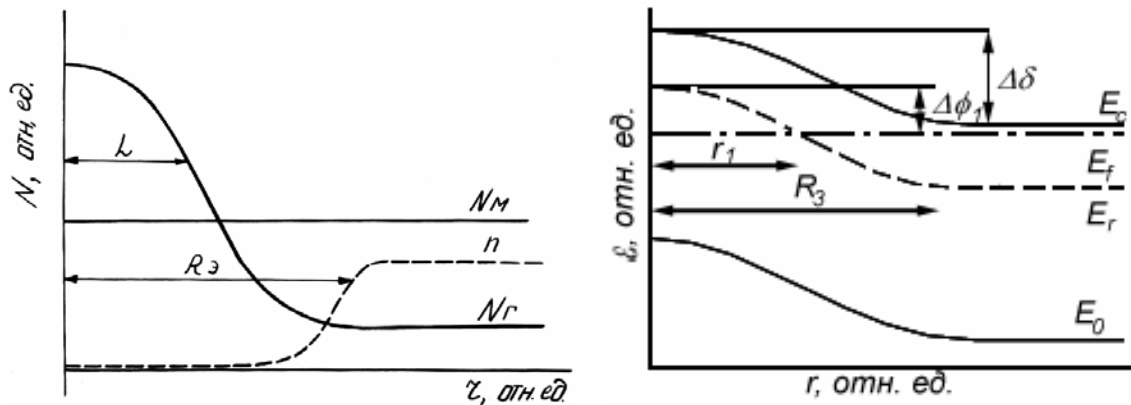


Рис. П.2 Зависимость концентрации центров с глубокими уровнями N_G (1), легирующей примеси N_M (2) и свободных носителей заряда n (3) от расстояния z до центра ЛО, «искривление» энергетической зоны в окрестностях ЛО (б). R_3 - радиус экранирования, $\Delta \phi_1$ - высота потенциального барьера, E_r - положение ГУ в запрещенной зоне.

Между центральной областью ЛО и матрицей появляется потенциальный барьер, высота которого составляет

$$\Delta\phi = (E_c - E_{fm}) - (E_c - E_{fLO}) = kT \ln(n_m/n_{LO}), \quad (\text{П-11})$$

где E_{fLO} и E_{fm} , n_{LO} и n_m — положения уровней Ферми относительно дна зоны проводимости и значения концентраций свободных носителей заряда в центре ЛО и в матрице соответственно. Как правило, при определении параметров ГУ емкостными методами используются образцы, для которых выполняется условие $N_{gy} < N_D$. Это означает, что $n_m \sim N_D$. Если $n_{LO} \sim N_D$, то $\Delta\phi < kT$, и искривлением энергетических зон можно в этом случае пренебречь. В противном случае, когда $n_{LO} \ll N_D$, $\Delta\phi \gg kT$, потенциал может быть существен и достигает максимального значения $\Delta\phi_m = E_c - E_g$ при $T \sim 0K$. ЛО окружена областью обеднения с характерным размером, равным дебаевскому радиусу экранирования

$$R_g = \sqrt{\varepsilon_a \Delta\phi / 2\pi e N_D}, \quad (\text{П-12})$$

где ε_a - абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, e - заряд электрона.

В случае, когда в центре ЛО концентрация ГУ $N_{gy} > N_D$, ЛО условно можно разделить на две области (рис. П.2.): «внутреннюю» область - часть ЛО, для которой уровень Ферми лежит ниже ГУ; «внешнюю» - часть, где уровень Ферми выше ГУ. Сделаем оценки вклада каждой из областей в полный заряд, находящийся на ЛО. В центральной части концентрация заряженных центров с ГУ примерно равна N_D , тогда число заряженных центров в этой области составит $M_1 = 4/3\pi r_1^3 N_D$, где r_1 — координата пересечения уровня Ферми с ГУ. Число заряженных центров «внешней» части ЛО можно найти из выражения

$$M_2 = M_g \int_{r_1}^{\infty} F(r) 4\pi r^2 dr. \quad (\text{П-13})$$

Подставляя (П-10) в (П-13) и интегрируя, получаем

$$M_2 = \frac{4M_g}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{r_1}{2L} \exp\left(-\frac{r^2}{L^2}\right) + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \operatorname{erfc} \frac{r_1}{L} \right]. \quad (\text{П-14})$$

Преобразуем выражение для M_2 к виду

$$M_2 = \frac{2M_g}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \left[z + \frac{1}{2z} \sqrt{\pi} z e^{z^2} \operatorname{erfc} z \right] \approx \frac{2M_g}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} P(z), \quad (\text{П-15})$$

где $z = \frac{r_1}{L}$; $P(z) = -(2z + \frac{1}{z} - \frac{1}{2z^3})$, так как $z e^{z^2} \operatorname{erfc} z \approx 0.4 - 0.5$ при $z > 1$.

Оценки показывают, что если концентрация ГУ в центре ЛО $N_{gy} \gg N_D$, то $M_1 < M_2$, и, следовательно, основной вклад в заряд дает «внешняя» часть ЛО. Величина r_1 может быть определена из выражения (П-5), если вместо $\Delta\phi$ подставить $\Delta\phi_1 = \Delta\phi - (E_g - E_f)$, или с учетом

(П-11) в случае, когда $N_1 \ll N_D, N_{ГУ}$, где $N_1 = N_c \exp(-E/kT)$, N_c - плотность состояний в зоне проводимости, получим

$$\Delta\phi_1 = kT \ln \left(\frac{3M_\Gamma}{8\sqrt{2}\pi R_0^3 N_D} - 1 \right) \quad (\text{П-16})$$

Температурную зависимость концентрации ГУ $N_{ГУ}^-$ можно представить в виде

$$\ln N_{ГУ}^- = \ln \left[\frac{M_\Gamma N_{ЛО}}{\sqrt{\pi}} P(z) \right] - \frac{\varepsilon_a k \ln \left(\frac{3M_\Gamma}{8\sqrt{2}\pi R_0^3 N_D} - 1 \right)}{4\pi e N_D R_0^2} T \quad (\text{П-17})$$

Как видно из (П-17), температурная зависимость $N_{ГУ}^-$ задается в основном вторым членом, причем с ростом температуры измеряемая концентрация заряженных ГУ уменьшается. Физически это означает, что по мере увеличения температуры все меньшая доля центров претерпевает перезарядку в процессе проведения эксперимента.

Выражение (П-17) не учитывает вклад центральной части ЛО. При учете центральной части получается вместо (П-17) выражение

$$\ln N_{ГУ}^- = \ln \left[N_{ЛО} \left(\frac{4}{3} R_0^3 Z^3 N_D e^{z^2} + \frac{M_\Gamma P(z)}{\sqrt{\pi}} \right) \right] - \frac{\varepsilon_a k \ln \left(\frac{3M_\Gamma}{8\sqrt{2}\pi R_0^3 N_D} - 1 \right)}{2\pi e N_D R_0^2} T, \quad (\text{П-18})$$

причем первое слагаемое, стоящее под логарифмом, меньше второго и, соответственно, зависимость $N_{ГУ}^-$ от T задается тем же членом, что и в выражении (П-17), и в перезарядке участвуют лишь центры, расположенные на «хвосте» распределения и в матрице кристалла.

Температурный интервал, в котором прописывается пик DLTS, относительно мал по сравнению с самой температурой. Кроме того, измерения проводятся при температурах, когда выполняется условие $N_1 \ll N_D$, и, следовательно, метод DLTS можно использовать для определения концентрации заряженных центров в материалах с ЛО. В методе DLTS концентрация центров, перезаряжаемых в процессе измерения, определяется по амплитуде пика на спектре, причем $\Delta C/C_0 \sim N_{ГУ}^- / N_D$.

В методе DLTS температуру наблюдения уровня удобно варьировать, меняя величину временного окна Δt (по определению, $\Delta t = t_1 - t_2$, где t_1, t_2 — моменты времени, в которые измеряются значения емкости C_1 и C_2 , на кривой релаксации емкости при фиксированной температуре, из которых формируется сигнал DLTS $\Delta C = C_1 - C_2$). Изменение Δt должно проводиться таким образом, чтобы сохранялось отношение t_1/t_2 , так как это отношение входит в качестве параметра в выражение для определения концентрации ГУ методом DLTS. Уменьшение Δt приводит к сдвигу пика DLTS в сторону более высоких температур и, как

показывает приведенное выше рассмотрение, к уменьшению высоты пика, если соответствующие центры собраны в скопления.

Данные, приведенные на рис. П.3,4 являются экспериментальным подтверждением полученного вывода. Представлены спектры DLTS, снятые при разных временных окнах на кристаллах кремния, облученного электронами с энергией 3.5 МэВ и быстрыми нейтронами реактора. В первом случае известно, что вводимые дефекты распределены однородно по кристаллу и, как видно из рисунка, амплитуда сигнала постоянна. В случае нейтронного облучения, как известно, вводятся разупорядоченные области (РО) и амплитуда пиков уменьшается при уменьшении величины временного окна.

В выражение (П-17 или П-18) входят три неизвестных параметра ЛО: число акцепторной примеси (дефектов), содержащееся в одной ЛО M_r , концентрация ЛО $N_{ЛО}$ и характерный размер L . Аппроксимируя экспериментальную зависимость концентрации центров от температуры в виде

$$\ln N = A - BT, \quad (\text{П-19})$$

и определив величины A и B , можно получить два уравнения для определения параметров ЛО. Однако число неизвестных больше числа уравнений, и поэтому для однозначного определения всех параметров ЛО необходимо использовать дополнительные данные, позволяющие независимым способом получить одну из неизвестных величин. Это легко сделать в случае нейтронного облучения, когда концентрацию ЛО (или РО) можно определить, зная дозу облучения. Измерения, представленные на рис. П.4 были проведены на образцах кремния с удельным сопротивлением 1 Ом. см, облученных нейтронами (доза $\Phi = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^2$, $N_{ЛО} = 1.8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$). Из температурной зависимости концентрации уровня дивакансии $E_c - 0.39 \text{ эВ}$ получены значения $A = 36.52$ и $B = 0.0162 \text{ K}^{-1}$ и с учетом (П-17) определены параметры РО $M_r = 160$, $L = 2.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}$, что соответствует локальной концентрации дивакансии в центре РО $N_{ry} = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Выше был рассмотрен случай, когда электрически активная примесь (дефект) имеет один глубокий уровень в запрещенной зоне. Представляет интерес исследовать влияние локально-неоднородного распределения на измеряемую концентрацию примеси, имеющей два уровня, а также в случае присутствия другого вида дефекта с менее глубоким уровнем. Математический анализ показывает, что для многозарядного дефекта потенциальный барьер ЛО будет определяться более глубоким уровнем, а на втором уровне будет находиться заряд на расстоянии r от центра ЛО, большем некоторого r_2 (r_2 определяется аналогично r_1 для

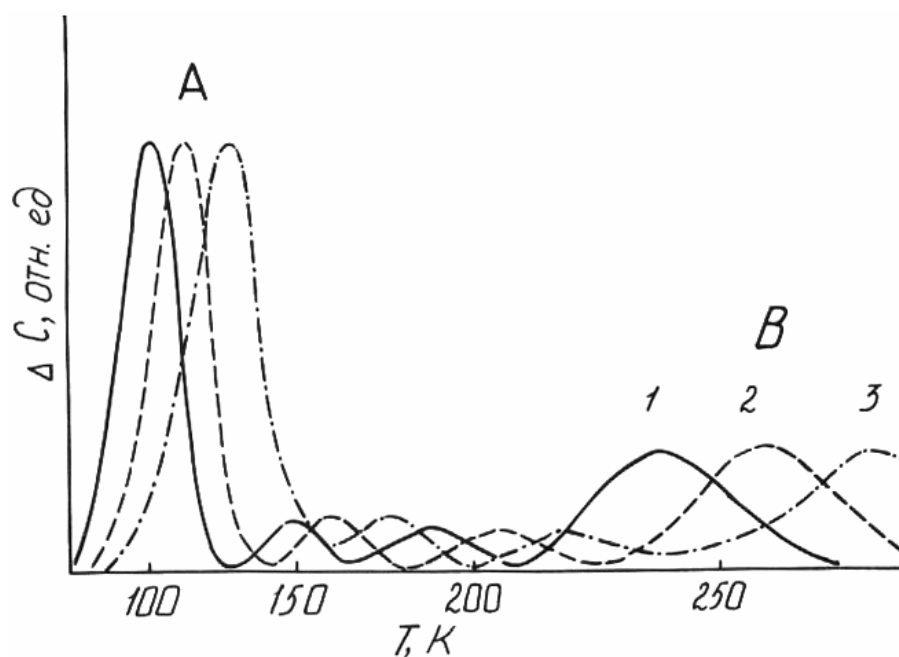


Рис. П.3 Спектры DLTS для кремния, облученного электронами, снятые при разных временных окнах, $t_1/\Delta t = 10$, t_1 , мс: 1 - 1, 2 - 0.1, 3 - 0.01. А - комплекс фосфора с вакансией, В - дивакансия.

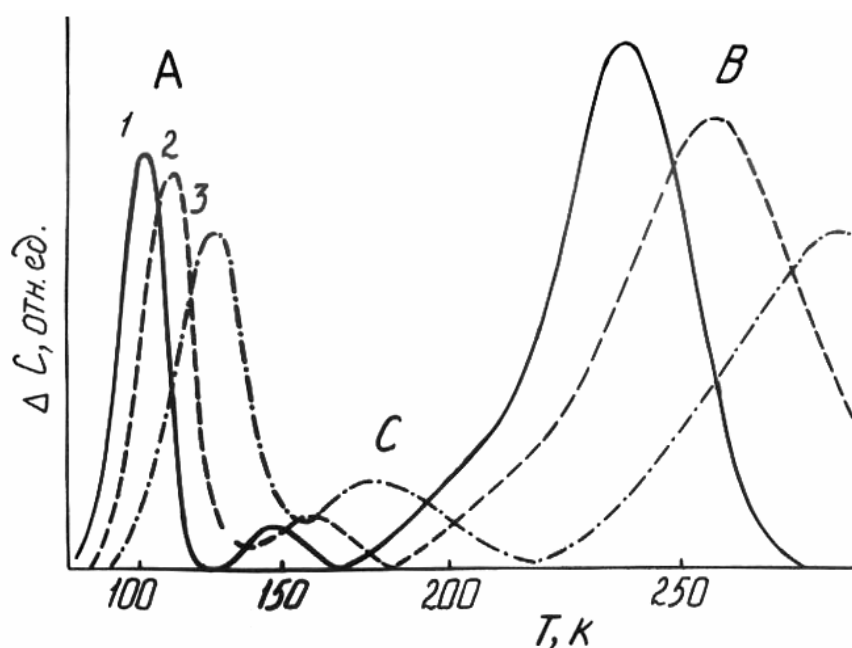


Рис. П.4 Спектры DLTS для кремния, облученного реакторными нейтронами, снятые при разных временных окнах. $t_1/\Delta t = 10$, t_1 , мс: 1 - 1, 2 - 0.1, 3 - 0.01. А - комплекс фосфора с вакансией, В - дивакансия, уровень; $E_c-0.39$ эВ, С - дивакансия, уровень $E_c-0.23$ эВ.

уровня E_2 , $r_2 > r_1$), которое зависит от высоты потенциального барьера и положения мелкого уровня:

$$\Delta\phi_2 = \Delta\phi - (E_2 - E_1) = \Delta\phi_1 + (E_1 - E_2), \quad (\text{П-20})$$

где E_2 — положение мелкого уровня. Из (13) следует, что если $\Delta\phi_1 \gg E_1 - E_2$ то концентрация мелкого уровня должна иметь такую же зависимость от температуры, что и для глубокого. В противном случае ($\Delta\phi_1 \ll E_1 - E_2$) температурная зависимость концентрации N_{r_2} будет практически отсутствовать. Действительно, при исследовании образцов, облученных нейтронами, была обнаружена температурная зависимость концентрации более глубокого уровня дивакансии $E_c = 0.39$ эВ и практически отсутствовала для верхнего уровня $E_c = 0.23$ эВ (рис.П.4.). Это обусловлено тем, что при температурах, при которых прописываются спектры DLTS, $\Delta\phi_1 \ll E_{w(0.39)} - E_{w(0.23)}$ ($\Delta\phi_1 = 0.06$ эВ, $E_1 - E_2 = 0.16$ эВ). Температурная зависимость измеряемой концентрации других дефектов (например, А-центров при нейтронном облучении) гораздо сложнее, так как зависит от распределения этих дефектов в ЛО.

Представляет интерес исследовать зависимость величины $\delta(T)$ от параметров, характеризующих ЛО (полное число дефектов в одном ЛО M_0 , характерный размер области R_0 и глубина залегания ГУ E_r), а также от вида распределения ГУ в локальной области. Общие закономерности зависимости доли заряженных ГУ от параметров M_0 (а), R_0 (б) и E_r (в) представлены на рис. П.5. Уменьшение M_0 или увеличение R_0 приводит к более слабой зависимости $\delta(T)$. Аналогичный эффект наблюдается и при уменьшении глубины залегания уровня в запрещенной зоне. На рис. П.6 приведены зависимости $\delta(T)$ для дефектов с положением уровня в запрещенной зоне $E_c = 0.4$ эВ при разных функциях их распределения в ЛО. В качестве возможных функций распределения были взяты

$$f_1 = \frac{1}{(2\pi R_0^2)^{1.5}} \exp\left(-\frac{R^2}{2R_0^2}\right) - \text{кривая 1}, \quad f_2 = \frac{1}{8\pi R_0^3} \exp\left(-\frac{R}{R_0}\right) - \text{кривая 2},$$

$$f_3 = \frac{3}{4\pi R_0^3} \text{ при } r \leq R_0 \text{ и } f_3 = 0 \text{ при } r > R_0 - \text{кривая 3 и} \quad (\text{П-21})$$

$$f_4 = \frac{3}{\pi R_0^3} \left(1 - \frac{R}{R_0}\right) - \text{кривая 4 (см. вставку на рис. П.6.).}$$

R_0 при расчетах оставалось постоянным, а M_0 выбиралось так, чтобы обеспечивать постоянной максимальную концентрацию дефектов в центре для всех указанных выше функций распределения ГУ в ЛО.

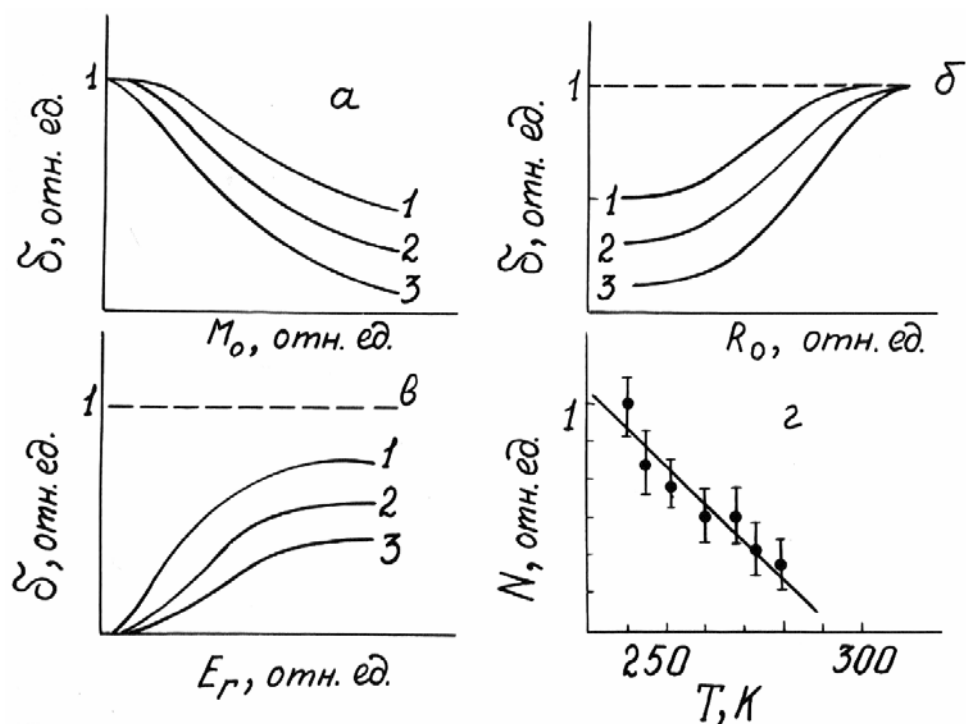


Рис. П.5 Зависимости доли заряженных ГУ, локализованных в скоплении δ , от полного числа дефектов в скоплении M_0 (а), характерного размера R_0 (б), глубины залегания уровня в зоне E_x (в) и изменение доли заряженных дивакансий в нейтронно-облученном кремнии от температуры наблюдения пика DLTS (г). Параметром на рисунке является температура ($T_1 < T_2 < T_3$).

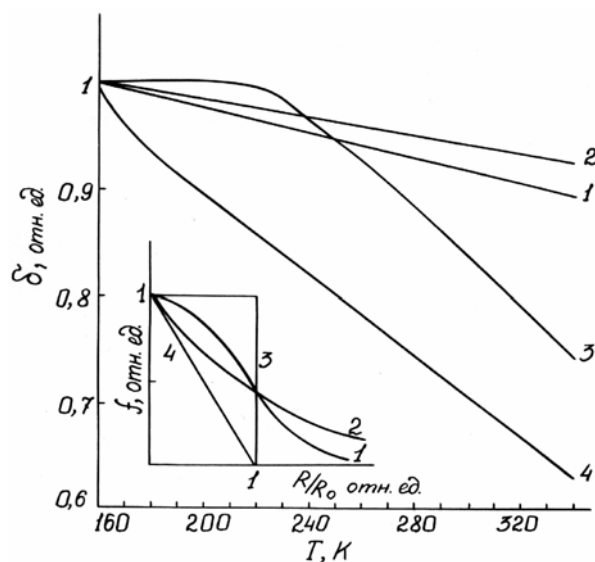


Рис. П.6 Зависимость доли заряженных ГУ, локализованных в скоплении δ , от T наблюдения для разных функций распределения ГУ при параметрах ЛО: $E_x = 0.4$ эВ, $R_0 = 100$ Å. На вставке приведены соответствующие функции распределения.

Сравнение результатов расчета с экспериментом (на рис. П.5г приведена экспериментальная зависимость доли заряженных дивакансий (уровень E_c -0.39 эВ), сосредоточенных в разупорядоченных областях в кремнии, облученном нейтронами высоких энергий) не позволяет определить вид функции распределения ГУ в ЛО из-за относительно небольшого интервала изменения температуры наблюдения пика DLTS при проведении эксперимента. В то же время, задавшись видом распределения ГУ в ЛС, можно рассчитать параметры скопления R_0 и M_0 .

Таким образом, в случае локально-неоднородного распределения глубоких уровней анализ температурной зависимости амплитуды сигнала DLTS дает возможность определить параметры заданной функции распределения ГУ в ЛО.

Глава 2. Структуры КНИ, сформированные при гидростатическом давлении в имплантированном кремнии

При изучении влияния внешних и внутренних деформационных полей на свойства гетероструктур нужно учитывать их особенности, связанные с технологиями создания. Имплантация кислорода и/или азота является в настоящее время одним из основных методов создания структур КНИ. Имплантация кислорода реально широко применяется для создания структур SIMOX, которые занимают первое место среди разных типов структур КНИ по объему производства. Основной проблемой всех технологий создания структур КНИ, основанных на имплантации высоких доз ионов, является устранение остаточных радиационных дефектов. Так, в первых разработках структур SIMOX использовали большие дозы имплантации кислорода – $1.8 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (High Dose - HD SIMOX) и, соответственно, получали плотность дислокаций 10^6 см^{-2} [32]. В настоящее время в мире разработаны способы снижения дозы имплантации [23], разработана технологии внутреннего окисления [20] и другие технологические приемы, позволяющие снизить дефектность отсеченного слоя КНИ. Решение этой задачи еще не завершено, и концентрация дислокаций в отсеченном слое кремния структур SIMOX составляет 10^3 см^{-3} . В данной работе будет опробован новый подход к решению проблемы остаточных радиационных дефектов в кремнии, имплантированном ионами кислорода, основанный на использовании высокого гидростатического давления при отжиге.

Азот более привлекателен для создания скрытого диэлектрика [33]: так как (1) азот легко диффундирует в кремнии к включениям фазы Si_3N_4 и вступает в реакцию, (2) нужная доза азота для создания одной и той же толщины диэлектрика ниже, чем доза кислорода (например, $1.4 \times 10^{18} \text{ N/см}^2$ и $4 \times 10^{18} \text{ O/см}^2$), (3) температура имплантации и отжига также ниже, чем для структур SIMOX (300 и 1200°C по сравнению с 600 и 1350°C для SIMOX), (4) благодаря более низким дозам примерно на 2 порядка снижается остаточная концентрация дефектов, (5) коэффициент термического расширения нитрида ближе к коэффициенту термического расширения кремния, (6) нитрид или оксинитрид крайне привлекателен с точки зрения повышения радиационной стойкости структур КНИ. Однако ряд проблем до настоящего времени препятствует использованию структур со скрытым нитридом [33]: (1) кристаллизация Si_3N_4 при отжиге и, как следствие, образование включений кремния и рост токов утечки через нитрид, (2) неоднородность толщины отсеченного слоя кремния и нитрида, (3) низкий коэффициент диффузии азота в нитриде ведет к образованию пузырьков газа и отрыву рабочего слоя кремния при отжиге. Другое объяснение нарушения (растрескивания) отсеченного слоя кремния – это высокие

деформации, возникающие при кристаллизации нитрида при температурах отжига выше 1000°C [134]. В последнее время особое внимание уделяется развитию технологии создания скрытого оксинитрида путем со-имплантации азота и кислорода. [135]. Технология со-имплантации азота и кислорода развивалась и ранее и было показано, что при отжиге происходит стягивание азота и кислорода, что облегчает создание единого изолирующего слоя [34]. Было найдено, что наилучшие электрофизические и структурные характеристики получаются при соотношении доз азота и кислорода $D_N/D_O \sim 2 - 3.5$ [136]. Недавно появился новый всплеск интереса и даже появились реальные структуры КНИ SIMON, содержащие оксинитрид в качестве скрытого диэлектрического слоя. [137].

Основываясь на данных главы 1, можно ожидать, что использование высокого гидростатического давления даст положительный эффект для технологий создания структур КНИ, использующих имплантацию высоких доз ионов. Так было показано, что в кремнии, имплантированном невысокими дозами кислорода, при отжиге под давлением происходит устранение радиационных дефектов из кремния и геттерирование их на кислородных преципитатах. В данной главе анализируется влияние высокого гидростатического давления на формирование гетероструктур Si/SiO₂ и Si/Si₃N₄, в имплантированном кремнии [138,139,140].

2.1. Гидростатическое давление как способ управления зоной локализации дефектов в гетеросистемах

Рассмотрим, к каким эффектам приводит использование повышенного гидростатического давления аргона при формировании структур КНИ в кремнии, имплантированном кислородом или азотом. Режимы имплантации и отжига образцов приведены в таблице 2.1.

На рис.2.1 и 2.2 представлены данные микроскопии для образцов, облученных ионами кислорода дозами 1×10^{15} и 6×10^{17} см⁻² и отоженных при разных температурах и давлениях. В случае отжига при атмосферном давлении или при давлении до 0.1 ГПа в отсеченном слое кремния и в подложке наблюдается большое количество структурных дефектов (дислокаций и двойников). При этом сформированный во время отжига слой оксида содержит некоторое количество включений кремния. В случае использования высокого давления (~1 ГПа) ситуация резко меняется: отсеченный слой кремния и подложка становятся практически свободными от протяженных дефектов, а скрытый слой оксида содержит гораздо более сложный набор дефектов.

Таблица 2.1. Параметры имплантации, режимы отжига и типы получившихся структур КНИ

ион	образец	Е, кэВ R _p , мкм	доза, см ⁻²	Режим отжига	тип КНИ
N ₂ ⁺	N1	140 кэВ, 0.18 мкм	1x10 ¹⁷	1130°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	n-Si/Si ₃ N ₄ /n-Si
				1130°C, 5h, 1.4 GPa	n-Si/Si ₃ N ₄ /n-Si
	N2		8.5x10 ¹⁷	800°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	-
				800°C, 5h, 1.1 GPa	n-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si
	N3			1000°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	p-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si
				1000°C, 5h, 1.1 GPa	n-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si
	N4			1130°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	p-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si
				1130°C, 5h, 10 ⁻² GPa	p-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si
				1130°C, 5h, 1.1 GPa	n-Si/Si ₃ N ₄ /n-Si
	N5		1x10 ¹⁸	1130°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	n-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si
1130°C, 5h, 1.1 GPa		p-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si			
N ⁺	N6	5x10 ¹⁷	1130°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	n-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si	
			1130°C, 5h, 1.1 GPa	n-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si	
O ⁺	O1	170 кэВ, 0.35 мкм	6x10 ¹⁷	800°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	n-Si/SiO ₂ /p-Si
				800°C, 5h, 1.2 GPa	n-Si/SiO ₂ /p-Si
	O2			960°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	n-Si/SiO ₂ /p-Si
				960°C, 5h, 1.0 GPa	n-Si/SiO ₂ /p-Si
	O3			1130°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	n-Si/SiO ₂ /p-Si
				1130°C, 5h, 0.1 GPa	n-Si/SiO ₂ /p-Si
				1130°C, 5h, 1.2 GPa	n-Si/SiO ₂ /p-Si
	O4	2x10 ¹⁸	1130°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	p-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si	
			1130°C, 5h, 10 ⁻² GPa	p-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si	
	O5	200 кэВ, 0.4 мкм	1x10 ¹⁶	1130°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	-
				1130°C, 5h, 10 ⁻² GPa	-
	O6	1x10 ¹⁷	1130°C, 5h, 10 ⁻⁴ GPa	п-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si	
1130°C, 5h, 10 ⁻² GPa			п-Si/Si ₃ N ₄ /p-Si		

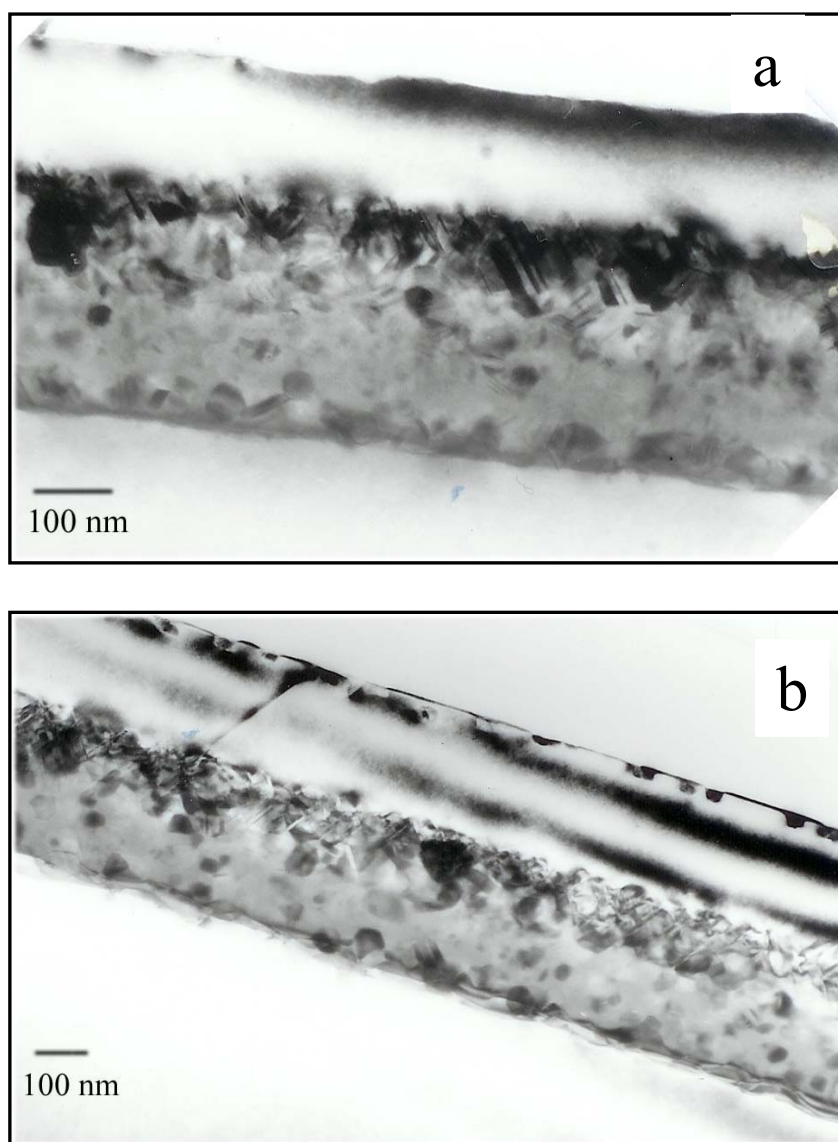


Рис.2.1. ТЕМ изображения Cz-Si, имплантированных ионами кислорода ($F = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, 170 кэВ) и отожженных при 1130°C (a) и 1200°C (b) в течение 5 ч при давлении 1.2 ГПа .

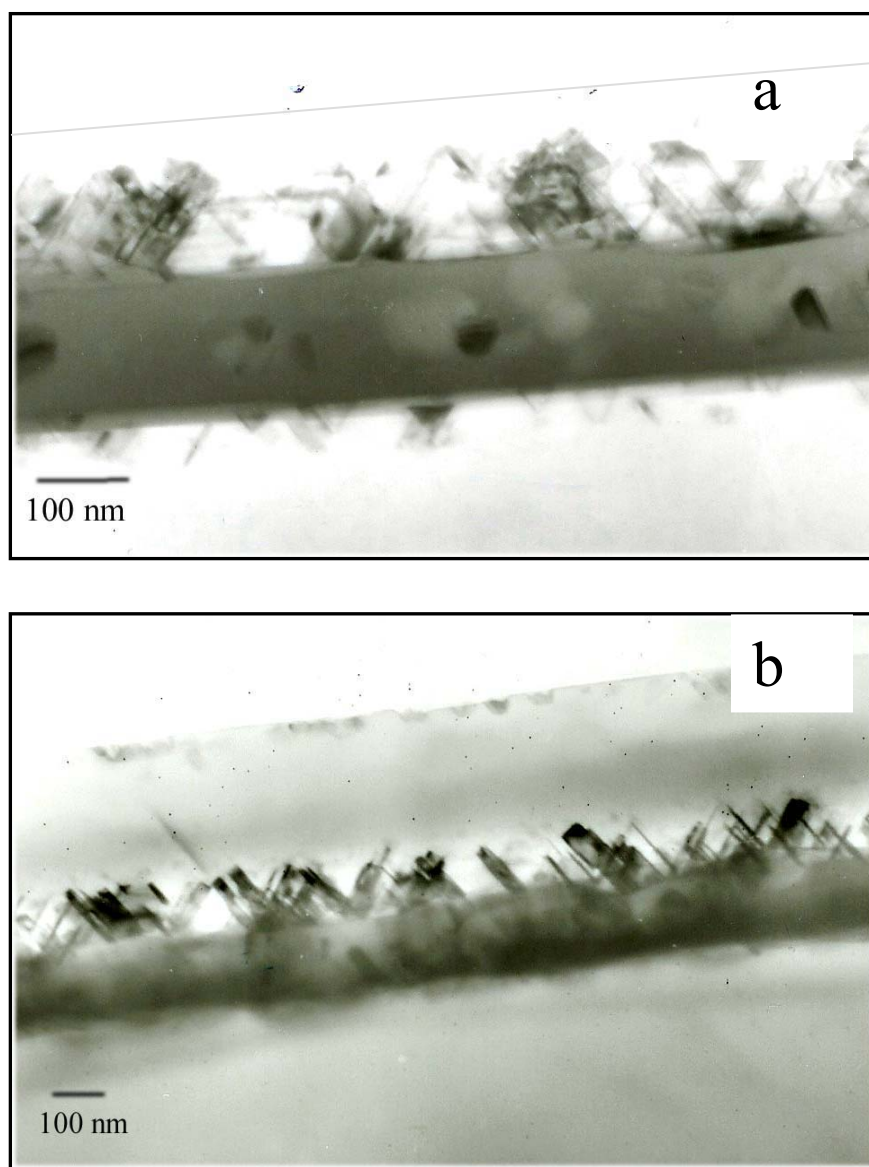


Рис.2.2. ТЕМ изображения Cz-Si, имплантированных ионами кислорода ($F = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, 170 кэВ) и отожженных при 1300°C в течение 5 ч при атмосферном давлении (а) и 1.2 ГПа (b).

Особо следует подчеркнуть, что наблюдается формирование толстого переходного слоя, содержащего большое количество дефектов междоузельного типа. Причем, переходной слой формируется за счет объема окисла, приводя к существенному уменьшению толщины последнего.

В случае имплантации азота, как следует из рис. 2.3, отжиг под давлением также приводит к формированию отсеченного слоя кремния свободного от протяженных дефектов. В то же время данные микроскопии, позволяющие судить о наличии дефектов в скрытом диэлектрике (рис.2.3), демонстрируют, что в условиях давления формирование переходного слоя на гетерогранице Si/SiN_x, содержащего большое количество дефектов междоузельного типа (как это имело место в случае гетерограницы Si/SiO₂), не наблюдается. На гетерогранице наблюдается только слой нанокристаллов кремния, размер которых уменьшается в случае использования давления при отжиге. Дифракция электронов подтверждает, что это именно нанокристаллы кремния. Сравнение толщин слоев структур, имплантированных дозой азота $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (N1), и отожженных при разном давлении показывает следующее: толщины отсеченного слоя кремния составляют 147 и 153 нм, нитрида – 45 и 60 нм в образцах, отожженных при атмосферном и высоком давлении соответственно. Таким образом, использование давления приводит к увеличению толщины нитрида. Это согласуется с данными, полученными методом SIMS, что давление замедляет уход кислорода из имплантированного слоя. Кроме того, как видно на рисунке 2.3 в случае использования высокого давления формируется более ровная гетерограница Si/SiN_x.

Формирование существенно более толстого слоя скрытого нитрида с более ровной гетерограницей связано с тем, что использование гидростатического давления создает условия, для эффективного протекания химической реакции [141] между кремнием и азотом, в результате чего и формируется слой скрытого нитрида. Давление снижает барьер реакции между кремнием и азотом, понижая тем самым температуру протекания реакции и повышает степень реагирования кремния. Кроме того, давление увеличивает скорость рекристаллизации кремния, аморфизированного ионной имплантацией [142,143]. Другие процессы, такие как диффузионное разбегание азота при отжиге, образование комплексов (пар атомов азота и др.) не являются доминирующими. Однородность количества имплантированного азота вдоль поверхности образца при условии высокой эффективности протекания реакции и обеспечивает постоянную толщину слоя нитрида с относительно ровной гетерограницей. Кроме того, рельеф гетерограницы при достаточно высоких температурах отжига связывают с формированием отдельных зерен нитрида, размер которых и определяет флуктуации на

гетерогранице [144]. Использование давления должно приводить к формированию более мелких зерен в большей концентрации (см. глава 1), уменьшая в результате рельеф гетерограницы.

Для дозы $8.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ отсеченный слой кремния представляет собой поликристалл с тонким слоем аморфного кремния на поверхности. В случае использования высокого давления на поверхности формируется еще и тонкий монокристаллический слой кремния. Слой нитрида включает в себя аморфный нитрид со слоем пор в середине. Толщины всех слоев практически не зависят от давления, использованного при отжиге. Вблизи гетерограницы с отсеченным слоем кремния нитрид содержит нанокристаллы кремния, размер нанокристаллов также уменьшается в структурах КНИ, отожженных под давлением.

На рис.2.4. представлены кривые дифракционного отражения, снятые в режиме $2\theta/\omega$ -сканирования для структур N1, имплантированных азотом и отожженных при разных температурах и давлении. Видно, что увеличение давления приводит к появлению или росту амплитуды интерференционных пиков, что соответствует улучшению качества гетерограницы. Такой вывод согласуется с данными микроскопии. Кроме того, из интерференционных пиков была определена толщина отсеченного слоя кремния и она составила 160 нм для температуры отжига 1130°C независимо от величины давления, и 140 нм для структур, отожженных при 1200°C под давлением (в случае использования атмосферного давления интерференция отсутствует, что не позволяет определить толщину слоя кремния).

Кривые дифракционного отражения, снятые в режиме $2\theta/\omega$ -сканирования для образца N4, показали отсутствие интерференционных пиков независимо от давления, использованного при отжиге. Карты распределения дифракционного отражения для структур N2 демонстрируют факт, что увеличение давления приводит к уменьшению диффузного рассеяния и улучшению структуры в целом. Это соответствует, прежде всего, отсутствию нарушений отсеченного слоя кремния, что подтверждается данными микроскопии.

Данные SIMS для образцов N1, отожженных при высоком давлении показывают формирование более резких границ нитрида с кремнием, и некоторое увеличение концентрации кислорода, геттерируемого в нитрид в процессе отжига (слоевая концентрация кислорода составила $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в случае отжига под давлением, по сравнению с $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$).

Использование давления приводит к еще одному положительному эффекту в структурах КНИ со скрытым нитридом – это отсутствие дефектов, связанных с

разрушением отсеченного слоя кремния. Такие дефекты (вставка на рис.2.3), как известно, являются одной из проблем для КНИ со скрытым нитридом. Механизм их возникновения связывают с низким коэффициентом диффузии азота в нитриде, что приводит к образованию пор, содержащих азот, разрастанием этих пор и накоплению азота в них и формированием блистеров, приводящих к разрушению отсеченного слоя кремния [32] и с кристаллизацией нитрида [134]. В случае использования давления такие дефекты не формируются. Аналогичное влияние давления наблюдалось для кремния, имплантированного ионами водорода, когда термообработки при атмосферном давлении также приводили к формированию блистеров, а отжиги при давлении ~ 1 ГПа полностью подавляли блистеры (этот эффект обсуждается в разделе 1.6). В работах [145,146] показано, что последовательное облучение встречными пучками ионов азота и аргона стимулирует при последующем отжиге реакцию между кремнием и азотом и разрушает центры кристаллизации, улучшая тем самым свойства захороненного нитрида и подавляя растрескивание отсеченного слоя кремния.

2.2. Анализ свойств скрытого диэлектрика в структурах КНИ в зависимости от величины давления, использованного при их создании

Из C-V характеристик извлекались три группы параметров структур: (1) по максимальному значению емкости рассчитывалась эффективная толщина скрытого диэлектрика, (2) по виду C-V характеристик определялись типы проводимости слоев кремния, а по величине модуляции емкости определялись средние концентрации в отсеченном слое кремния и в подложке (концентрации носителей в отсеченном слое кремния и подложке обсуждаются в главе 6), (3) напряжение плоских зон V_{FB} для обеих областей модуляции емкости и напряжения, соответствующие положению уровня Ферми в середине зоны проводимости, V_{mg} были использованы для расчета заряда в скрытом диэлектрике Q_f и плотности поверхностных состояний Q_{ss} . ($Q_f + Q_{ss} = V_{FB}C_{max}/q$, $Q_{ss} = , V_{mg}C_{max}/q$, где q – заряд электрона, C_{max} – максимальное значение емкости, определяемое толщиной скрытого диэлектрика). Кроме C-V характеристик измерялись вольт - амперные характеристики структур КНИ. Все измерения проводились на меза-структурах.

На рис.2.5 представлены для примера C-V характеристики структур КНИ, сформированных в образцах, имплантированных кислородом, во время отжига их при разных давлениях. Две области модуляции емкости связаны с формированием ОПЗ в отсеченном слое кремния (положительные напряжения) и в подложке (отрицательные напряжения).

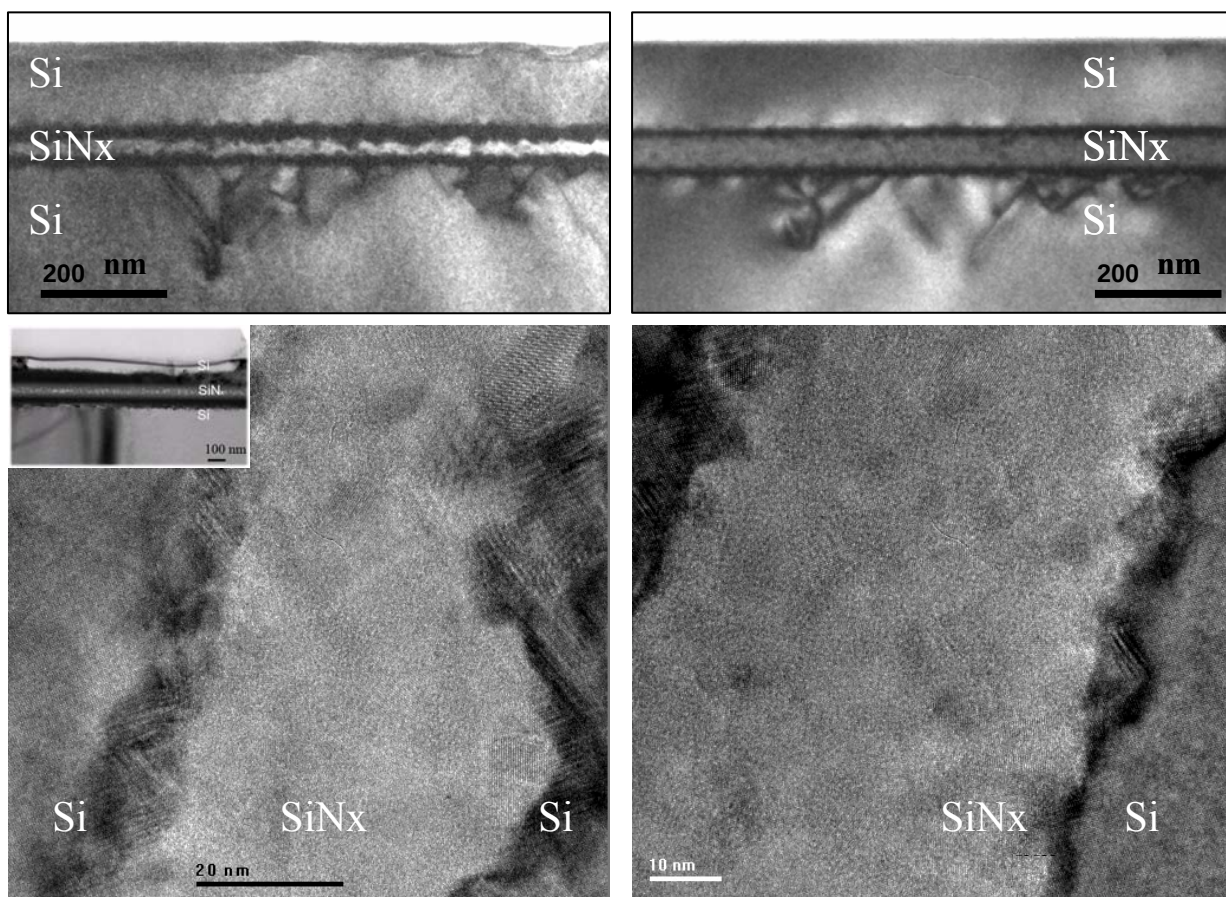


Рис. 2.3. ТЕМ изображения Cz-Si, имплантированных ионами азота ($F = 1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, 140 кэВ) и отожженных при 1130°C в течение 5 ч при атмосферном давлении (слева) и давлении 1.1 ГПа (справа) .. Вставка – дефекты отсеченного слоя кремния, наблюдаемые в условиях отжига при атмосферном давлении.

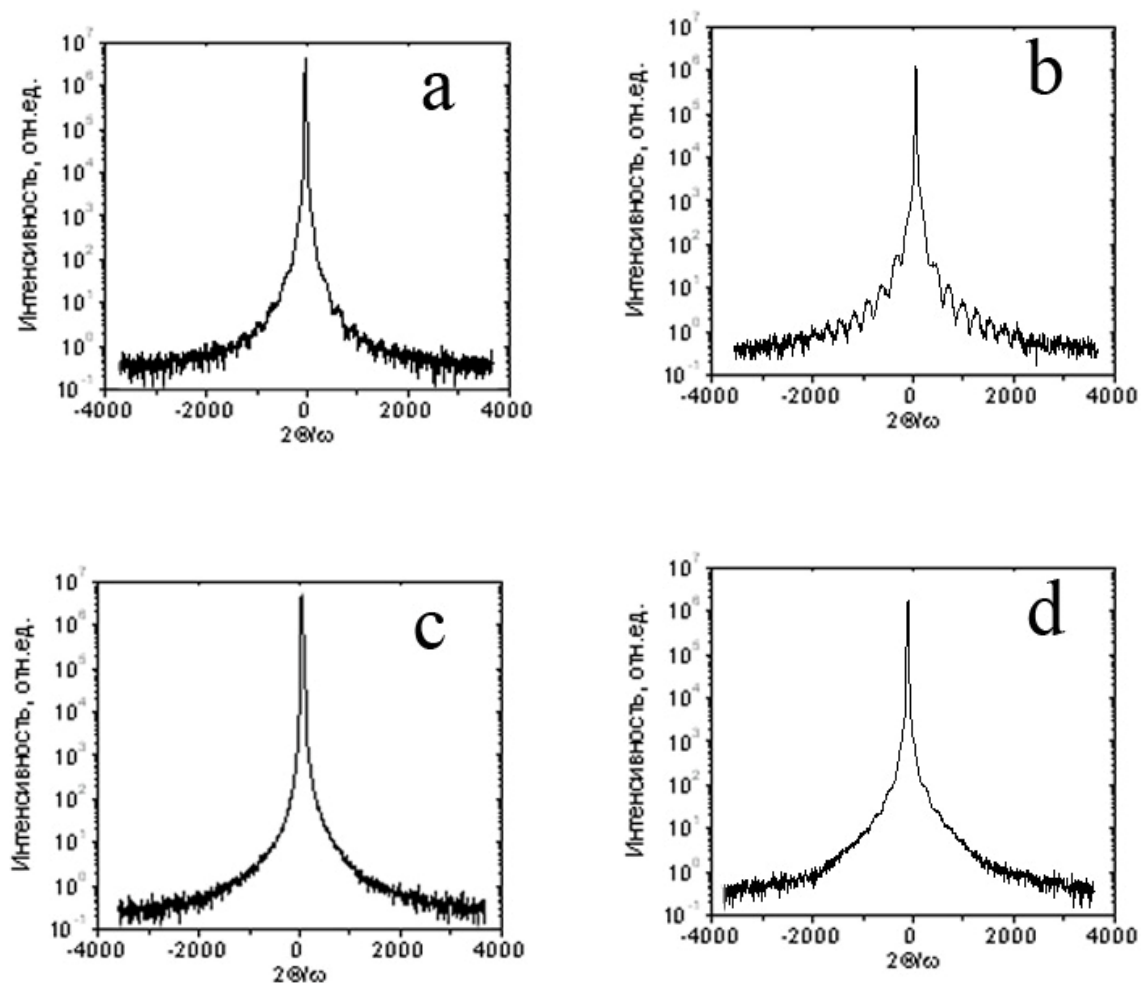
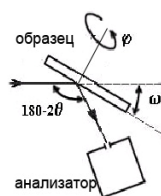


Рис.2.4. Кривые качания $2\Theta/\omega$ для структур, созданных имплантацией азота N_2^+ с энергией 140 кэВ и дозой $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, отожженных при температуре 1130 (а, б) и 1250°C (с, д) при атмосферном давлении (а, с) и 1.1 ГПа (б,д). Более подробно методика измерения описана в параграфе 5.2.



Для того, чтобы однозначно понять связь между областями модуляции емкости и формированием ОПЗ в разных слоях проводилось травление отсеченного слоя кремния и сравнение C-V характеристик до и после травления. Увеличение давления приводит только к некоторому уменьшению емкости структур, тогда как изменения диапазонов модуляции емкости практически не происходит.

Для всех структур, кроме О4 (см. таблицу 3.1.) токи утечки через скрытый диэлектрик были менее 10^{-6} А. Влияние отжига под высоким давлением на параметры структур КНИ наиболее хорошо видно на примере структуры О4, созданной с использованием максимальной дозы кислорода. На рис. 2.6. представлены вольт - амперные характеристики структуры О4, отожженной при разных давлениях. Видно, что ток через скрытый окисел заметно возрастает с ростом использованного давления. Вернемся к параметрам, извлекаемым из C-V характеристик структур КНИ. На рис.2.7. и 2.8. представлены зависимости эффективной толщины скрытого диэлектрика от температуры отжига и использованного давления. Уменьшение толщины окисла с увеличением температуры связано с частичным уходом имплантированного кислорода в кремнии при отжиге. На рис.2.7. для сравнения приведены толщины окислов по данным микроскопии, толщина переходного слоя была включена в толщину скрытого диэлектрика. Видно, что толщины, полученные из вольт - фарадных характеристик существенно меньше толщин, определенных с помощью микроскопии. Причем использование высокого давления при отжиге приводит к уменьшению эффективной толщины окисла.

Зависимости эффективной толщины нитрида, определенные из CV характеристик (рис.2.9.) как функции давления, дозы азота и температуры отжига представлены на рис. 2.10. На рисунке для сравнения приведены данные, полученные из измерений методом SIMS и микроскопии. Из этого сравнения видно, что в случае нитрида из C-V характеристик получаются значения, превышающие реальные значения толщины скрытого нитрида. Это связано, скорее всего, с наличием относительно высоких значений зарядов в нитриде, приводящих к ситуации, когда некоторое ОПЗ при любых напряжениях присутствует около гетерограницы и суммируется с толщиной диэлектрика. Использование высокого давления при отжиге приводит к сильному уменьшению эффективной толщины не только за счет уменьшения реальной толщины, но и за счет изменения знака заряда в диэлектрике. При увеличении дозы имплантации при атмосферном давлении d , как и положено, растет. В случае отжига под давлением d уменьшается. Уменьшение d от температуры отжига связано также с частичным растворением азота в кремнии при отжиге.

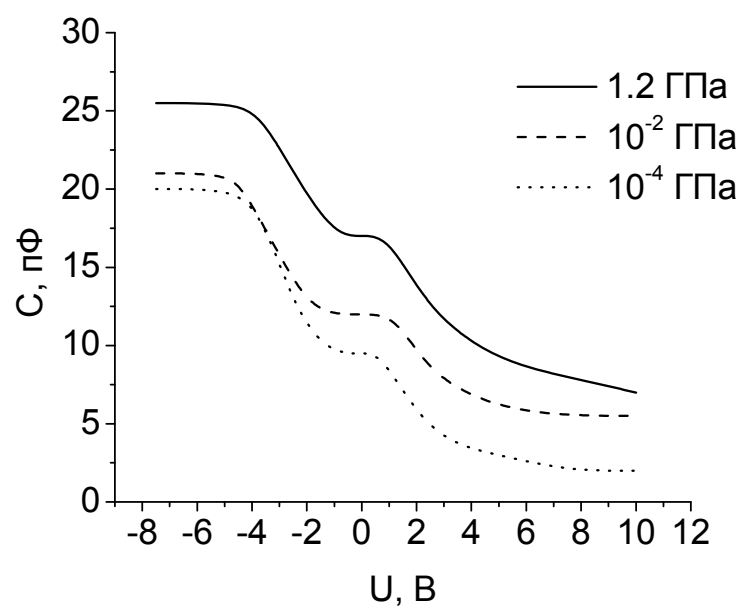


Рис.2.5. C-V характеристики структур КНИ, сформированных в образцах ОЗ ($F = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$), отожженных при разных давлениях.

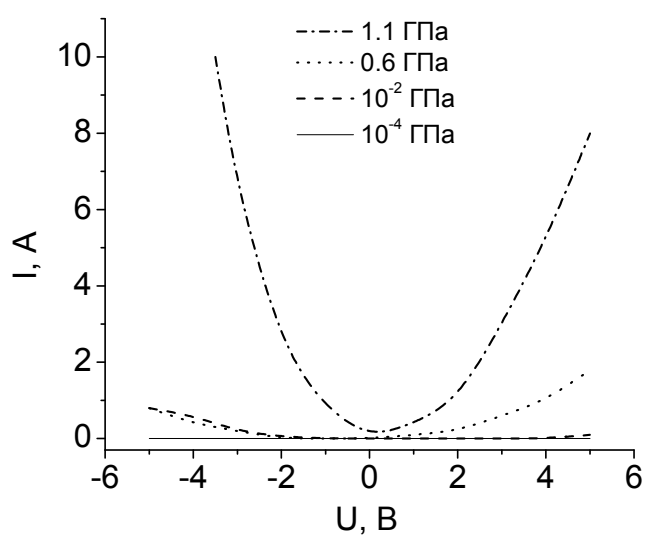


Рис.2.6. Вольт - амперные характеристики структур О4 ($F = 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$), отожженных при 1130°C в течение 5 ч, в зависимости от величины давления.

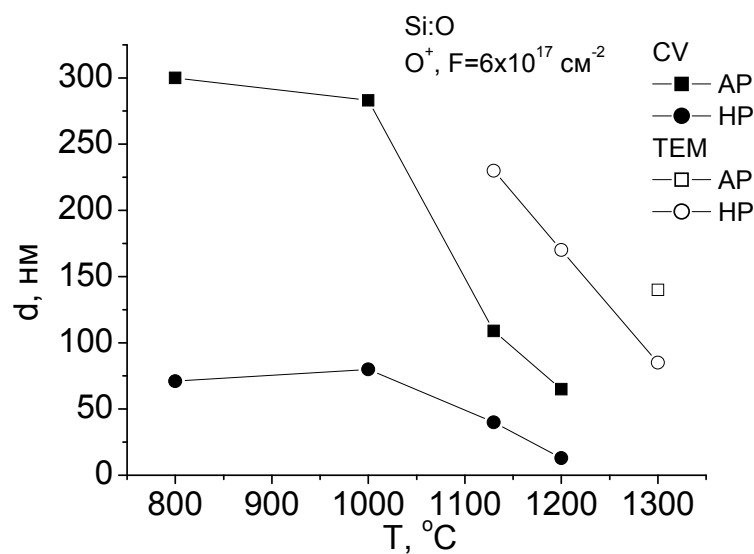


Рис. 2.7. Эффективная толщина скрытого диэлектрика структур КНИ, созданных имплантацией кислорода в зависимости от температуры отжига структур. Толщина диэлектрика извлекалась из данных C-V характеристик и данных микроскопии (без учета переходного слоя). AP – структуры, отожженные при атмосферном давлении, HP – при давлении 1.2 ГПа.

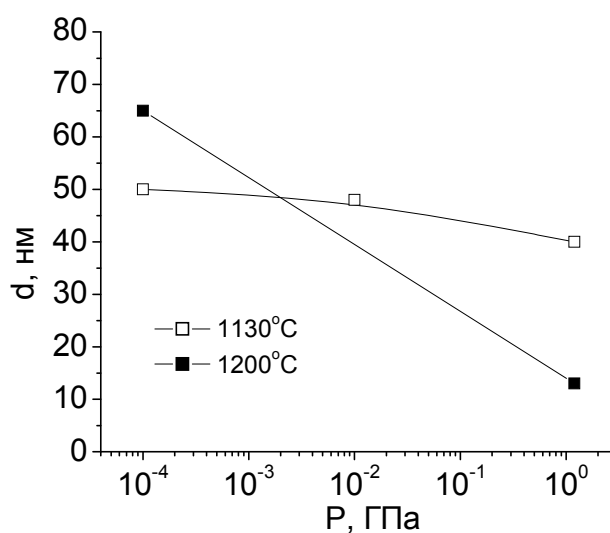


Рис. 2.8. Эффективная толщина скрытого диэлектрика структур КНИ, созданных имплантацией кислорода ($F = 6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) в зависимости от величины использованного давления.

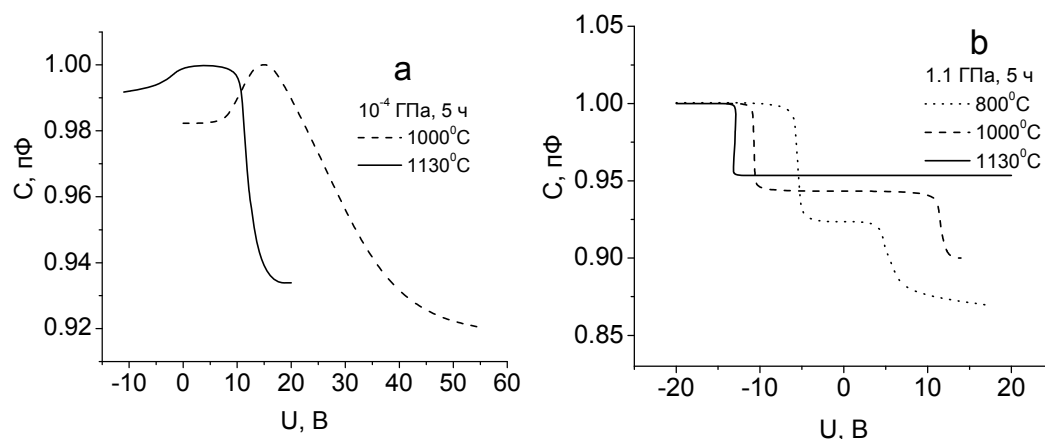


Рис. 2.9. C-V характеристики структур КНИ, сформированных имплантацией азота (N3-N4, $F = 8.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) и последующим отжигом при разных давлениях.

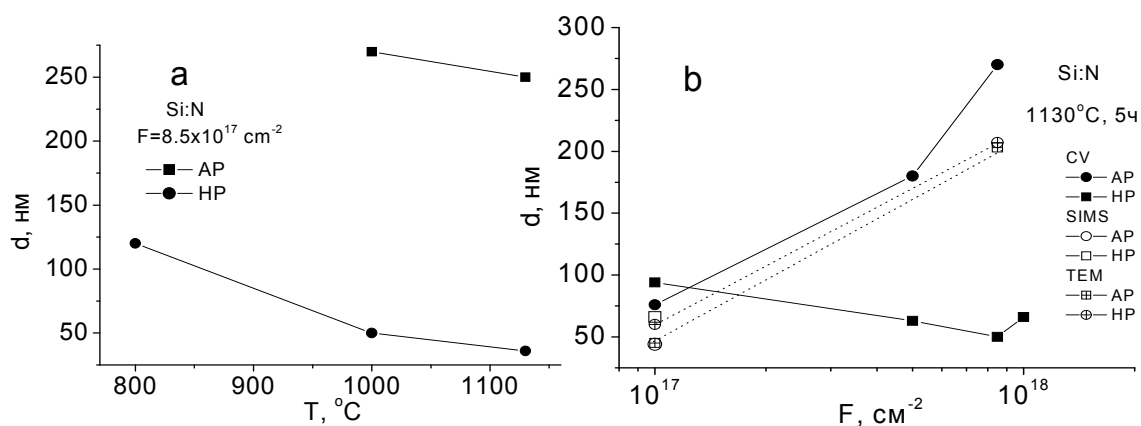


Рис. 2.10. Зависимость эффективной толщины скрытого нитрида, определенной из C-V характеристик, (а) от температуры отжига для структур N3 - N4 ($F = 8.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) и (б) от дозы имплантированных ионов азота. Для сравнения приведены данные, полученные из измерений методом SIMS и TEM.

2.3. Заряды в диэлектрике и на поверхностных состояниях структур КНИ

Следующий параметр, извлекаемый из C-V характеристик - заряд в диэлектрике, приведенный к границе отсеченный слой кремния / окисел, Q_f , и к границе скрытый окисел / подложка, Q_s . На рис.2.11, 2.12 представлен заряд, определенный по напряжению плоских зон V_{FB} , в зависимости от температуры отжига структур и давления для структур, созданных имплантацией кислорода. Видно, что заряд слабо меняется при приложении давления для относительно высоких температур отжига. С ростом температуры наблюдаются противоположные тенденции изменения заряда для термообработок при атмосферном и повышенном давлении. По данным C-V характеристик были также определены величины зарядов по напряжению V_{mg} , соответствующему положению уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны и определена плотность состояний на гетерограницах $D_{it} = Q(V_{mg}) - Q(V_{FB})$. В результате было получено, что $D_{it} \sim (6-8) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ независимо от температуры отжига и величины давления. Таким образом, в целом, изменение давления приводило к изменению величины заряда в диэлектрике не более чем в 2-3 раза и еще более слабому изменению плотности поверхностных состояний, и это несмотря на формирование толстого (десятки нанометров) переходного слоя, содержащего междоузельные дефекты.

Из C-V характеристик структур КНИ, созданных имплантацией азота дозой $8.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отожженных при $T = 800 - 1130^\circ \text{C}$ и разных давлениях (рис. 2.9), видно, что тип C-V характеристик меняется в случае использования давления. При атмосферном давлении формируются структуры с p-типом проводимости в отсеченном слое кремния, а при использовании давления в отсеченном слое кремния уже наблюдается n-тип проводимости. Сдвиг C-V характеристик по напряжению в зависимости от температуры отжига говорит о существенном изменении зарядов в скрытом диэлектрике. На рис. 2.13 и 2.14 приведены значения зарядов на гетерограницах в зависимости от температуры отжига и давления. Видно, что положительный заряд наблюдается только в случае отжига при атмосферном давлении и только на границе отсеченный слой кремния / нитрид. В остальных случаях заряд отрицательный. Использование давления увеличивает заряд на один - два порядка, в зависимости от температуры отжига. Оценки плотности состояний на гетерогранице показали, что $D_{it} \sim (4-20) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, т.е. сильно варьируется в зависимости от величины давления и температуры.

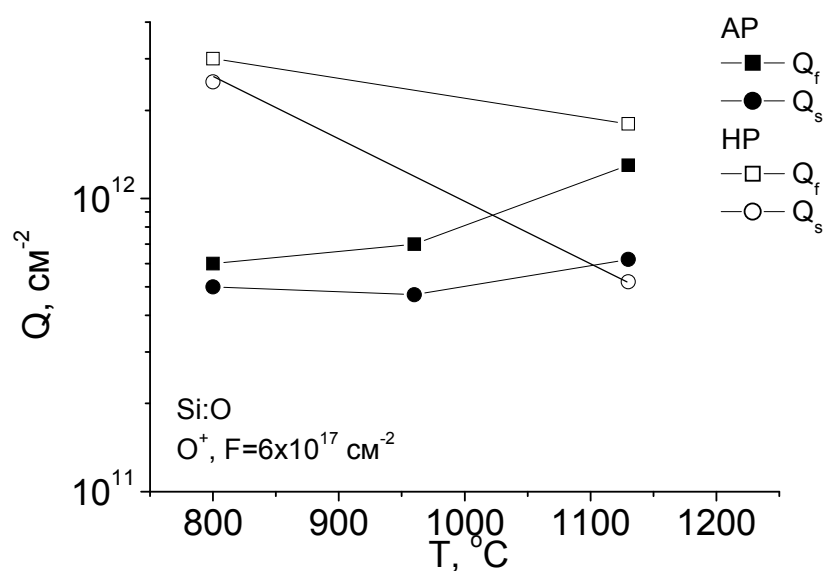


Рис.2.11. Заряд в диэлектрике, приведенный к границе отсеченный слой кремния / окисел, Q_f , и к границе скрытый окисел / подложка, Q_s , определенные по напряжению плоских зон, в зависимости от температуры отжига структур ОЗ. АР – атмосферное давление, НР – высокое давление.

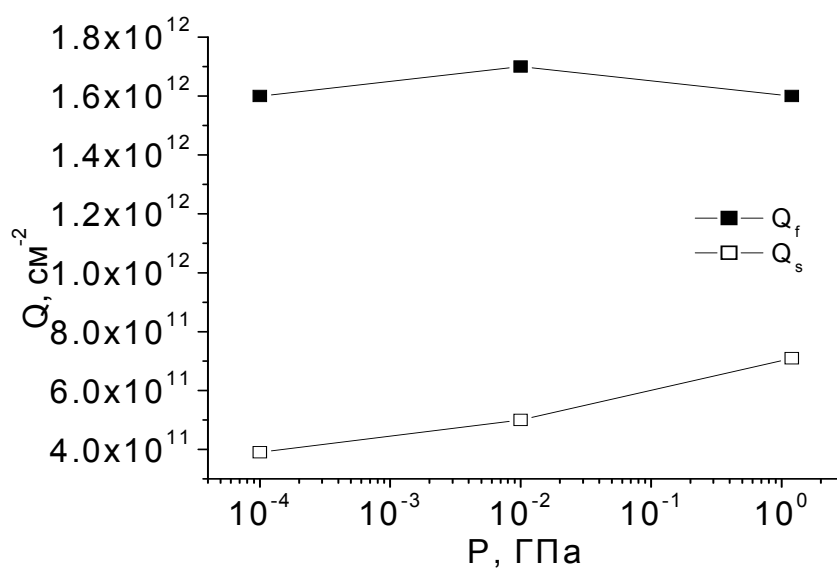


Рис.2.12. Заряд в диэлектрике, приведенный к границе отсеченный слой кремния / окисел, Q_f , и к границе скрытый окисел / подложка, Q_s , определенные по напряжению плоских зон, в зависимости от давления, приложенного во время отжига структур ОЗ при температуре 1130°C в течение 5 ч.

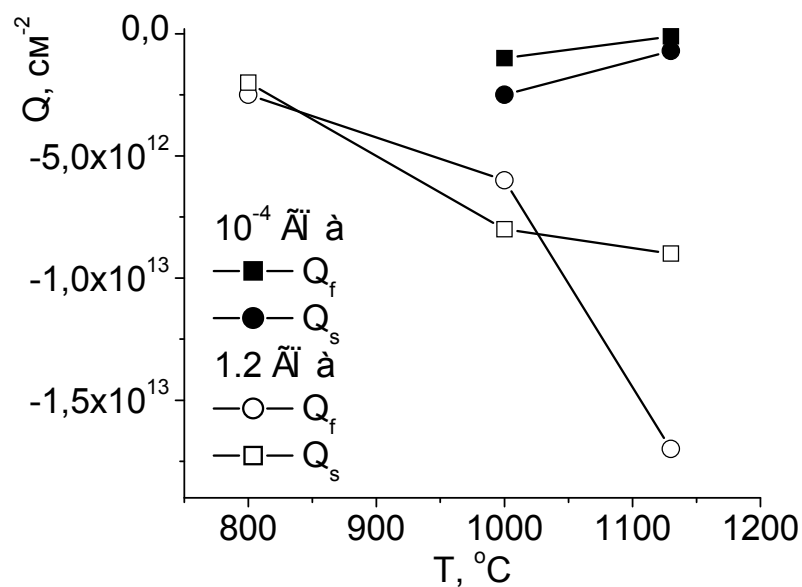


Рис.2.13. Заряд в диэлектрике, приведенный к границе отсеченный слой кремния / окисел, Q_f , и к границе скрытый окисел / подложка, Q_s , определенные по напряжению V_{mg} , соответствующему положению уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны, в зависимости от температуры отжига структуры N4.

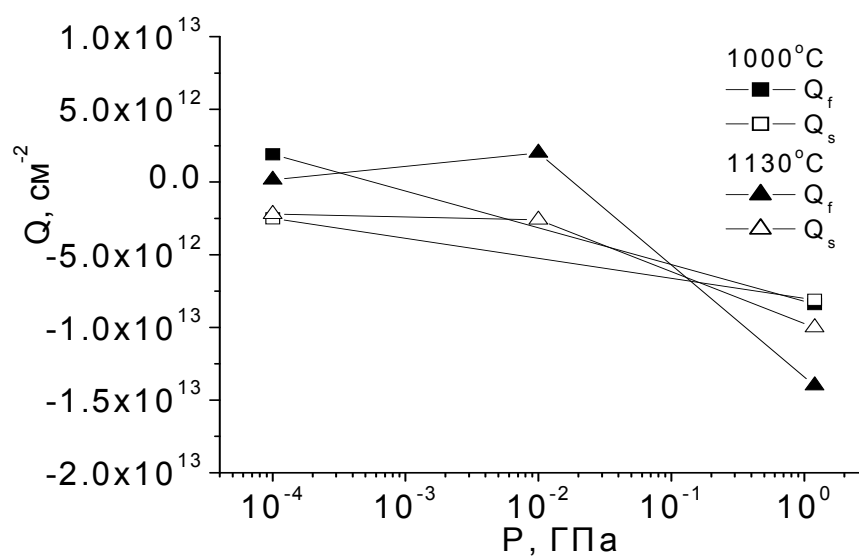


Рис.2.14. Заряд в диэлектрике, приведенный к границе отсеченный слой кремния / окисел, Q_f , и к границе скрытый окисел / подложка, Q_s , определенные по напряжению плоских зон, в зависимости от давления при отжиге структуры N4.

2.4. Сравнительный анализ влияния давления на параметры структур КНИ

Более полное удаление радиационных дефектов из отсеченного слоя кремния является общим эффектом, наблюдаемым в структурах, созданных имплантацией азота и кислорода в случае использования высокого давления. В результате дислокационные петли и другие структурные нарушения не наблюдаются в отсеченном слое уже при температурах отжига 1000°C и выше.

Соотношение между параметрами решетки кремния и оксида, и кремния и нитрида различны. Напряжение на гетерогранице в случае отжига при давлении может быть рассчитано с использованием выражения [147]

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{K_d}{3K_d + 4G_{Si}} \left[P \left(\frac{1}{K_{Si}} - \frac{1}{K_d} \right) + \Delta T (\beta_d - \beta_{Si}) \right], \quad 2.1$$

где K_{Si} и K_d – модули упругости кремния и диэлектрика, β_{Si} и β_d – коэффициенты термического расширения, G – модуль сдвига, P – величина давления, ΔT – изменение температуры. $K_{Si} = 94.4$ GPa, $K_{SiO_2} = 40.7$ GPa, $K_{Si_3N_4} = 310$ GPa (были использованы значения констант для объемного материала), $G = 79.9$ GPa, $\beta_{Si} = 2.6 \times 10^{-6}$ K⁻¹, $\beta_{SiO_2} = 5.5 \times 10^{-7}$ K⁻¹, $\beta_{Si_3N_4} = 3.3 \times 10^{-6}$ K⁻¹. Изменение напряжения на гетерогранице ($\sigma - \sigma_0$) в зависимости от приложенного давления для разных температур отжига (1000 – 1300°C) представлены на рис.2.15.

Как видно из рисунка в структурах Si/SiO₂/Si при $P > 0.3$ ГПа и $T > 1000^\circ\text{C}$ возникает притягивающий упругий потенциал для междоузельных дефектов. Это связано с большим уменьшением объема окисла по сравнению с изменением объема кремния под действием приложенного давления. В результате при высокой температуре и давлении происходит геттерирование примесей и междоузельных дефектов в оксиде. Нужно обратить внимание, что переходной слой, содержащий междоузельные дефекты, формируется именно за счет уменьшения толщины слоя окисла. После охлаждения напряжение на гетерогранице будет существенно выше, чем в случае отжига структур без давления. Аналогичное увеличение напряжения было обнаружено в кремнии в случае формирования кислородных преципитатов в условиях повышенного давления в работе [148].

Таким образом, отсутствие дефектов в отсеченном слое кремния структур Si/SiO₂/Si связано с наличием градиента механических напряжений, приводящих к геттерированию междоузельных атомов в оксиде вблизи гетерограницы. В результате на

гетерогранице формируется относительно толстый переходной слой, содержащий большое количество структурных дефектов междоузельного типа, наблюдаемых по данным микроскопии.

В случае структур Si/SiN_x/Si использование давления при отжиге приводит к противоположному результату - механическое напряжение на гетерогранице возрастает примерно на порядок. Причем, так как кремний находится в растянутом состоянии, а нитрид в сжатом, то в нитриде происходит накопление вакансий, способствующее частичному снятию напряжения. Кроме того, как показали исследования, приведенные в главе 1, использование давления при отжиге значительно увеличивает равновесную концентрацию вакансий и уменьшает концентрацию междоузельных атомов уже при температурах отжига 900°C и выше [149]. В случае структур с нитридом переходной слой, содержащий структурные дефекты междоузельного типа отсутствует. А на поверхности при отжиге под давлением наблюдается формирование дополнительного слоя кремния, формирование которого не происходило в случае отжига при атмосферном давлении.

Формирование поликристаллического слоя кремния в структурах, созданных имплантацией высоких доз азота связано, прежде всего, с соотношением толщин слоев кремния и нитрида в данных структурах. Если воспользоваться выражениями для распределения напряжений в многослойных структурах из работы [150] и построить распределение напряжений в структурах, созданных имплантацией разных доз азота, то получим кривые представленные на рис.2.16. Напряжения на гетерогранице делится между слоями кремния согласно следующим выражениям [150]

$$\sigma_1(x) = \sigma \left(1 - \frac{d_1}{d_1 + d_2} - \frac{6xd_1}{(d_1 + d_2)^2} \left(1 - \frac{d_1}{d_1 + d_2} \right) \right) \quad 2.2$$

$$\sigma_2(x) = \sigma \left(1 - \frac{d_2}{d_1 + d_2} - \frac{6xd_2}{(d_1 + d_2)^2} \left(1 - \frac{d_2}{d_1 + d_2} \right) \right),$$

где σ - напряжения на гетерогранице, определяемые из выражения 2.1, d_1 и d_2 – толщины слоев кремния и нитрида. В случае увеличения толщины отсеченного слоя кремния (образцы N6) отсеченный слой кремния оставался монокристаллическим.

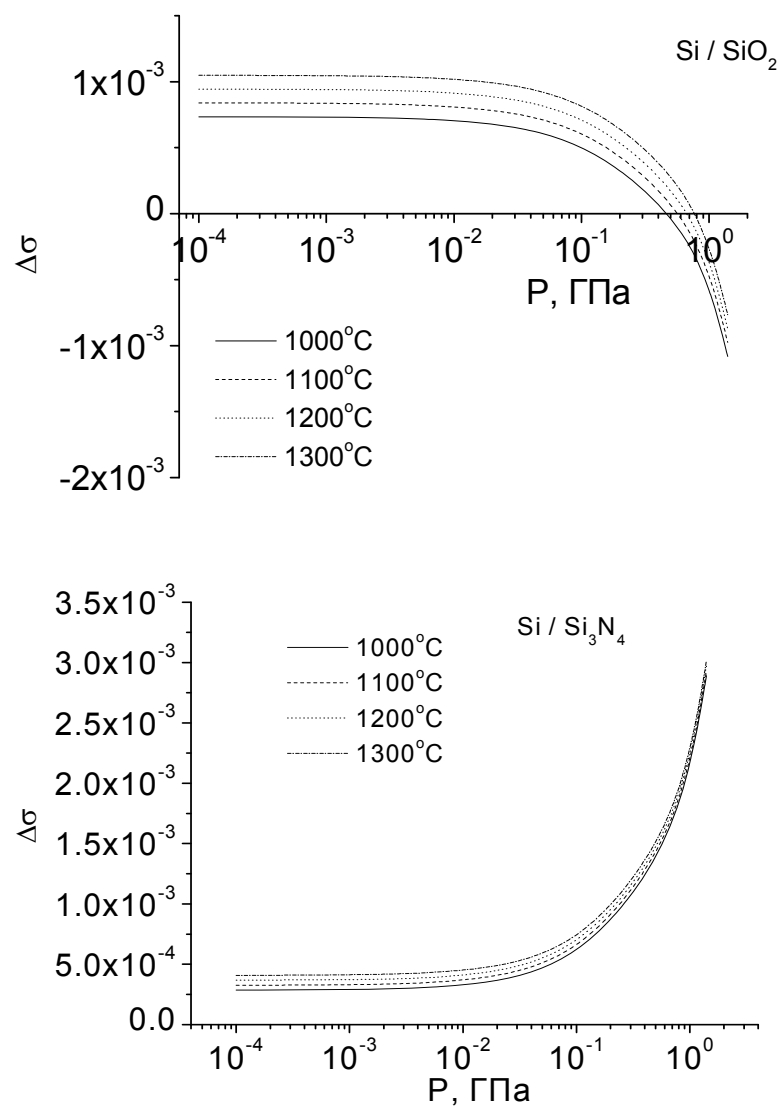


Рис.2.15. Изменение напряжения $\Delta\sigma = (\sigma - \sigma_0)$ на гетерогранице со скрытым окислом (верх) и с нитридом (низ) в структурах КНИ в зависимости от приложенного давления для разных температур отжига, рассчитанное по формуле 2.1.

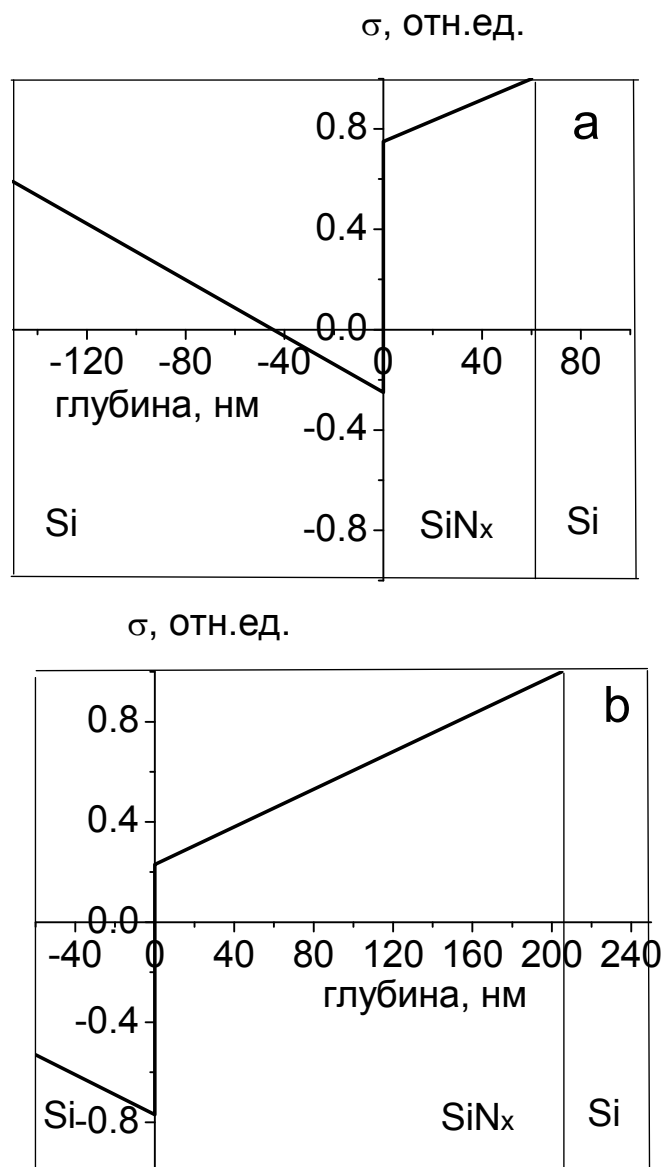


Рис.2.16. Распределение напряжений в структурах Si/SiN_x/Si, полученных имплантацией разных доз азота (а) – $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, (б) – $8.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Напряжение нормировано на величину напряжения на гетерогранице.

Средняя толщина скрытого окисла (с учетом переходного слоя) в структурах ОЗ (см. табл. 2.1) по данным микроскопии составляет 140-160 нм и практически не зависит от величины давления, использованного при отжиге. В случае отжига под давлением, часть слоя окисла представляет собой переходной слой, содержащий большое количество структурных дефектов междоузельного типа. Эффективная толщина окисла, извлеченная из C-V характеристик структур, гораздо меньше 50-65 нм в случае отжига при атмосферном давлении и уменьшается с ростом давления. Низкие значения эффективной толщины окисла, наиболее вероятно, связаны с накоплением дефектов и расширением переходного слоя, не обладающего свойствами изолятора.

В структурах Si/SiN_x/Si эффективная толщина нитрида, извлеченная из C-V характеристик, превышает реальную величину диэлектрика для структур, созданных при атмосферном давлении, тогда как в случае использования давления из емкостных измерений извлекаем опять более низкие значения толщины нитрида. Это может быть связано с двумя моментами: (1) Как следует из данных SIMS, имеет место накопление кислорода и формируется не чистый нитрид, а оксинитрид, диэлектрическая константа которого должна быть несколько ниже, чем у нитрида. Данное обстоятельство не учитывалось при расчете эффективной толщины нитрида. (2) Формирование p-типа проводимости в отсеченном слое и достаточно высокие значения отрицательного заряда в нитриде в структурах, отожженных при высоком давлении (p-тип проводимости в отсеченном слое и положительный заряд в случае отжига при атмосферном давлении), могли приводить к ситуации, когда режим обогащения не достигался при использованных напряжениях и ОПЗ давало вклад в эффективную толщину окисла.

2.5. Соотношение между типом дефектов, геттеризируемых в диэлектрике, и величиной заряда в нем

Выяснение соотношений между величиной заряда в диэлектрике, плотностью поверхностных состояний и параметрами диэлектрика (толщина, напряжения в диэлектрике) или режимами его роста (температура роста, скорость роста и др.) всегда было одной из наиболее интересных и важных целей исследования структур полупроводник / диэлектрик. Так, в работе [151] показано, что плотность поверхностных состояний в структуре Si/SiO₂ линейно растет с увеличением средней величины напряжения в окисле. Тогда как зависимость плотности состояний от температуры роста или толщины окисла более сложная [152]. Зависимость напряжения на гетерогранице от температуры выращивания окисла для температур 700 – 1000°C практически отсутствует

благодаря частичной релаксации структуры при более высоких температурах [152,153]. Причина неоднозначных соотношений между электрическими параметрами диэлектрика и структурными дефектами заключается, скорее всего, в разнообразии дефектов в диэлектрике и их разном влиянии на электрические свойства.

Геттерирование междоузельных дефектов и примесей в окисел в структурах КНИ со скрытым SiO_2 при отжиге под давлением, как было показано (рис.2.11, 2.12.), не приводит к существенному увеличению заряда в формируемом окисле. Даже в случае использования более низких температур отжига различие между величинами заряда в структурах, сформированных под разным давлением, не превышает 2-3 раз. Плотность поверхностных состояний также слабо меняется в зависимости от режимов отжига. И это наблюдается несмотря на формирование толстого переходного слоя, содержащего огромное количество междоузельных дефектов.

В случае структур с нитридом, когда в диэлектрике геттерируются вакансионные дефекты, отрицательный заряд возрастает с давлением на один - два порядка в зависимости от температуры отжига. Плотность поверхностных состояний также сильно меняется в зависимости от режимов отжига. Т.е. создание ситуации, когда в диэлектрике вблизи геттерограницы накапливаются вакансионные дефекты, привело к сильному росту величины заряда. Наличие деформаций в структуре Si/SiO_2 по данным [154] приводит к образованию вакансий, микроскопических полостей, которые при охлаждении могут превращаться в макроскопические поры. Нужно отметить, что накопление вакансий имеет место и в переходном слое обычного термического окисла [например, 155,156], также приводя к сильной зависимости величины заряда от условий роста.

В целом можно отметить такую общую закономерность, связывающую величину заряда в диэлектрике и тип дефектов, накапливаемый в диэлектрике: геттерирование междоузельных атомов слабо влияет на заряд в диэлектрике, а геттерирование вакансий приводит к сильному росту величины заряда. В целом, это коррелирует с электрической активностью многочисленных вакансионных комплексов в кремнии и в диэлектрике, тогда как, комплексы междоузельных дефектов проявляют электрическую активность только в отдельных случаях.

2.6. Выводы к главе 2

1. Меньшие значения модуля упругости окисла по сравнению с модулем упругости кремния в структурах КНИ, созданных имплантацией кислорода и отожженных при высоком гидростатическом давлении (~ 1 ГПа), приводят к возникновению во время

отжига градиента механических напряжений, притягивающих междоузельные дефекты и примеси к гетерогранице, и, соответственно, к их геттерированию в скрытом диэлектрике SiO_2 . Это позволяет очистить отсеченный слой кремния от радиационных дефектов даже при невысоких температурах отжига (1000°C и выше), но приводит к формированию относительно толстого переходного слоя, содержащего междоузельные дефекты, уменьшению толщины слоя SiO_2 и, как следствие, к некоторой деградации свойств оксида.

2. Обнаружено, что геттерирование междоузельных дефектов в окисел около границы Si/SiO_2 не сопровождается ростом заряда в скрытом диэлектрике и плотности состояний на гетерогранице. В структурах КНИ, созданных имплантацией кислорода и отожженных при высоком давлении заряд практически не меняется в зависимости от давления ($\sim 1.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$), хотя толщина переходного слоя, содержащего большое количество структурных дефектов, в случае отжига структур под давлением возрастает с 3 нм до 70 нм. Получено также, что независимо от температуры отжига и величины давления плотность состояний на гетерогранице составляет $D_{it} \sim (6-8) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

3. Структуры КНИ, созданные имплантацией азота и отожженные при высоком гидростатическом давлении, имеют более низкую плотность дефектов в отсеченном слое кремния, меньший рельеф на гетерогранице и отсутствие дефектов, связанных с отслоением отсеченного слоя кремния. Но свойства нитрида деградируют с ростом давления - увеличиваются токи утечки и уменьшаются пробивные напряжения. В нитриде наблюдается сильный (на один – два порядка) рост заряда в диэлектрике до значений $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ за счет накопления вблизи гетерограниц вакансий. Плотность поверхностных состояний также варьируется в зависимости от конкретных режимов отжига в широких пределах - $(3-20) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

4. Использование разных типов диэлектриков и гидростатического давления при отжиге позволили выявить закономерность, связывающую тип дефектов, накапливаемых в слое диэлектрика и величину заряда в нем: геттерирование междоузельных атомов слабо влияет на заряд в диэлектрике, тогда как геттерирование вакансий приводит к сильному росту величины заряда.

Глава 3. Дефекты и внутренние механические напряжения в отсеченном слое кремния структур кремний-на-изоляторе, созданных сращиванием

В данной главе изложена схема создания структур КНИ методом сращивания и водородного расслоения, разработанная в Институте физики полупроводников и рассмотрены дефекты, формируемые в отсеченном слое кремния, такие как кислородные преципитаты и связанные с ними дислокационные петли. В главе анализируются общие закономерности изменения примесного и дефектного состава отсеченного слоя кремния, происходящие в процессе создания структур КНИ и при утончении отсеченного слоя путем проведения последовательных окислений.

Важной причиной отличия свойств субмикронных слоев многослойных гетеросистем от исходного объемного монокристалла является наличие механических напряжений, определяемых различием в параметрах решеток слоев, или в термических коэффициентах расширения разных материалов [157]. Наличие механических напряжений должно в значительной мере сказываться и на дефектном составе слоев, коэффициентах диффузии, геттерирующей способности гетерограниц и других свойствах гетеросистем [158,159]. Нанометровые толщины отсеченного слоя кремния в коммерческих структурах КНИ (обычно 70 – 300 нм), в значительной мере ограничивают возможности проведения электрофизических исследований. Данных по исследованию свойств структур КНИ, полученных методом сращивания, в настоящее время немного. Основная часть публикаций связана с исследованием силы сращивания поверхностей при тех или иных способах соединений [например, 160]. Для структур, полученных методом BESOI (Bonded and back side Etched SOI - сращивание двух пластин кремния, одна из которых окислена и утончение одной из них шлифовкой и травлением), обнаружено формирование областей с высоким сопротивлением около границы сращивания независимо от типа легирования кремния [161]. Показано, что процедура сращивания кремния с окислом (и кремнием) приводит к введению вблизи границы сращивания (на расстоянии до 20 мкм) центров с глубокими уровнями E_c – 0.16 и 0.24 эВ [162].

Общая схема создания структур кремний -на –изоляторе по технологии, разработанной в ИФП СО РАН [23], представлена на рис.3.1. В предварительно окисленную кремниевую пластину (толщина окисла несколько сотен ангстрем) проводится имплантация водорода. Необходимая доза зависит от используемой энергии и толщины SiO_2 и лежит в диапазоне $(4-6) \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Пленка SiO_2 играет роль защитного слоя при ионной имплантации и в дальнейшем удаляется. Вторая пластина кремния также окисляется до толщины скрытого

диэлектрика, необходимого в конечной структуре КНИ. Обычно используются окислы толщиной 0.1-0.4 мкм. Затем, после специальной очистки и гидрофилизации поверхности, пластины соединяются планарными сторонами друг к другу. Последующая термообработка при температурах 400-600°C приводит к сращиванию кремниевых пластин с одновременным расщеплением по слою, ослабленному имплантированным водородом. В результате, тонкий слой кремния переносится на окисленную поверхность второй пластины. Заключительной операцией создания структур КНИ является высокотемпературный отжиг (1100°C), что позволяет убрать радиационные дефекты и водород, введенные при имплантации, и укрепить связи на границе сращивания. Сечение полученной в результате структуры КНИ представлено на рис.3.2. Толщина отсеченного слоя кремния определяется использованной энергией ионов водорода, и составляла максимум 0.5 мкм.

При формировании структур КНИ методом сращивания обычно стараются не размещать границу сращивания в непосредственной близости от рабочего слоя структуры (отсеченного слоя кремния) из-за невозможности полной очистки сращиваемых границ. Граница сращивания чаще располагается между скрытым диэлектриком и подложкой. В методе изготовления структур КНИ, разработанном в Институте физики полупроводников, предполагается, что граница сращивания размещена между отсеченным слоем кремния и скрытым диэлектриком. Это явилось результатом отказа от использования в качестве скрытого диэлектрика окисла, через который проводилась имплантация водорода.

Основой технологии является эффект формирования в кремнии микротрещин, в которых при последующей термообработке идет накопление водорода, приводящее к высокому давлению в микротрещине и к отделению слоя кремния от остального кристалла. На рис.3.2 представлено изображение сечения кристалла, облученного водородом и отожженного при температуре 450°C. В нарушенном ионами слое кремния после отжига видны уже крупные микротрещины. Характерной особенностью водорода является его активное взаимодействие с примесями и дефектами в кремнии [163,164]. В результате водород располагается на Si-Si связях на краях микротрещин и оборванных Si- внутри микротрещин. По мере накопления водорода и возрастания давления, длина трещины увеличивается за счет разрыва ослабленных водородом связей Si-H-Si [165,166]. Если поверхность имплантированного кремния свободна, то по мере увеличения давления в микротрещине наблюдается формирование блистера на поверхности кремния. Если поверхность облученного кристалла соединить с другой пластиной, то по мере накопления водорода трещины будут развиваться преимущественно в длину, приводя к полному отделению пленки от остального кристалла [167].

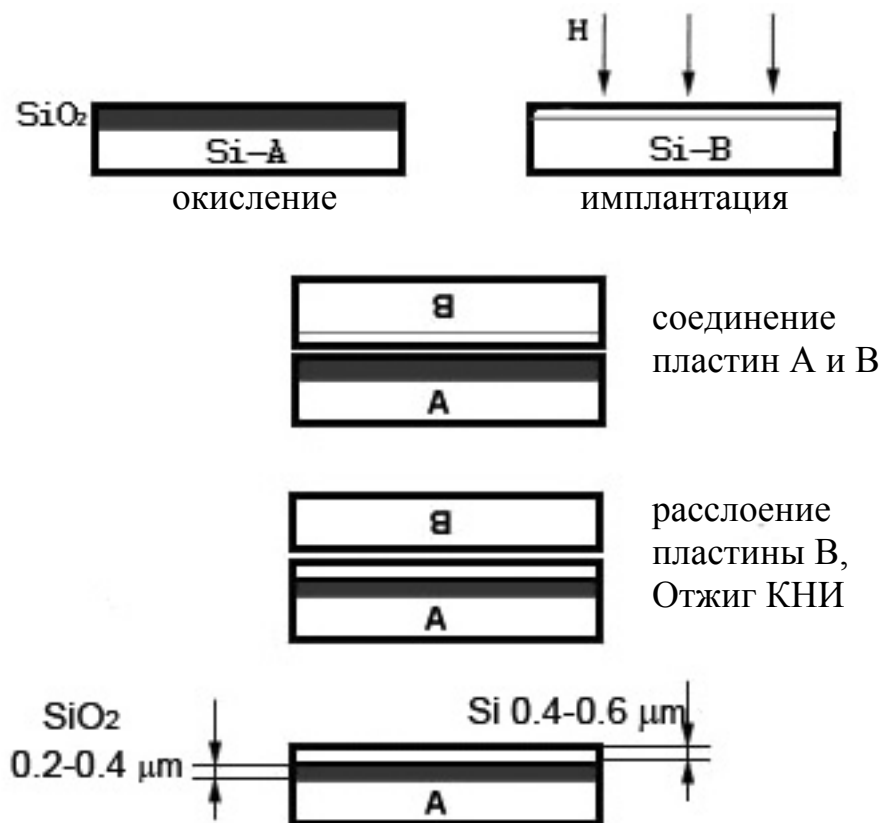


Рис.3.1. Общая схема создания структур кремний на изоляторе методом срачивания и водородного расслоения.

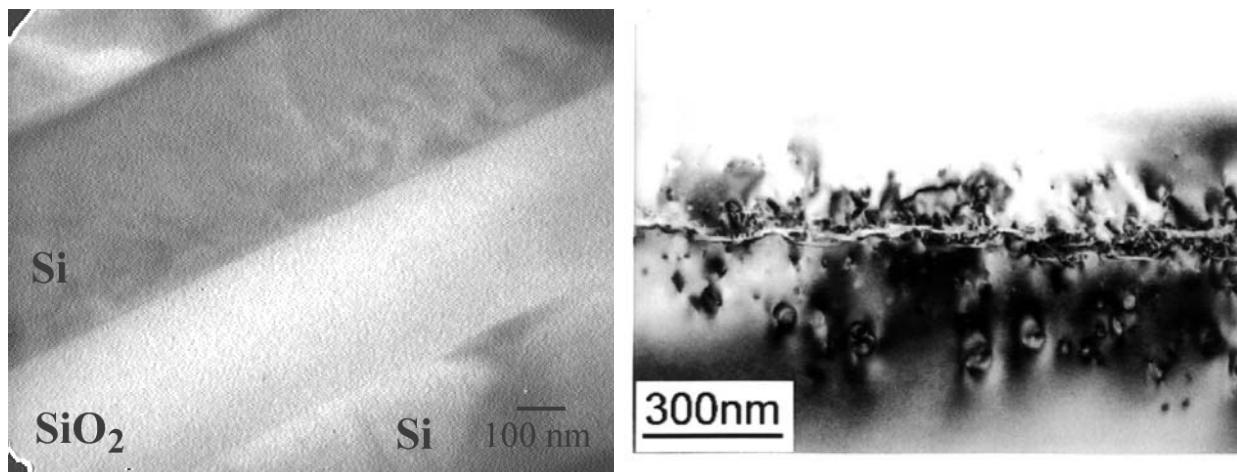


Рис3.2. Сечения структуры КНИ, (слева), и кристалла, облученного водородом и отожженного при температуре 450°C (справа).

3.1 Трансформация механических напряжений в структурах КНИ в процессе их изготовления [168,169]

В данном параграфе приводятся результаты исследования структурных свойств отсеченного слоя кремния и границы раздела Si/SiO₂ с момента сращивания и до финального высокотемпературного отжига структуры КНИ методом высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей (HRXRD). Высокотемпературный отжиг должен быть достаточным для устранения остаточных радиационных дефектов, водорода, укрепления связей на границе сращивания и релаксации напряжений в структуре КНИ.

Измерения методом высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей были выполнены на дифрактометре фирмы Филлипс и использованием четырехкристального Ge (220) монохроматора и Ge (220) анализатора. ω - это угол между падающим лучом и поверхностью образца (рис.3.3). 2θ - это угол между падающим и отраженным лучами, угол ϕ описывает вращение образца вокруг оси, перпендикулярной его поверхности. Структуры КНИ были выбраны двух типов: структуры не проходившие высокотемпературный отжиг сразу после перенесения пленки с облученной пластины на подложку (КНИ-А) и полностью готовые КНИ, отожженные при 1100°C (КНИ-В). Кривые дифракционного (004) отражения, снятые в режиме ω - и $2\theta/\omega$ -сканирования представлены на рисунке 3.4 для КНИ-А. Карта распределения дифракционного отражения для этой же структуры дана на рисунке 3.5.

Для отсеченного слоя кремния и подложки наблюдаются отдельные пики на кривой дифракционного отражения (рисунок 3.4а). Это разделение положений пиков связано с разворотом пленки относительно подложки. Наличие такого разворота в ориентации пленки и подложки позволяет исследовать их независимо.

Угол разориентации между пленкой и подложкой был определен из двух кривых дифракционного отражения измеренных при двух значениях угла поворота образца вокруг оси перпендикулярной его поверхности, ϕ_- и ϕ_+ ($|\phi_+ - \phi_-| = 180^\circ$), снятых в режиме ω - сканирования. Величина угла разориентации определялась как $(\Delta\omega_{\phi_-} - \Delta\omega_{\phi_+})/2$, где $\Delta\omega$ - разница в положениях пиков, связанных со слоем кремния и подложкой. Для КНИ-А величина угла разориентации составила 0.5°. Большое значение угла разориентации связано с отклонениями от плоскости (001) ориентации поверхностей кремниевых пластин, использованных для изготовления структуры КНИ.

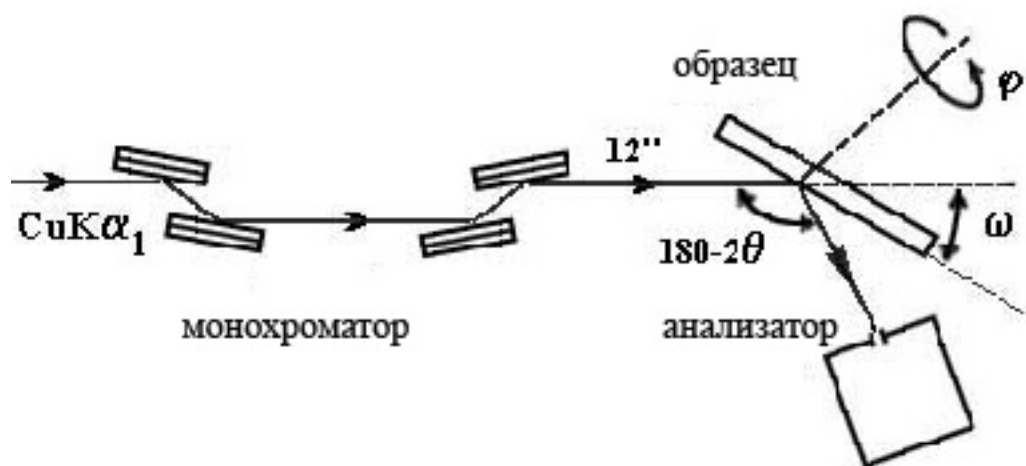


Рис. 3.3 Схема проведения измерений методом высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей.

Таблица 3.1 Значения FWHM и $\frac{\Delta a}{a}$ для исследованных образцов, измеренные в разных конфигурациях сканирования.

Тип образца	FWHM, arcsec, ω - сканирование		FWHM, arcsec, $2\theta/\omega$ - сканирование		$\frac{\Delta a}{a} \times 10^{-3}$
Si	15		9		-
Si:H	15		9		-
	Si пленка	подложка	Si пленка	подложка	
SOI-A	135	15	80	9	0.5 ± 0.02
SOI-B	60	15	48	9	0.02 ± 0.02

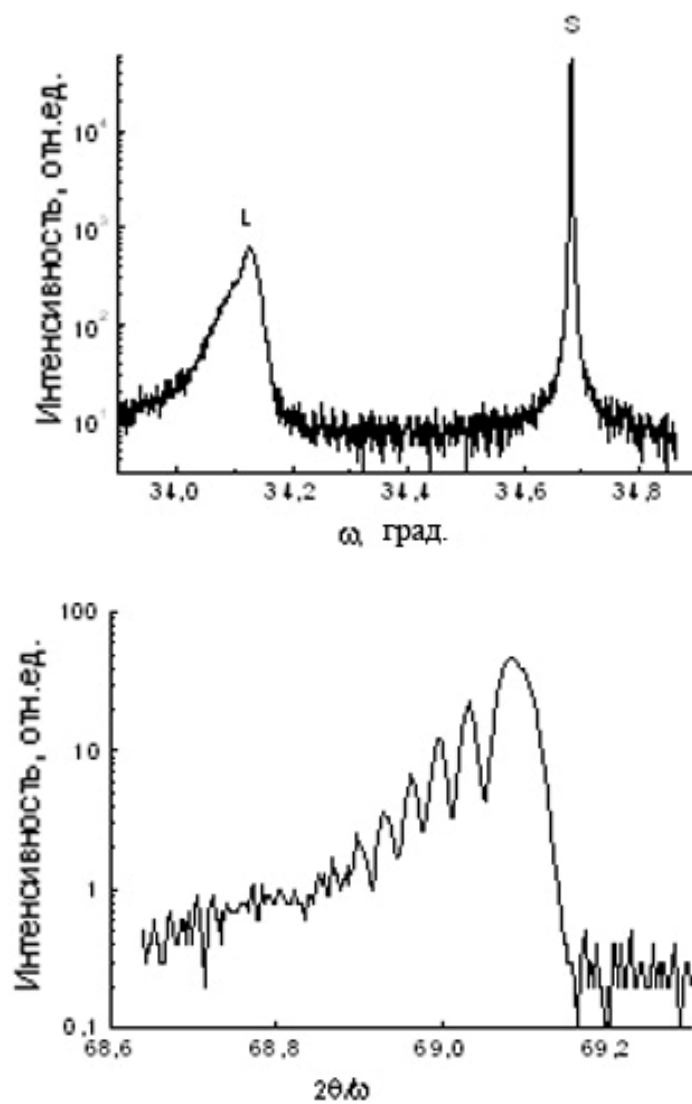


Рис. 3.4. Кривые дифракционного (004) отражения, снятые в режимах ω -сканирования (a) и $2\theta/\omega$ -сканирования (b) для КНИ-А. Пики S и L соответствуют подложке и отсеченному слою кремния.

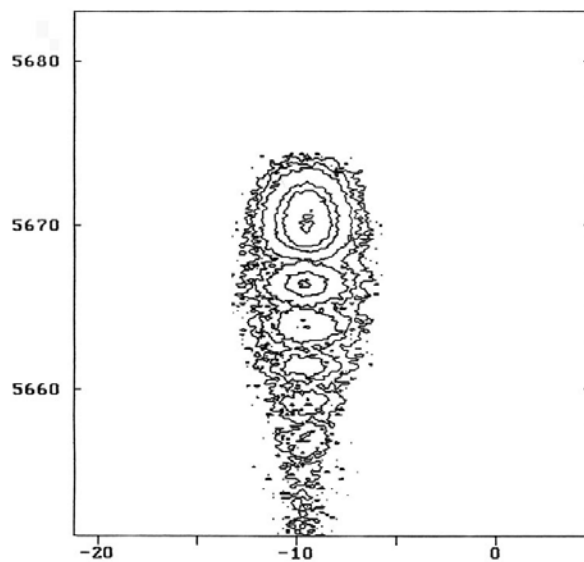


Рис. 3.5. Распределение дифракционного отражения в плоскости вокруг точки 004 для отсеченного слоя структуры КНИ-А. Оси приведены в единицах $n \lambda/2d$, где λ - длина волны излучения, d – постоянная решетки.

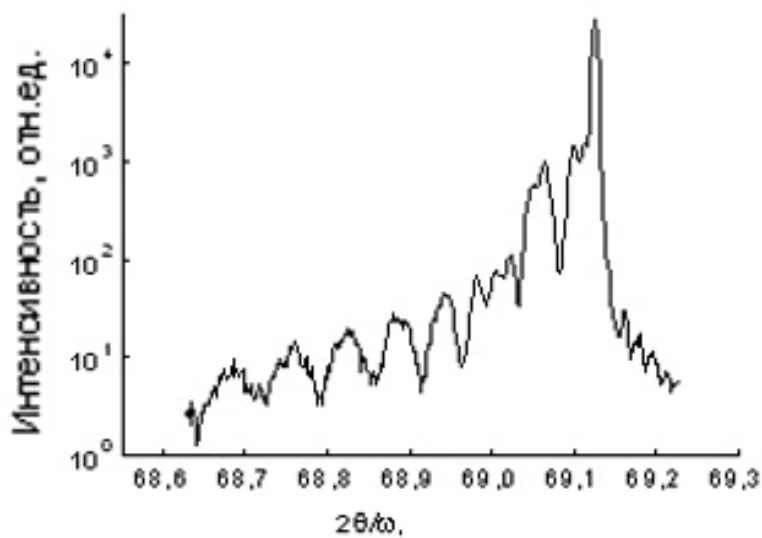


Рис. 3.6. Кривая дифракционного (004) отражения, снятая в режиме $2\theta/\omega$ -сканирования от кристалла кремния имплантированного ионами водорода.

Для определения напряжений в отсеченном слое кремния были измерены кривые дифракционного (004) отражения, снятые в режиме ω - сканирования от образцов для двух значений угла ϕ , ϕ_+ и ϕ_- , отличающихся на 180° . Напряжения в отсеченном слое кремния определялись как относительное изменение постоянной решетки в слое кремния от постоянной решетки в подложке [170]:

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta \varpi_- + \Delta \varpi_+}{2} \operatorname{ctg} \Theta_B, \quad (3.1)$$

где $\Delta \omega_-$ и $\Delta \omega_+$ разница в положении максимумов для отсеченного слоя и подложке на кривых качания при ϕ_- и ϕ_+ , Θ_B - угол Брегга. Величины напряжений представлены в таблице 3.1. Видно, что сразу после склейки в отсеченном слое кремния присутствуют высокие напряжения.

Интерференционные осцилляции, связанные с толщиной отсеченного слоя, не наблюдаются для структуры КНИ-А (рис.3.4.). Однако на малоугловой стороне кривой дифракционного рассеяния, снятой в режиме $2\theta/\omega$ -сканирования, имеют место интерференционные осцилляции. Наличие таких асимметричных осцилляций может быть связано с изменением по глубине постоянной решетки, например, из-за наличия распределения по глубине нарушений, введенных ионной имплантацией водорода и/или самих ионов и до сих пор присутствующих в отсеченном слое кремния. Из измерений методом SIMS следует (глава 4, рис.4.5), что примерно 40% имплантированного водорода все еще находится в отсеченном слое кремния, а постимплантационные радиационные дефекты присутствуют в слое даже после высокотемпературного отжига.

Если асимметричные осцилляции на малоугловой стороне кривой дифракционного рассеяния действительно связаны с изменением постоянной решетки, то аналогичные осцилляции должны наблюдаться и в кристалле кремния, имплантированном ионами водорода. На рисунке 3.6 представлена кривая дифракционного рассеяния, снятая в режиме $2\theta/\omega$ - сканирования для H_2^+ имплантированного кремния. На рисунке видны два типа интерференционных осцилляций. Первый тип это симметричные осцилляции, связанные с интерференцией на некоторой границе, появившейся в имплантированном кристалле. Это, скорее всего, область залегания микротрещин, которые, как известно, возникают в кремнии, имплантированном водородом. Глубина залегания микротрещин, оцененная из интерференционных осцилляций составила 0.5 мкм, что соответствует проективному пробегу ионов. Кроме того, в имплантированном образце наблюдаются и асимметричные осцилляции, подтверждающие предположение об изменении величины постоянной решетки по глубине.

Отсутствие симметричных осцилляций для структуры КНИ (рис.3.4.) свидетельствует о плохом качестве Si/SiO₂ границы в структуре КНИ, не прошедшей высокотемпературный отжиг, которое может выражаться в том, что связи между перенесенной пленкой и подложкой формируются не во всех точках плоскости соединения.

Кривые дифракционного рассеяния, снятые в режимах ω - сканирования и $2\theta/\omega$ - сканирования для КНИ-В (структура КНИ, прошедшая заключительный высокотемпературный отжиг при 1100°C в течение 1 ч), представлены на рисунке 3.7а. Симметричные интерференционные осцилляции хорошо видны на рисунке. Толщина отсеченного слоя, определенная из интерференции, составила 0.43 мкм. Использование метода спектральной эллипсометрии дало для этого же образца толщину 0.435 мкм, что хорошо согласуется с данными HRXRD.

Полуширины кривых дифракционного отражения, снятых в режиме ω - сканирования и взятые на полувысоте (FWHM), приведены для исследованных образцов в таблице 3.1. Величина FWHM для кремниевой подложки практически не отличаются от ее значений для исходной кремниевой пластины. Для Si:H образцов величина FWHM также близка к FWHM для обычного кристалла, так как толщина имплантированной области составляет небольшую часть от тестируемого слоя. Уширение кривой дифракционного отражения для отсеченного слоя кремния может быть связано с изменением постоянной решетки из-за дефектов, наличием локальных напряжений, связанных с протяженными дефектами, например дислокациями (мозаичная структура), и с эффектом толщины слоя. Для $2\theta/\omega$ - сканирования уширение дифракционной кривой связано только с двумя последними причинами. Для слоя толщиной 0.4 мкм эффект толщины увеличивает FWHM на 25 arcsec. Как видно из таблицы 3.1 для обеих структур КНИ наблюдается более высокое значение FWHM. Микроскопические исследования показали, что ни дислокационных петель, ни сетки дислокаций нет в отсеченном слое кремния. Как будет показано ниже, в отсеченном слое кремния формируются HF-дефекты, которые в нашем случае связаны с кислородными преципитатами. Именно они и могут приводить к наблюдаемому уширению дифракционной кривой. Сравнение величины FWHM для наших структур и коммерческих структур КНИ [170,171] показали, что они близки между собой.

Деформации в отсеченном слое кремния структуры КНИ-В приведены в таблице 3.1. Видно, механические напряжения значительно уменьшаются в слое после высокотемпературного отжига и становятся близкими к пределу чувствительности метода.

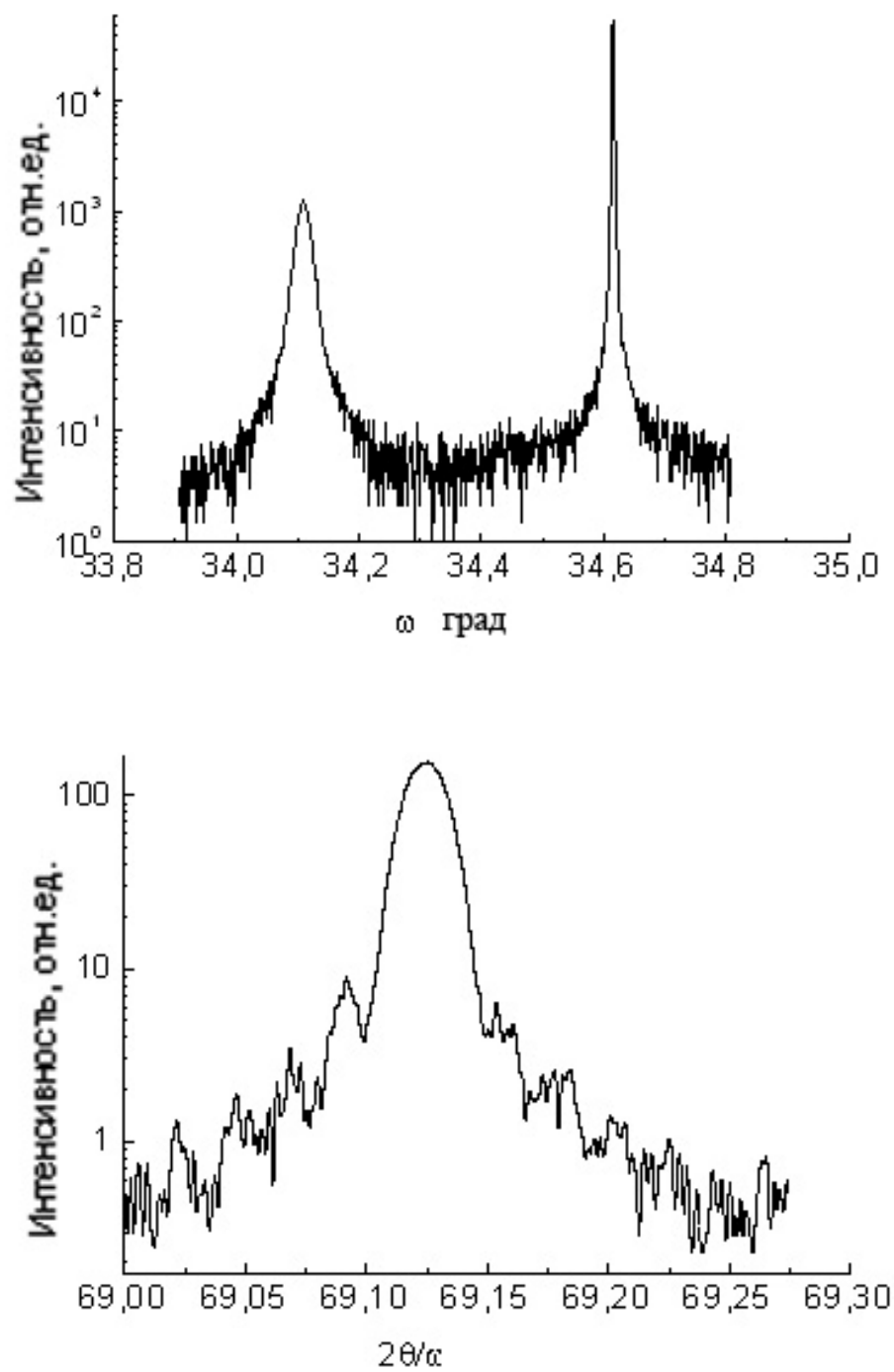


Рис. 3.7 Кривые дифракционного (004) отражения, снятые в режимах ω -сканирования (a) и $2\theta/\omega$ -сканирования (b) для КНИ-В.

3.2 Внутренние механические напряжения в тонких отсеченных слоях кремния структур КНИ [172]

Одно из направлений разработки наноразмерных приборных структур – это изготовление их на структурах КНИ [например, 173,174]. Типичные значения толщины отсеченного слоя кремния, начиная с которых наблюдают квантово размерные эффекты это 50 нм и менее. Как показано в [175], использование отсеченного слоя нанометровой толщины позволяет избавиться от короткоканального эффекта при уменьшении длины затвора полевых транзисторов ниже 100 нм. Поэтому создание структур КНИ с ультратонкими отсеченными слоями кремния представляет большой интерес, как с научной, так и с прикладной точек зрения. В данном разделе приводятся результаты исследования структур КНИ с ультратонкими отсеченными слоями.

Утончение отсеченного слоя структур КНИ проводилось путем многократного окисления структур при температуре 1000°C. Перед каждым следующим шагом окисления окисел, выращенный на предыдущем шаге, удалялся. Исходная толщина отсеченного слоя структуры КНИ составляла 480 нм. Проведено сравнение скоростей окисления структур КНИ и объемного кремния при сухом окислении до толщины окисла 50 нм. Было получено, что на начальном этапе скорость окисления структур КНИ была несколько выше, чем скорость окисления кремниевой пластины. Этот эффект имел место при проведении 1-2 первых шагов окисления при удалении первых 30 -50 нм из 480 нм. Можно предположить, что возрастание скорости окисления обусловлено наличием в приповерхностном слое относительно большой концентрации дефектов, введенных имплантацией и сохранившихся в процессе термообработок. На рис.3.8. представлено сечение КНИ пластины утонченной окислением до толщины отсеченного слоя кремния 5.5 нм с пленкой окисла на поверхности. Было получено, что при уменьшении толщины отсеченного слоя кремния до ~ 10 нм скорость окисления отсеченного слоя кремния начинает уменьшаться, по-видимому, из-за насыщения отсеченного слоя междоузельными дефектами, инжектируемыми в процессе окисления и не имеющими возможности диффундировать в объем кристалла, как это имеет место в обычной кремниевой пластине [176].

В предыдущем параграфе было показано, что механические напряжения в отсеченном слое структур КНИ с толщинами 0.48 мкм для кремния и 0.43 мкм для окисла достаточно низкие. Однако, в силу разных коэффициентов термического расширения кремния ($2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и окисла ($0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и изменения соотношения между толщинами слоев, утончение

отсеченного слоя кремния путем многократных окислений должно сопровождаться ростом внутренних напряжений в отсеченном слое кремния. А наличие механических напряжений в отсеченном слое кремния может приводить к перераспределению или ускоренной диффузии примеси. Результирующие напряжения зависят от соотношения толщины отсеченного слоя кремния и захороненного диэлектрика и от температур и продолжительности термообработок структур КНИ. С целью проследить, как меняются свойства отсеченных слоев кремния по мере уменьшения их толщины методом последовательного окисления, были проведены измерения методом HRXRD и спектральной эллипсометрии [177].

Кривые дифракционного отражения (ω -сканирование) для структур КНИ с разной толщиной отсеченного слоя представлены на рис.3.9. При толщине отсеченного слоя кремния менее 60 нм он становится слишком тонким для наблюдения его методом HRXRD. Для определения напряжений в отсеченном слое кремния, также как и в разделе 1.2, были измерены кривые дифракционного (004) отражения в режиме ω - сканирования для двух значений угла ϕ , ϕ_+ и ϕ_- , отличающихся на 180° . С использованием выражения $\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta \varpi_- + \Delta \varpi_+}{2} \operatorname{ctg} \Theta_B$ были рассчитаны величины деформаций в исходном 0.48 мкм слое кремния и в более тонких слоях представлены в таблице 3.2.

Как следует из данных, приведенных в таблице, уменьшение толщины отсеченного слоя увеличивает растягивающие напряжение в отсеченном слое кремния. Но эта зависимость не является монотонной, как этого можно было ожидать из общих соображений. Снижение толщины отсеченного слоя ниже 100 нм приводит к уменьшению растягивающих напряжений. Скорее всего, этот факт имеет общую причину с замедлением скорости окисления, а именно связан с постепенным насыщением отсеченного слоя кремния междоузельными атомами, генерируемыми в процессе окисления.

Данные спектральной эллипсометрии показали, что на границе между отсеченным слоем кремния и окислом переходной слой практически отсутствует в исходных КНИ и не появляется при утончении структур КНИ.

3.3 Кислородные преципитаты и дислокации в отсеченном слое кремния [178]

Основное требование к отсеченному слою структур КНИ, где в дальнейшем создаются приборные структуры, – высокое структурное совершенство и отсутствие дефектов. HF-дефекты – это дефекты, которые выявляются в отсеченном слое кремния при травлении в плавиковой кислоте.

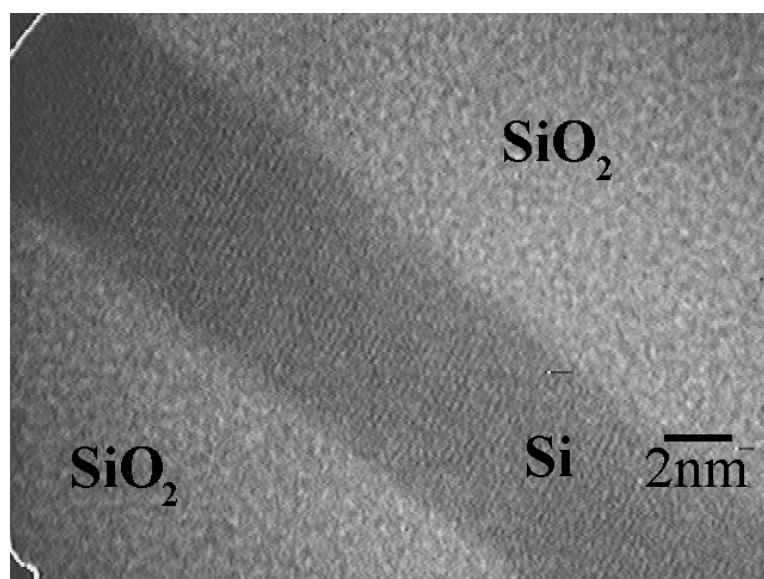


Рис.3.8. Сечение пластины КНИ, утонченной окислением до толщины отсеченного слоя 5.5 нм.

Таблица 3.2. Относительное изменение постоянной решетки в зависимости от толщины отсеченного слоя кремния

$d_{\text{Si}}, \text{ nm}$	480	160	63.5
$\frac{\Delta a}{a} \times 10^{-3}$	0.02 ± 0.02	0.46	0.16

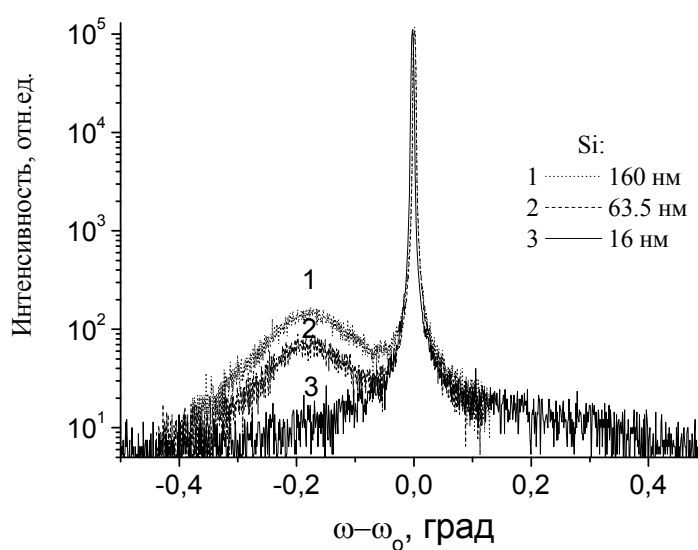


Рис.3.9. Кривые дифракционного (004) отражения, снятые в режиме ω - сканирования от образцов с толщиной отсеченного слоя кремния 160, 63.5 и 16 нм.

Для структур КНИ, получаемых методом Smart-Cut, слоевая концентрация HF-дефектов может достигать величин 10^4 см^{-2} [179], что требует специальных мер для снижения их концентрации. Природа HF-дефектов - кислородные преципитаты (КП), формирование которых в отсеченном слое кремния стимулируется высокой концентрацией водорода и дефектов. Кроме того, в отсеченном слое КНИ могут присутствовать и другие нарушения, например COP –дефекты (Crystal Oriented Petterns), которые также выявляются травлением в плавиковой кислоте. COP –дефекты формируются на стадии выращивания слитков кремния и представляют собой вакансионные кластеры, декорированные кислородными преципитатами [180]. В исходном кремнии, использованном для изготовления КНИ в данной работе, COP дефекты отсутствовали, что определялось травлением в плавиковой кислоте исходного материала. Это означает, что основной вклад в HF-дефекты в нашем случае будут давать кислородные преципитаты. Нужно отметить, что концентрация HF-дефектов является одним из параметров, который приводится при аттестации структур КНИ. Для структур КНИ, созданных разными методами, плотность HF-дефектов обычно снижают до величины менее $1 - 0.1 \text{ см}^{-2}$. Рассмотрим результаты исследования HF-дефектов в отсеченном слое кремния структур КНИ.

Дефекты в слое кремния КНИ выявлялись путем обработки пластин в плавиковой кислоте в течение 10 мин. Плотность HF-дефектов определялась методом подсчета ямок травления на поверхности отсеченного слоя с помощью оптического микроскопа. На рис.3.10а представлено изображение поверхности отсеченного слоя кремния с толщиной $\sim 500 \text{ нм}$ после обработки в HF. Плотность HF-дефектов в наших пластинах КНИ составляла $3 \times 10^3 - 3 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$ в зависимости от параметров, использованных при их изготовлении. Наиболее важными параметрами являются время отжига на стадии расслоения имплантированной пластины и время финального высокотемпературного отжига, а также атмосфера, в которой проводится отжиг. Так проведение финального отжига пластин КНИ в атмосфере аргона, вместо обычно используемого азота, увеличивало плотность HF-дефектов до $3 \times 10^4 \text{ см}^{-2}$. Наличие HF-дефектов в такой концентрации будет слабо сказываться на работе приборных структур при толщине слоя кремния $300 - 500 \text{ нм}$. Но при уменьшении толщины отсеченного слоя кремния ниже 100 нм их наличие становится критичным. Тем более, что по мере утончения отсеченного слоя кремния методом последовательных окислений наблюдается увеличение концентрации HF-дефектов (рис.3.10b). В работе [181] показано, что при приближении к границе сращивания концентрация HF-дефектов возрастает и в случае, когда утончение отсеченного слоя кремния осуществляется прецизионной полировкой структур. На рис.3.10с представлено изображение поверхности отсеченного

слоя кремния после обработки в HF в случае изготовления КНИ из зонного кремния с низкой концентрацией кислорода, когда введение КП не происходит.

Причина высокой концентрации КП заключается в следующем. Любые отжиги кислородосодержащего кремния (кремния, выращенного методом Чохральского) начиная с температур, когда кислород становится подвижным ($T > 350^{\circ}\text{C}$) и до температур $T \leq 1200^{\circ}\text{C}$, сопровождаются распадом пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии из-за превышения концентрации кислорода в кристалле над равновесной растворимостью при температуре отжига. Результатом распада пересыщенного твердого раствора кислорода в кремнии и является формирование КП. В процессе изготовления структур КНИ методом водородного расслоения мы имеем наиболее оптимальный режим формирования КП: на начальном этапе создания КНИ используется отжиг при относительно низкой температуре (450°C), что приводит к возникновению термодоноров, которые являются зародышами КП. Нужно отметить, что на первой стадии отжига при 450°C в кремнии одновременно идут два процесса. Это формирование термодоноров и скоплений кислорода. Более подробно этот процесс описан в главе 1. Во время финального отжига КНИ структур при температурах $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$ на сформированных зародышах идет рост КП. Нужно отметить, что времена термообработок относительно короткие $0.5 - 1$ ч на начальной стадии отжига и $1-2$ часа при высокотемпературном отжиге. Обычные времена введения КП составляют десятки часов, особенно на первой стадии отжига. Известно, что водород ускоряет процесс формирования КП. Кроме того, в главе 1 было показано, что наличие вакансионных дефектов также увеличивает концентрацию преципитатов. Результат – высокая плотность КП и необходимость предпринимать специальные меры для их устранения из отсеченного слоя кремния структур КНИ.

Известно, что отжики объемного кремния при температурах 1250°C и выше приводят к растворению кислородных преципитатов, введенных в материале предварительными термообработками, благодаря достаточно высокой растворимости кислорода в кремнии при таких температурах. Отсеченный слой кремния в структурах КНИ, как будет показано в главе 4, отличается от исходного объемного монокристалла и примесно-дефектным составом отсеченного слоя кремния, и наличием механических напряжений. В результате процессы растворения кислородных преципитатов в отсеченном слое кремния могут происходить в других температурных и временных интервалах, чем в объемном кремнии.

Был проведен поиск режимов термообработок, приводящих к устранению HF-дефектов, введенных в отсеченном слое кремния при изготовлении структур КНИ. В результате было найдено три способа устранения HF-дефектов из отсеченного слоя кремния.

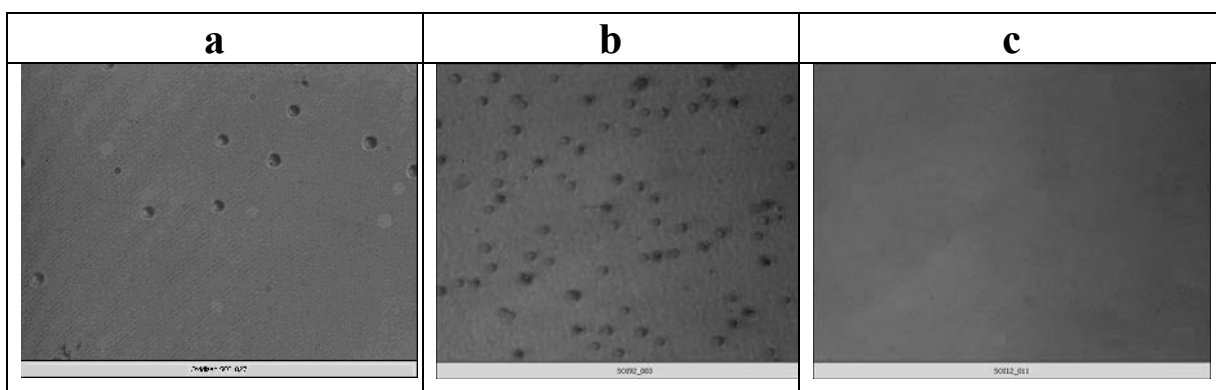


Рис. 3.9. Изображение поверхности структуры КНИ после обработки в HF в течение 10 мин. Размер видимого поля $460 \times 340 \text{ мкм}^2$. Толщина отсеченного слоя составляет 480 нм (а), 64 нм (b), 480 нм (с). В случае (а и b) структуры изготавливались из Cz-Si, а в случае (с) из FZ-Si.

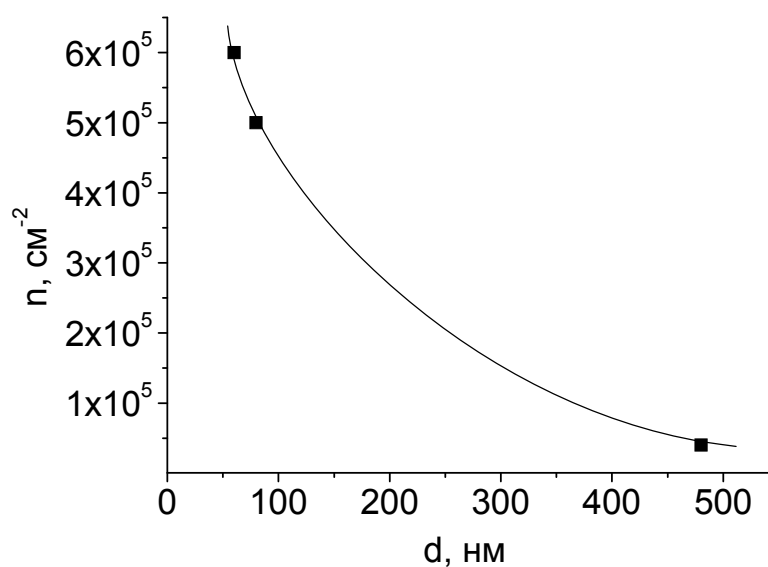


Рис.3.10. Зависимость плотности HF-дефектов от толщины слоя кремния в структурах КНИ. Утончение отсеченного слоя кремния проводилось методом послойного окисления при 1000°C .

1. Проведение финального (или дополнительного) отжига при температуре 1200°C в атмосфере азота. Если это дополнительный отжиг, то можно сочетать процесс устранения HF-дефектов с окислением и проводить его в окислительной среде. Причина устранения HF-дефектов после таких термообработок понятна – температура достаточно высока для растворения КП. Нужно отметить, что для аналогичного эффекта в объемном кремнии, как правило, нужна температура 1250°C.

2. Отжиг при повышенном гидростатическом давлении. Были проведены финальные отжики структур КНИ при 1130°C в атмосфере аргона при гидростатическом давлении 0.6 и 1 ГПа. Травление данных образцов в плавиковой кислоте показало, что HF-дефекты в этом случае в отсеченном слое кремния не наблюдаются. Такой результат согласуется с данными, приведенными в главе 1, где показано, что в условиях отжига при гидростатическом давлении около 1 ГПа становятся стабильными скопления кислорода в локальных областях, и их переход в фазу SiO_x не происходит. Результат – процесс формирования КП подавлен.

3. Было обнаружено, что дополнительный отжиг пластин КНИ при температуре 1100°C в атмосфере сухого кислорода также позволяет полностью избавиться от HF-дефектов. Минимальное время термообработки составляет 30 - 60 мин и зависит от исходной концентрации HF-дефектов. Использование другой атмосферы отжига не приводит к достижению требуемого результата.

Далее рассмотрим результаты, полученные методом низкотемпературной фотолюминесценции, позволяющие найти корреляцию между наличием структурных дефектов в отсеченном слое кремния и величиной деформаций в нем.

Исследовались структуры КНИ с толщиной отсеченного слоя кремния от 480 до 64 нм, (структуры КНИ-А и КНИ-FZ, таблица 3.3). КНИ-А были изготовлены из кремния Cz-Si а КНИ-FZ – из FZ-Si, содержащего низкую концентрацию кислорода. В последнем случае структуры КНИ не содержали HF-дефекты в отсеченном слое кремния (см. рис. 3.10). Низкотемпературная (4.2 К) люминесценция дает информацию о наличии точечных и объемных структурных нарушений (собственные дефекты структуры; дислокации и т.д.).

На рис. 3.11 представлены спектры люминесценции различных структур КНИ, снятые при 4.2 К. Наибольший интерес вызывает, так называемая, «примесная» область спектра, т.е. спектральная область < 1.0 эВ. Как видно, в этой области спектра наблюдается ряд относительно широких полос люминесценции с различной интенсивностью и разным характером ее спектрального распределения, меняющимся от образца к образцу. На основании сравнения с известными литературными данными по люминесценции кремния

[например, 182], наиболее достоверно отнесение этих полос люминесценции к дислокационному излучению.

Спектры люминесценции, представленные на рис.3.11, содержат относительно узкие перекрывающиеся линии дислокационного излучения $D1 \sim 0.815$, $D12 \sim 0.853$ и $D2 \sim 0.879$ эВ. Такое отнесение сделано на основании сравнения положения линий в наших образцах с аналогичными значениями, найденными для монокристаллов кремния, содержащих дислокации, где $D1 \sim 0.812$, $D12 \sim 0.844$ эВ и $D2 \sim 0.875$ [182]. Положение линий $D1$ и $D2$ для образцов с толщиной кремниевого слоя 350 нм составляло 0.817 и 0.879 эВ, для структур с толщиной 160 нм составляло 0.810 и 0.873 эВ, и для 64 нм - 0.805 и 0.867 эВ. То есть, наблюдается смещение линий дислокаций в зависимости от толщины пленок.

Как следует из анализа рис. 3.11, сильная дислокационная люминесценция была характерна для образца КНИ-А с $d \sim 480 - 350$ нм. Спектры для структур КНИ-А1 с толщиной отсеченного слоя 480 нм аналогичны спектрам для КНИ-А2, приведенным на рис. 3.11. Для образцов с меньшей толщиной отсеченного слоя интенсивность дислокационной люминесценции была слабее (см. таблицу 3.4). Максимальная интенсивность дислокационной люминесценции наблюдается в структуре КНИ-А3 с наиболее тонким отсеченным слоем кремния, а в структуре КНИ-FZ с толщиной отсеченного слоя 480 нм линии дислокационной люминесценции отсутствуют.

В таблице 3.4 представлены рассчитанные величины напряжений в исходном 480 нм слое кремния и в более тонких слоях кремния, полученные методом высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей (раздел 3.2). Величины деформаций определялись как относительное изменение постоянной решетки кремния. Как следует из данных, приведенных в таблице, уменьшение толщины отсеченного слоя увеличивает деформацию в отсеченном слое кремния. Из сравнения данных, представленных в таблице 3.4, видна корреляция в изменении люминесцентных параметров и постоянной решетки.

Результаты исследования HF-дефектов для структур КНИ-А и КНИ- В приведены на рис.3.10. Изображение поверхности на рис.3.10а соответствует образцу КНИ-А2, 3.10б - КНИ-А4, 3.10с – КНИ-В. Сравнение концентраций HF-дефектов, полученных для структур КНИ с разной толщиной отсеченного слоя кремния, созданных по технологии срачивания, показывает резкое возрастание концентраций HF-дефектов при приближении к Si/SiO₂ границе. В структурах КНИ- FZ HF-дефекты не выявлялись.

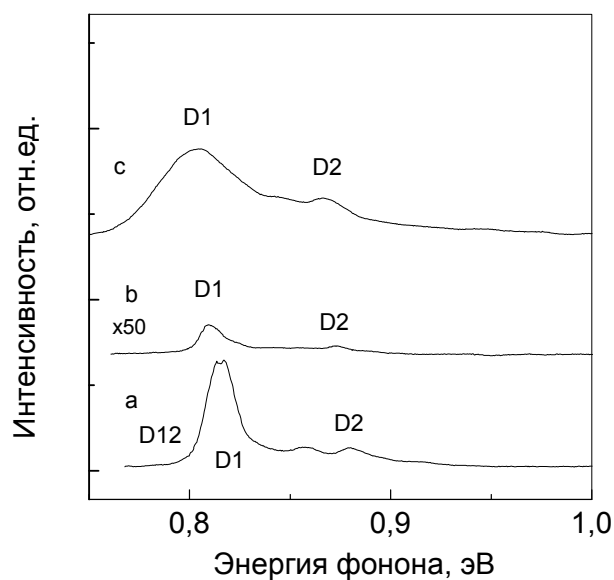


Рис. 3.11. Спектры люминесценции пленок КНИ, снятые при 4.2 К. *a* – КНИ –А2; *b* – КНИ-А3; *c* – КНИ-А4. Возбуждение осуществлялось с помощью ксеноновой лампы.

Таблица 3.3. Параметры исследованных структур КНИ

Обозначение КНИ	Толщина отсеченного слоя кремния, нм	Толщина скрытого диэлектрика, нм
КНИ-А1	480	280
КНИ-А2	350	280
КНИ-А3	160	280
КНИ-А4	64	280
КНИ-В	480	350

Таблица 3.4. Относительная интенсивность дислокационной люминесценции ($I_D/I_{DKNI-A1}$), относительное изменение постоянной решетки в зависимости от толщины отсеченного слоя кремния структуры КНИ-А.

Структура	$I_D/I_{DKNI-A1}$	$\frac{\Delta a}{a} \times 10^{-3}$
КНИ-А1	1	0.02±0.02
КНИ-А2	1	-
КНИ-А3	0.02	0.46±0.02
КНИ-А4	0.5	0.16±0.02

Сравнение данных, представленных на рис.3.10 и 3.11, позволяет утверждать, что интенсивность дислокационной люминесценции коррелирует с наличием в структурах КНИ кислородных преципитатов. Причем, распределение КП по глубине в исходных структурах с толщиной отсеченного слоя кремния резко спадает вглубь образца. Получение КНИ с более тонкими слоями кремния методом окисления, как следует из рис. 3.11, приводит к дополнительному формированию преципитатов или разрастанию сформированных ранее, приводя к значительному увеличению интенсивности полос D1-D2 на спектрах. Уменьшение напряжения при толщине слоя 64 нм вызвано, скорее всего, насыщением отсеченного слоя собственными междоузельными атомами в процессе его окисления. Рост концентрации междоузельных атомов также должен способствовать увеличению плотности дислокаций в окрестности уже существующих и формирующихся кислородных преципитатов. В результате наблюдается и возрастание интенсивности линий люминесценции D1 и D2 (рис.3.11) несмотря на утончение слоя кремния. Сдвиг энергий линий D1 и D2 в спектрах люминесценции при уменьшении толщины отсеченного слоя также может быть связан с наличием напряжений в нем [183].

Анализ представленных данных позволяет заключить, что основными оптически активными дефектами в КНИ структурах являются дислокации, которые присутствуют непосредственно в самих пленках как следствие введения кислородных преципитатов. Это утверждение основано не только на корреляции между интенсивностью дислокационной люминесценции и наличием HF-дефектов, но и на доминировании в спектрах люминесценции линий D1 и D2 [184]. В случае использования технологии, подавляющей формирование кислородных преципитатов в отсеченном слое (КНИ-FZ), дислокационные линии в спектрах люминесценции исчезают. В этом случае отсеченный слой кремния структур КНИ-В свободен от каких-либо дислокаций. Аналогичный вывод следует и из данных электронной микроскопии.

Таким образом, получено, что наблюдаемая люминесценция связана с наличием дислокаций вокруг кислородных преципитатов, формирующихся в отсеченном слое кремния во время изготовления структур или последующего окисления. В случае использования технологии, исключаящей формирование кислородных преципитатов, дислокационные полосы в спектрах фотолюминесценции, и, соответственно, какие-либо дислокации в отсеченном слое отсутствуют.

3.4 Закономерности изменения примесного и дефектного состава отсеченного слоя кремния при его утончении путем последовательных окислений

Проведение серий дополнительных окислений структур КНИ для утончения отсеченного слоя кремния приводит к следующим сопутствующим изменениям в дефектном и примесном составе отсеченного слоя кремния:

1. В процессе роста окисла происходит инжекция собственных междоузельных атомов. Накопление междоузельных атомов в тонком слое кремния становится существенным при уменьшении толщины отсеченного слоя кремния менее 10 нм, приводя к замедлению скорости окисления.

2. Дополнительные термообработки скрытого диэлектрика должны сопровождаться образованием в окисле вакансий кислорода с уходом атомов кислорода в кремний из некоторого граничного слоя окисла [155,156]. Образование в окисле вакансий частично снимает напряжение вблизи гетерограницы. Экспериментально это проявляется в некотором росте заряда в скрытом диэлектрике, в дополнительном формировании кислородных преципитатов в отсеченном слое кремния. Эти эффекты наиболее заметны при толщинах отсеченного слоя кремния менее 150 нм.

3. Следствием образования кислородных преципитатов является дополнительный рост концентрации собственных междоузельных атомов, формирование дислокационных петель и рост механических напряжений. Данные эффекты также наблюдаются при толщинах отсеченного слоя кремния менее 150 нм.

4. Нужно также отметить, что серия последовательных окислений по данным спектральной эллипсометрии не приводит к появлению переходного SiO_x слоя. Кроме того, граница Si/SiO_2 считается непроницаемой для атомов кремния, концентрация которых в отсеченном слое кремния растет по мере увеличения общего времени окисления.

5. Легирующая примесь (бор и фосфор) также будет перераспределяться между растущим окислом и кремнием [185]: фосфор оттесняется из растущего окисла в пленку кремния, тогда как бор наоборот уходит в окисел, приводя к заметному снижению уровня легирования слоя. Изменение концентрации легирующей примеси в отсеченных слоях кремния при его последовательном утончении окислением обсуждается также в разделе 5.5 главы 5.

6. Длительные термообработки могут сопровождаться накоплением других неконтролируемых примесей в отсеченном слое кремния.

Таким образом, тонкие слои кремния в структурах КНИ, полученные путем проведения серии последовательных окислений, будут содержать высокую концентрацию собственных междоузельных атомов, атомов кислорода, или кислородных преципитатов, и отличную от исходной концентрацию легирующей и других примесей.

3.5 Выводы к главе 3

1. Методом высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей исследовано изменение структурных свойств отсеченного слоя кремния и границы сращивания от момента склейки и до финального высокотемпературного отжига структур КНИ. Сразу после сращивания обнаружено низкое качество Si/SiO₂ границы сращивания, которое может выражаться в том, что связи между перенесенной пленкой и подложкой формируются не во всех точках плоскости соединения. Механические напряжения, определенные как относительное изменение постоянной решетки, в отсеченном слое кремния не отожженной структуры также достаточно высоки - 0.5 ± 0.02 . Высокотемпературный отжиг, завершающий процесс изготовления структур КНИ, полностью убирает в пределах чувствительности метода механические напряжения в слое (0.02 ± 0.02) и значительно улучшает свойства границы сращивания. Однако некоторое уширение кривой качания по сравнению с объемным монокристаллом сохраняется и после отжига и связано оно с наличием в отсеченном слое кремния кислородных преципитатов

2. Исследована модификация свойств отсеченного слоя кремния в процессе его утончения методом проведения серии последовательных окислений. Получено, что механические напряжения в отсеченном слое кремния меняются немонотонным образом, проходя через максимум при толщине ~ 160 нм. Обнаружен эффект замедления скорости окисления кремния при его толщине менее 10 нм, связанный, по-видимому, с накоплением в отсеченном слое кремния собственных междоузельных атомов.

3. Показано, что режимы изготовления структур КНИ приводят к формированию высокой плотности HF-дефектов (кислородных преципитатов, $10^3 - 10^4$ см⁻²). Показано, что в процессе создания структур КНИ с тонкими отсеченными слоями кремния происходит увеличение концентрации HF-дефектов до 5×10^5 см⁻² по мере приближения к границе сращивания. Предложены способы устранения преципитатов из отсеченного слоя кремния путем дополнительных термообработок.

4. Проведен анализ свойств отсеченного слоя кремния структур КНИ на основе результатов, полученных методом низкотемпературной фотолюминесценции. Получено, что

наблюдаемая люминесценция связана с наличием дислокаций вокруг кислородных преципитатов, формирующихся в отсеченном слое кремния во время изготовления структур или последующего окисления. В случае использования структур КНИ, не содержащих HF-дефектов, дислокационные полосы в спектрах фотолюминесценции отсутствуют. Это подтверждает вывод об отсутствии каких-либо дислокаций в отсеченном слое кремния структур КНИ.

5. Рассмотрены общие закономерности изменения примесного и дефектного состава отсеченного слоя кремния при его утончении путем серии последовательных окислений, заключающиеся, прежде всего, в обогащении слоя кислородом и собственными междоузельными атомами, что сопровождается дополнительным формированием кислородных преципитатов и введением дислокаций вокруг них.

Глава 4. Электрически активные центры в отсеченном слое кремния

структур КНИ: влияние деформаций и метода создания

Очевидно, что примесно - дефектный состав тонкого слоя кремния, лежащего на диэлектрике по многим параметрам отличается от исходного объемного кристалла. В процессе создания структур КНИ в этот слой вводятся высокие концентрации радиационных дефектов и примесей (ионы, имплантация которых использовалась в технологии создания КНИ - водород, кислород или азот, а случае использования технологии сращивания еще и примеси адсорбированные на поверхности). В тонких слоях кремния структур КНИ всегда присутствуют неоднородные деформационные поля, что приводит к неоднородному распределению примесей и дефектов в слое и, в конечном итоге, определяет концентрации активных центров. Целью работ, представленных в данной главе, было исследование электрически активных центров, возникающих в отсеченном слое кремния в зависимости от режимов изготовления структур КНИ, выяснение условий их введения и природы данных центров. В ряде случаев мы использовали внешнее гидростатическое давление при отжиге структур, что позволило более ярко наблюдать влияние деформаций на формирование активных центров. Также, проведено сравнение с активными комплексами радиационных дефектов в объемном материале, подвергнутом облучению частицами высоких энергий, при последующих термообработках. В результате была предложена модель донорных и акцепторных центров с мелкими уровнями, введение которых наблюдалось в КНИ, созданных любыми из использованных методов.

До проведения данных работ было известно следующее. В структурах КНИ, созданных имплантацией кислорода, в отдельных случаях наблюдается введение донорных или акцепторных центров с мелкими уровнями [например, 186], природа которых и условия введения неизвестны. Возможное объяснение природы центров, высказываемое в работах, – загрязнения, вводимые при имплантации высоких доз ионов.

4.1 Введение донорных центров в отсеченном слое кремния в процессе изготовления структур КНИ методом сращивания [187,188]

Исследование процессов введения электрически активных центров с мелкими уровнями в отсеченном слое кремния структур КНИ проводилось с использованием вольт-фарадных характеристик и методом измерения эффекта Холла. Для анализа CV характеристик структур КНИ использовался подход, когда структура рассматривается как

две встречно включенные структуры МДП с общим диэлектриком, предложенный в работах [189,190]. CV характеристики структур КНИ имели две области модуляции емкости (рис.4.1.), одна из которых была связана с формированием области пространственного заряда (ОПЗ) в отсеченном слое кремния, вторая - с формированием ОПЗ в подложке. В зависимости от величины заряда в скрытом диэлектрике и плотности состояний на границах Si/SiO₂ структур КНИ, две области модуляции емкости могут на CV характеристиках быть разнесены достаточно сильно по напряжениям. В этом случае возможен независимый расчет зарядов в скрытом диэлектрике, плотности состояний для каждой из границ Si/SiO₂ в структуре КНИ и средних концентраций носителей заряда в отсеченном слое кремния и подложке.

При достаточно высоких уровнях легирования отсеченного слоя или достаточно большой ее толщине, концентрация свободных носителей может быть определена из C_{min} . Нужно учитывать, что если уровень легирования отсеченного слоя невысок, то минимальное значение емкости может определяться не концентрацией носителей в отсеченном слое, а толщиной пленки. Для толщины отсеченного слоя 0.48 мкм минимальная концентрация носителей, которая может быть определена из CV характеристик, составляет $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Как показали расчеты, именно этот случай соответствует CV характеристике, представленной на рис.4.2 для структуры II. Это значит, что концентрация электронов в пленке меньше либо равна $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Для других структур полученные значения концентраций в отсеченном слое кремния были выше и представлены в таблице 4.1. Видно, что в случае р-типа проводимости для исходной пластины, использованной для создания отсеченного слоя кремния, в процессе изготовления КНИ происходит конверсия типа проводимости на п-тип, в случае исходного п-Si, концентрация электронов возрастает. Таким образом, в процессе изготовления КНИ имеет место формирование донорных центров в отсеченном слое кремния. Типичная концентрация вводимых доноров составляет примерно $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Измерения CV характеристик КНИ при температуре жидкого азота, показали, что CV не меняется, следовательно, вводимые донорные центры имеют мелкие уровни, которые не вымораживаются при температуре жидкого азота. Для характерной толщины отсеченного слоя кремния 0.5 мкм слоевая концентрация вводимых доноров составляет $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что является слишком низкой концентрацией для определения уровня энергии доноров, например, из температурных зависимостей эффекта Холла.

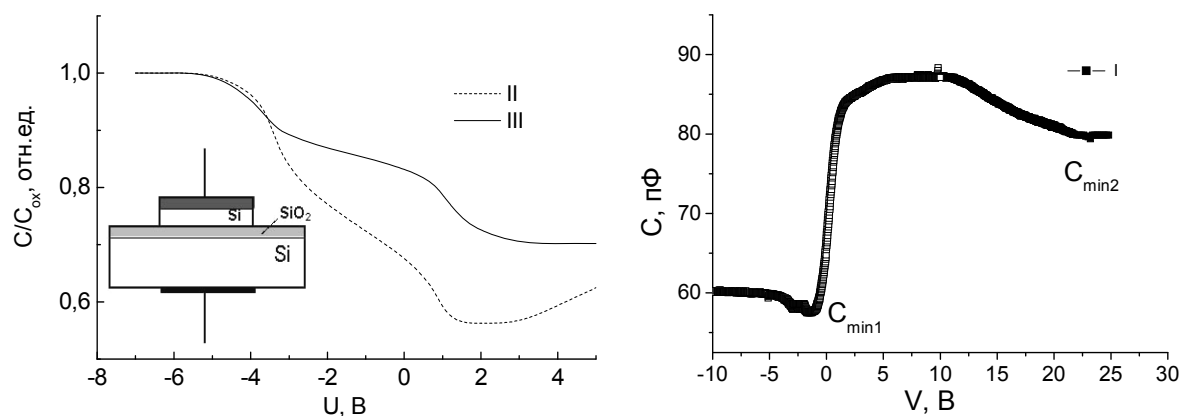


Рис.4.1 Вольт - фарадные характеристики для меза - структур на КНИ, изготовленных из разных пластин кремния. Исходные пластины имели концентрацию носителей $1.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, n-тип (Si1) и $3.0 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, p-тип (Si2) или p-тип (Si3) проводимости. Сочетание пластин кремния для структур КНИ: I - Si1/SiO₂/Si1, II – Si3/SiO₂/Si3, III – Si2/SiO₂/Si3.

Таблица 4.1. Концентрации носителей в исходном материале и в КНИ структуре

Обозначение	Исходные пластины	КНИ	
		Отсеченный слой Si, n(p), см^{-3}	Подложка, см^{-3}
I	n-Si (1.5×10^{15}) – n-Si (1.5×10^{15})	n-Si, 5×10^{15}	n-Si, 1.5×10^{15}
II	p-Si (3×10^{14}) – p-Si (3×10^{14})	n-Si, 3×10^{15}	p-Si, 1.5×10^{15}
III	n-Si (3×10^{14}) - p-Si (3×10^{14})	n-Si, 4.5×10^{15}	p-Si, 3×10^{14}

4.2 Факторы, определяющие введение доноров в отсеченном слое структур КНИ, созданных сращиванием

Роль концентрации водорода [191,192]

В данном разделе приводятся результаты исследования зависимости концентрации свободных носителей от концентрации водорода, присутствующего в структуре КНИ в процессе ее изготовления и температуры заключительного отжига КНИ. В таблице 4.2. приведены некоторые параметры исходного кремния. Температура сращивания составляла 450°C. В этих условиях 15-20 мин достаточно для отслаивания тонкого слоя кремния от донорной пластины и перенесения его на подложку, однако реальное время отжига при 450°C составляло 0.5 и 3 часа (таблица 4.3.). В дальнейшем будем называть это время временем сращивания. Обычно заключительной операцией при создании КНИ является отжиг при 1100°C, который позволяет укрепить связи между перенесенной пленкой и подложкой и убрать радиационные дефекты и водород, еще сохраняющийся в отсеченном слое кремния. Но, в соответствии с целью данной работы, склеенные пластины подвергались изохронному 30 мин. отжигу в интервале 450-1100°C. Для исследований использовались методы измерения эффекта Холла, вольт-фарадные характеристики, масс-спектроскопия вторичных ионов (SIMS).

На рисунке 4.2 и в таблице 4.3. представлены результаты измерения концентрации подвижных носителей и типа проводимости в отсеченном слое кремния в зависимости от температуры отжига структур КНИ, изготовленных из пластин с различным уровнем легирования и с использованием двух времен сращивания. Слойная концентрация водорода в отсеченном слое кремния, определенная методом SIMS, для времени сращивания 30 мин составляла $\sim 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, а в случае 3 ч – была меньше $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Известно, что температура 450°C является наиболее эффективной температурой выхода водорода из кремния [193]. Видно, что при времени сращивания $t = 30$ мин (SOI-I,II) р-тип проводимости в исходном материале меняется на п-тип в отсеченном слое кремния, причем он сохраняется до температур отжига 1100°C. Большая концентрация бора в исходном материале приводит к высокой концентрации электронов в кремниевой пленке. Подвижность носителей в отсеченном слое, созданном из слабо легированного исходного материала, составляет 440 $\text{см}^2/\text{В.с}$. В случае более длительного режима сращивания (SOI-III,IV), проводимость п-типа проявляется только до температур отжига 500°C. При более высоких температурах отжига наблюдается проводимость р-типа с концентрацией близкой к концентрации в исходном материале, особенно в случае использования сильнолегированного исходного материала.

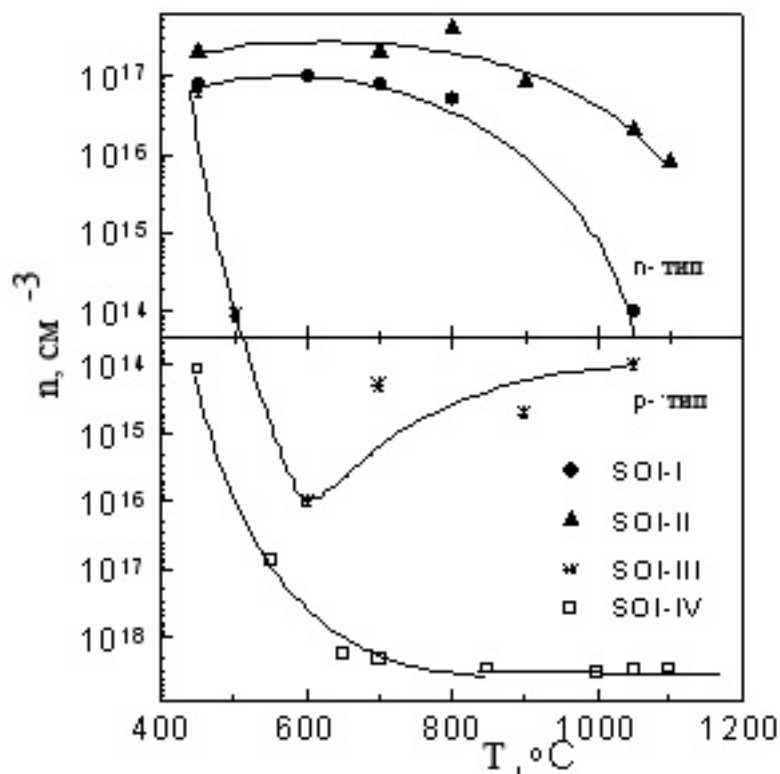


Рис. 4.2. Зависимость концентрации носителей заряда в отсеченном слое структур КНИ, полученных с использованием исходных пластин с концентрацией бора 2×10^{18} (▲, □) и 2×10^{15} cm^{-3} (●, *), полученная из данных измерений эффекта Холла. Срачивание пластин осуществлялась при 450°C в течении 0.5 (●, ▲) и 3 часов (□, *). Имплантация ионов H_2^+ проводилась в интервале доз $(4-6) \times 10^{16}$ cm^{-2} с энергией 130 кэВ, что соответствует пробегу и толщине отсеченного слоя кремния ~ 0.5 мкм.

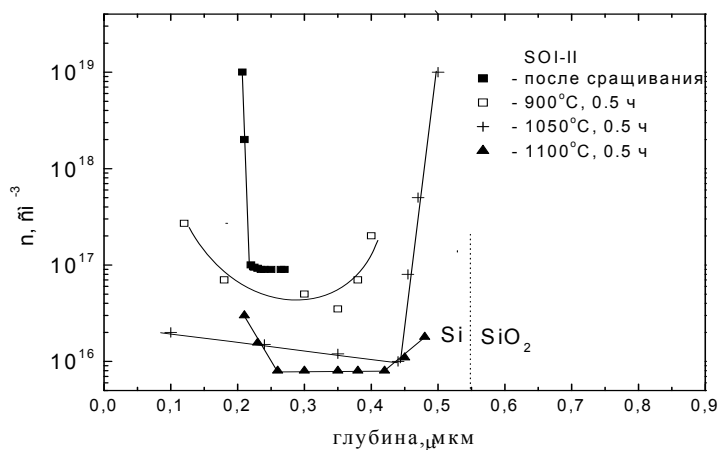


Рис. 4.3. Распределение по глубине концентрации электронов для SOI-II, отожженной при различных температурах.

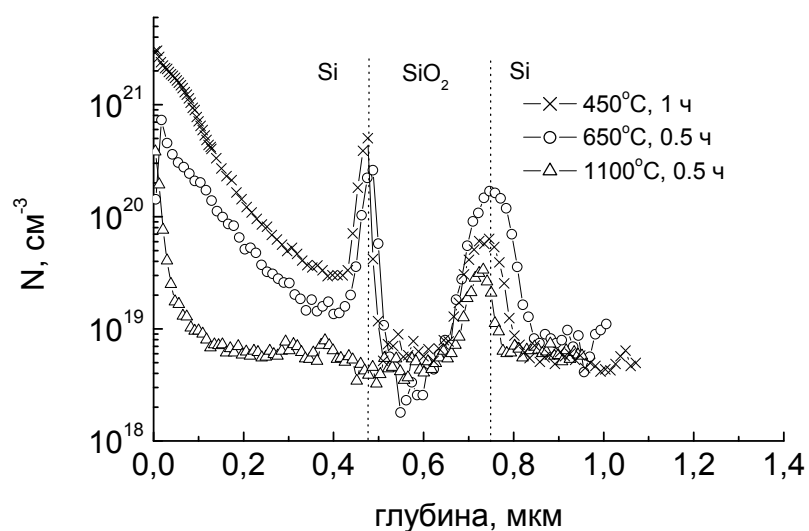


Рис. 4.4. Распределение по глубине концентрации водорода в структурах КНИ для времени склейки 2 часа и разных температур отжига.

Таблица 4.2. Основные параметры исходного материала

тип Si	Тип проводимости	$N, \text{см}^{-3}$	$N_{\text{O}}, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/(\text{Вс})$
Si4,	p-type	$2 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{17}$	350
Si5,	p-type	$2 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{17}$	106

Таблица 4.3. Сочетание пластин, использованное при создании структур КНИ, режимы склейки и тип проводимости отсеченного слоя кремния

КНИ	Обозначение	Режим отжига	Тип проводимости	
			После 450°C	После 1100°C
Si4/4000A SiO_2 /Si4	SOI-I	450°C, 0,5 ч	n-тип	n-тип
Si5/4000A SiO_2 /Si4	SOI-II	450°C, 0,5 ч	n-тип	n-тип
Si4/4000A SiO_2 /Si4	SOI-III	450°C, 3 ч	n-тип	p-тип
Si5/4000A SiO_2 /Si4	SOI-IV	450°C, 3 ч	p-тип	p-тип

Подвижность носителей заряда в последнем случае составляет $80 \text{ см}^2/\text{В.с}$ (в исходном материале она была $106 \text{ см}^2/\text{В.с}$).

Нужно обратить внимание, что значения концентрации в отсеченном слое кремния, определенные из измерений эффекта Холла, меньше или порядка 10^{15} см^{-3} являются эффективными значениями, которые существенно зависят от плотности состояний на границе Si/SiO₂ и от поверхностного потенциала. На рисунке 4.3 представлены распределения электронов по глубине в отсеченном слое кремния для структуры SOI-II, полученные из C-V измерений. Высокочастотные вольт-фарадные характеристики структур КНИ измерялись с использованием ртутного зонда, когда второй контакт также находился на отсеченном слое кремния и имел радиальную симметрию относительно зонда. Для всех температур отжига концентрация носителей в пленке кремния увеличивается при приближении к поверхности или границе Si/SiO₂. В то же время, только при достаточно высоких температурах наблюдается уменьшение концентрации электронов в пленке, что коррелирует с данными, полученными методом измерения эффекта Холла.

На рисунке 4.4 даны распределения водорода в структурах КНИ сразу после срачивания и после отжига при разных температурах, полученные методом SIMS. Время срачивания для этих структур составляло 2 часа. Концентрация водорода в структурах КНИ после срачивания достаточно высока и уменьшается ниже предела чувствительности SIMS только при температурах отжига 1100°C .

Донорные центры, наблюдаемые в отсеченном слое структуры КНИ после срачивания, представляют собой сумму кислородных термодоноров, донорных центров, связанных с водородом, и неизвестного донора, стабильного до высоких температур. Судя по температуре отжига, в SOI-III,IV наблюдаются только первые два типа доноров, а в SOI-I,II, напротив, доминирует последний. Основное различие между SOI-I,II и SOI-III,IV – это разное время склейки структур и, как следствие, разная концентрация остаточного водорода.

Как следует из приведенных выше результатов, уменьшение концентрации остаточного водорода в структурах КНИ способствует получению того типа проводимости, что был в исходном материале (р-тип). А в структурах с высокой остаточной концентрацией водорода наблюдается введение доноров, стабильных до температуры $\sim 1100^\circ\text{C}$.

Другим важным моментом для формирования доноров является уровень легирования материала бором: увеличение концентрации бора на три порядка сопровождается увеличением концентрации доноров примерно в три раза. Известно, что атомы бора в междоузельном положении могут давать донорный центр [194], но он наблюдается только при низких температурах. Различные донорные центры, вводимые водородом, имеют

температуры отжига не превышающие $\sim 520^{\circ}\text{C}$ [195]. К этим центрам относится и комплекс Н-В, стабильный до температуры $\sim 250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ [194]. В то же время известно, что скорость введения термодоноров возрастает с увеличением концентрации бора [196]. Т.е. бор часто выступает в качестве катализатора для протекания различных процессов, часто за счет геттерирующей способности сильнолегированных бором слоев. Кроме того, нужно учесть, что донорные центры, определяющие тип проводимости структур КНИ вводятся и в кремнии, легированном фосфором.

Представленные экспериментальные результаты позволяют высказать предположение об участии водорода (возможно опосредованном) в формировании донорных центров, стабильных до высоких температур. Высокая температура отжига связана, по-видимому, с участием структурных нарушений (например, границы раздела или дефектов вблизи границы) в формировании доноров и стабильность данного центра, скорее всего, определяется именно стабильностью структурных нарушений. Увеличение концентрации доноров, как и водорода к поверхности или границе раздела Si/SiO₂ также согласуется с высказанным предположением.

Таким образом, высокая концентрация радиационных дефектов в исходном материале в сочетании с высокой концентрацией остаточного водорода приводит к формированию доноров в отсеченном слое кремния структур КНИ. Концентрация доноров при стандартных режимах изготовления составляет примерно $4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Присутствие высокой концентрации бора дополнительно стимулирует введение доноров, увеличивая концентрацию до 10^{16} см^{-3} .

Роль дефектного состава отсеченного слоя кремния в формировании доноров [197]

Сделанное выше предположение, что донорные центры, формирующиеся в отсеченном слое кремния, включают в себя радиационные дефекты основано на двух фактах: Во-первых, это высокая температурная стабильность доноров (выше 1100°C), а именно такую температуру отжига имеют дислокационные петли и др. междоузельные дефекты [198]. Во-вторых, профили распределения носителей в отсеченном слое резко возрастают при приближении к границе Si/SiO₂ и к поверхности (рис.4.3). В данном разделе приведены дополнительные аргументы в пользу высказанного предположения.

Все приведенные в данном разделе результаты были получены при использовании относительно низкой плотности тока при имплантации водорода для создания структур КНИ. Донорные центры, возникающие в таких структурах КНИ, показали высокую стабильность во времени при комнатной температуре. Их концентрация практически не менялась в течение 5-6 лет. Другая ситуация возникает при использовании режима имплантации водорода с более высокой плотностью тока. Увеличение плотности тока, а

соответственно увеличение температуры, которая достигается в образце в процессе облучения, приводят, скорее всего, к другому набору радиационных дефектов как сразу после имплантации, так и в процессе термообработок. В этом случае донорные центры по-прежнему формируются, но их стабильность существенно хуже. На рисунке 4.6 приведены CV характеристики для такого материала. Видно, что п-тип проводимости в отсеченном слое кремния, наблюдающийся после изготовления (кривая 1), через несколько месяцев меняется на р-тип проводимости (кривая 2). Дополнительное облучение структуры с р-типом проводимости отсеченного слоя небольшими дозами 2 МэВ электронов приводит опять к появлению п-типа проводимости в слое. Следовательно, изменение дефектной структуры имплантированного кристалла и меняет стабильность донорных центров.

Проводимость отсеченного слоя кремния в структурах КНИ, созданных без имплантации водорода [199]

Для дополнительной демонстрации роли водорода в проводимости отсеченного слоя кремния были приготовлены структуры КНИ путем сращивания двух пластин кремния, одна из которых была окислена, и последующего утончения одной из пластин путем шлифовки и полировки (структуры BESOI). В качестве исходного материала были взяты две пластины кремния с п-типом легирования и с исходной концентрацией носителей $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, пропустив имплантацию водорода, пластины были проведены по тому же маршруту, что и остальные структуры КНИ. После завершающего высокотемпературного отжига, сформированная структура была отдана на шлифовку и последующую полировку. В результате толщина отсеченного слоя варьировалась от 0.3 - 7 мкм. Затем на пластине были сформированы меза- структуры с алюминиевыми контактами. На рисунке 4.7. (кривая 1) представлена CV характеристика для такой структуры. Такая CV характеристика наблюдалась для большей части структур независимо от толщины отсеченного слоя.

Видно, что структура КНИ, приготовленная из пластин п-типа проводимости, имеет р-тип проводимости в верхнем отсеченном слое с концентрацией $6 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Факт появления р-типа проводимости в структурах BESOI известен [200]. Она связывается с присутствием примеси алюминия на сращиваемых поверхностях кремния и особенно ярко проявляется при прямом сращивании двух пластин кремния. В этом случае формируется слой р-типа проводимости толщиной до 20 мкм в обеих сращенных пластинах [200]. Как показали отжики в атмосфере водорода при температуре 430°C, алюминий может быть легко пассивирован.

CV характеристики для исходной структуры (кривая 1), и структуры, прошедшей отжиг в атмосфере водорода (кривая 2), представлены на рисунке 4.7. Концентрация

электронов в отожженной структуре примерно равна концентрации электронов в исходном материале. Таким образом, отсутствие радиационных дефектов в отсеченном слое кремния привел к отсутствию донорных центров в отсеченном слое кремния.

Концентрация носителей заряда в подложке, как видно из рис. 4.7, после проведения процесса срачивания пластин несколько ниже концентрации носителей в исходном материале и составляет $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Данный факт означает, по-видимому, что слой окисла, находившийся на подложке, экранирует подложку от загрязнения алюминием лишь частично. После отжига в водороде в подложке также восстанавливается исходная концентрация носителей.

4.3 Формирование доноров и акцепторов под давлением в структурах КНИ, созданных имплантацией кислорода или азота

В данном разделе анализируется изменение средних концентраций носителей в отсеченном слое кремния и в подложке, в некотором слое вблизи гетерограницы, извлекаемые из C-V характеристик, для структур КНИ, созданных имплантацией высоких доз кислорода или азота. На рис.4.8 приведены зависимости концентраций носителей от температуры отжига и давления для структур, созданных имплантацией кислорода. Получено, что при относительно небольших дозах имплантации имеет место введение донорных центров, приводящее к появлению n-типа проводимости в отсеченном слое кремния. Концентрация доноров возрастает при использовании во время отжига давления. При анализе концентраций в отсеченном слое кремния следует принимать во внимание, что в случае относительно низкой концентрации, определенное из C-V характеристик значение может превышать реальное, так как минимальное значение емкости может определяться толщиной отсеченного слоя кремния. При толщинах отсеченного слоя порядка 300 нм уверенно говорить об определении концентрации в отсеченном слое кремния можно начиная со значений порядка $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Все концентрации носителей в отсеченном слое кремния, приведенные на рис. 4.8, выше этого значения.

Увеличение дозы имплантированного кислорода до $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ приводит к p-типу проводимости в отсеченном слое, причем концентрация носителей существенно выше исходного уровня легирования материала (около $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$) и составляет $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что позволяет говорить о введении акцепторных центров. Введение акцепторов наблюдается и в подложке (рис.4.8b), когда при температурах отжига выше 1000°C формируются

акцепторные центры в концентрации $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$, причем использование давления стимулирует формирование этих центров.

В случае КНИ, созданных имплантацией азота, также наблюдается введение донорных центров в отсеченном слое кремния. Увеличение дозы азота приводит, как и в случае имплантации кислорода, к формированию в отсеченном слое кремния структур КНИ акцепторов (рис.4.9). При высоких дозах имплантации преобладают акцепторы, при средних - доноры. Доноры наблюдаются только в отсеченном слое кремния. Давление стимулирует формирование обоих типов электрически активных дефектов.

Таким образом, в отсеченном слое кремния КНИ формируются донорные центры с мелкими уровнями, которые преобладают при низких и средних дозах имплантации. Концентрация доноров в КНИ, созданных имплантацией составляет $10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$, что существенно выше, чем в КНИ, созданных сращиванием. Оказалось, что в этом случае, когда концентрация дефектов в отсеченном слое структур КНИ достаточно высока (в КНИ, созданные имплантацией кислорода или азота, концентрация первичных дефектов была на 2-3 порядка выше за счет большей дозы и массы ионов), то присутствие водорода для введения доноров уже не являлось обязательным. В случае имплантации высоких доз ионов ($2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ кислорода и $> 6.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ для случая имплантации азота) имеет место введение акцепторных центров, связанных с радиационными дефектами – термоакцепторами. Введение термоакцепторов наиболее явно наблюдается в подложке, где донорные центры не формируются. Использование гидростатического давления при термообработках структур КНИ увеличивает скорости введения электрически активных примесно - дефектных комплексов как донорного, так и акцепторного типов.

4.4 Легирование тонких отсеченных слоев кремния методом ионной имплантации в присутствии деформационных полей [201]

В данном параграфе приводятся результаты легирования тонкого отсеченного слоя кремния структур КНИ фосфором и бором методом ионной имплантации. Нужно отметить, что существенные отличия в результате легирования в структурах по сравнению с объемным Si связаны с деформационными полями, влияющими на разделение пар Френкеля и увеличивающими концентрацию дефектов в слое.

Отсеченный слой кремния исходных структур КНИ имел п-тип проводимости с концентрацией носителей $(3-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и толщину 480 нм. Уменьшение толщины отсеченного слоя кремния до 140-160 нм осуществлялось влажным окислением при температуре 1000°C и удалением сформированного окисла.

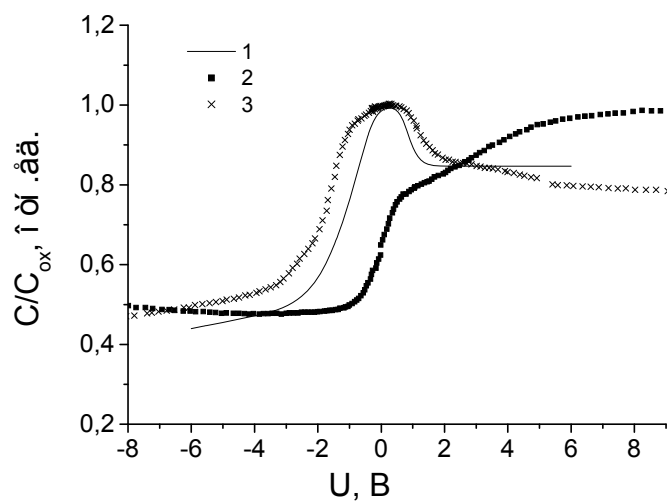


Рис. 4.6. Вольт-фарадные характеристики для структур КНИ, изготовленных с использованием более высокой плотности тока. 1 – сразу после изготовления, 2 – через 4 месяца, 3 – структура (2), подвергнутая дополнительному облучению электронами с энергией 2 МэВ и дозой 10^5 рад.

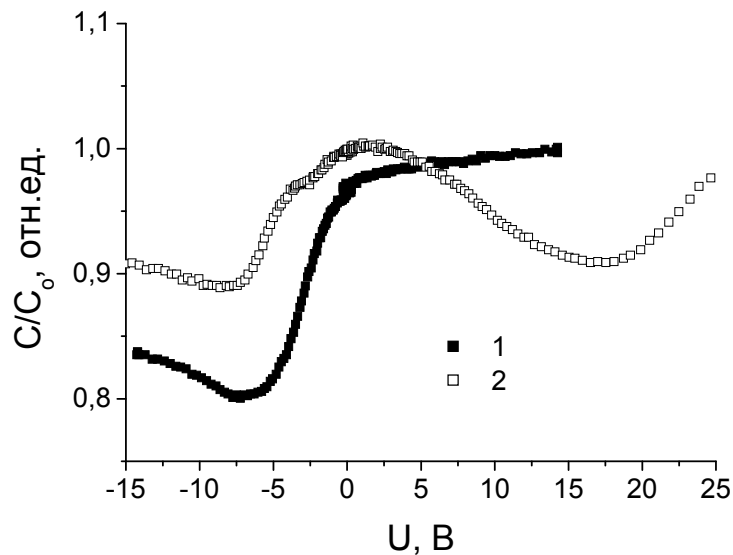


Рис. 4.7. CV характеристика для структуры КНИ полученной методом BESOI (1) и затем отожженной в атмосфере водорода при температуре 430°C в течение 15 мин (2).

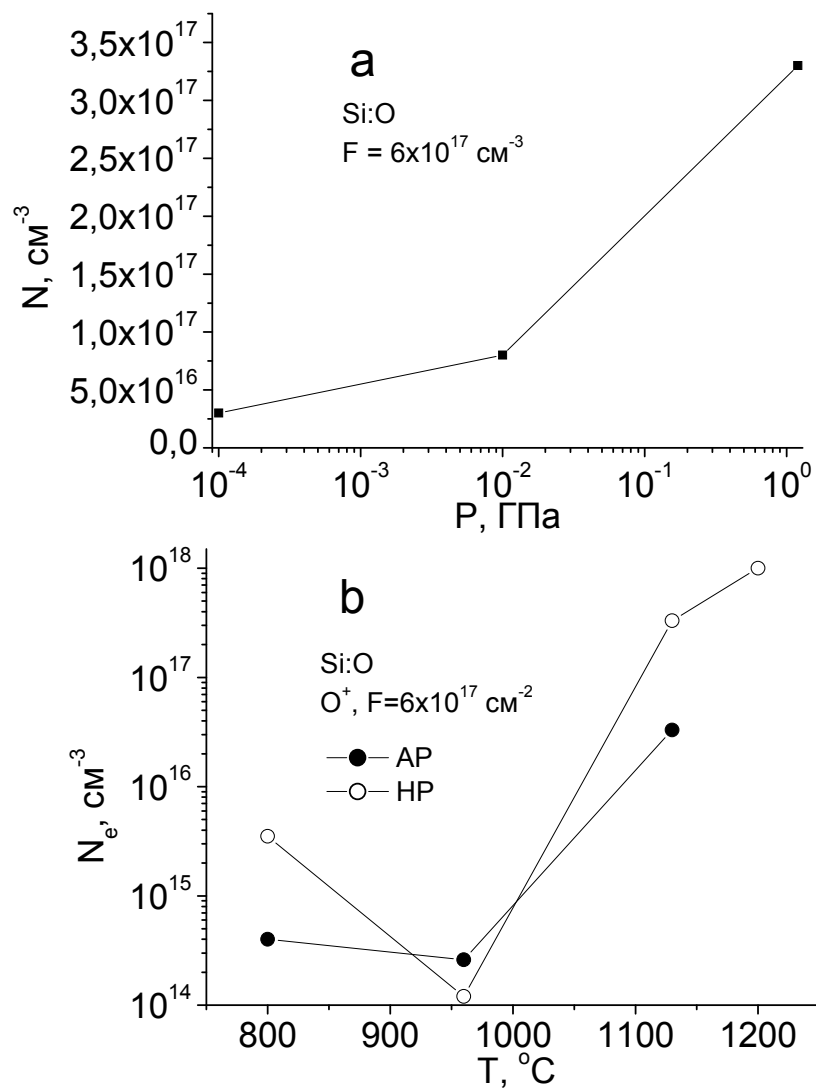


Рис.4.8. Концентрация электронов в отсеченном слое кремния структур, созданных имплантацией кислорода (170 кэВ) дозой $6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, отожженных при 1130°C , 5 ч (а) в зависимости от давления, и (б) концентрация дырок в подложке в зависимости от температуры отжига. АР – атмосферное давление, НР – высокое давление. Исходный материал имел проводимость р-типа с концентрацией носителей около $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

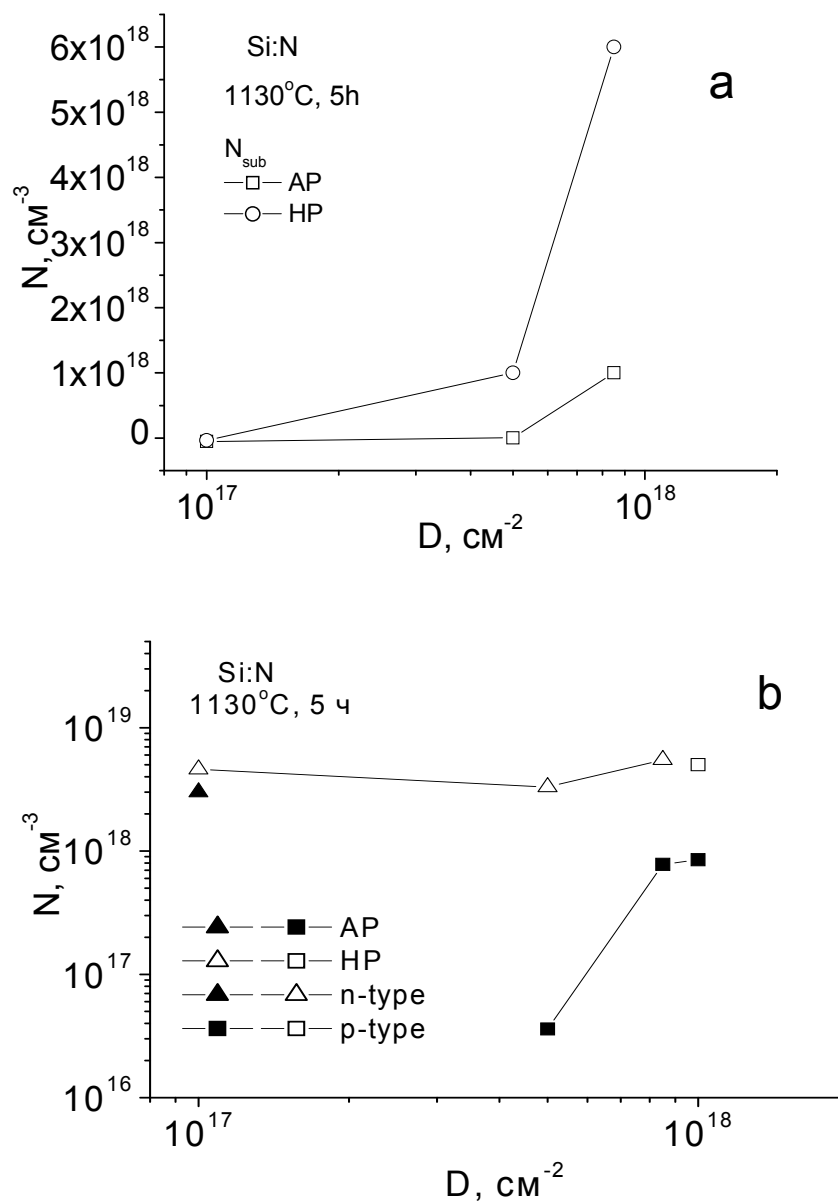


Рис.4.9. Концентрация носителей заряда N в подложке (а) и в отсеченном слое кремния (б) в зависимости от дозы имплантированного азота. Исходный материал имел проводимость р-типа с концентрацией носителей около $1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Отжиг проводился при температуре 1130°C в течение 5 ч. при атмосферном давлении (АР) и давлении 1.2 ГПа (НР).

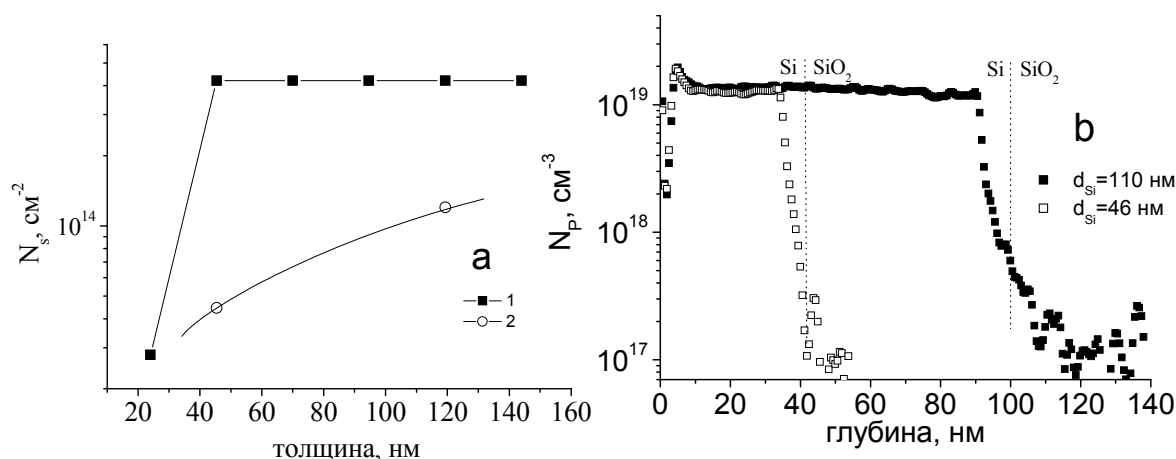


Рис.4.10. (а) Изменение слоевых концентраций электронов (1) и фосфора (2) в отсеченном слое структур КНИ в процессе утончения слоя окислением. **(б)** Распределения атомов фосфора по глубине в отсеченных слоях структур КНИ, толщиной 110 и 46 нм, измеренные методом SIMS. Условия легирования - ионная имплантация Р ($E = 110$ кэВ, дозой $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) в слой кремния толщиной 160 нм, активация примеси и окисление для утончения слоя кремния проводилось при температуре 1000°C .

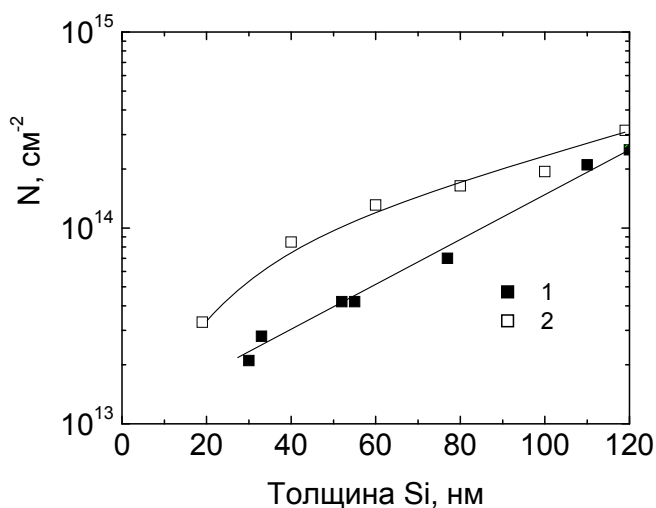


Рис.4.11. Изменение слоевой концентраций дырок (1) и бора (2) в отсеченном слое структур КНИ в процессе утончения слоя окислением. Условия легирования - ионная имплантация B^+ ($E = 30$ кэВ, дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в слой кремния толщиной 140 нм. Активация примеси и окисление для утончения слоя кремния проводились при температуре 1000°C .

Затем слой кремния дополнительно легировался ионной имплантацией B^+ ($E = 30$ кэВ, дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) или P^+ ($E = 110$ кэВ, дозой $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$). Энергия в обоих случаях выбиралась так, чтобы проективный пробег ионов был немного меньше толщины отсеченного слоя кремния. Активация примеси и отжиг введенных при имплантации дефектов совмещался с последующим шагом окисления, которое теперь делалось в атмосфере сухого кислорода. Толщина отсеченного слоя контролировалась методом спектральной эллипсометрии. Исследования свойств отсеченного слоя кремния проводились путем измерения эффекта Холла и методом масс спектроскопии вторичных ионов.

На рис. 4.10а приведена зависимость концентрации электронов, определенная по измерению эффекта Холла, от толщины отсеченного слоя кремния для структур КНИ, легированных фосфором. Для сравнения на рисунке представлены данные измерения концентрации фосфора методом SIMS. Профили распределения фосфора в структурах КНИ с толщиной отсеченного слоя 120 и 46 нм даны на рис.4.10b. Видно, что концентрация электронов в слое кремния существенно превышает концентрацию фосфора.

Для случая легирования бором получено обратное соотношение (рис.4.11.): концентрация дырок уже после первого окисления была значительно ниже концентрации бора, определенной из измерений методом SIMS сразу после легирования и оценок, сделанных из профиля распределения бора с учетом эффектов сегрегации примеси в растущий окисел. При значениях толщины отсеченного слоя 80-20 нм объемная концентрация носителей оставалась постоянной ($\sim 8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Дальнейшее уменьшение толщины слоя кремния приводило к резкому уменьшению концентрации носителей, определяемой из холловских измерений. Несоответствие между концентрациями введенной примеси и измеряемых концентраций носителей, по-видимому, вызвано дополнительным формированием в отсеченном слое мелких донорных центров. Резкое уменьшение концентрации носителей, наблюдаемое при толщине менее 20 нм, как в случае легирования бором, так и фосфором, связано, скорее всего, с влиянием кислородных преципитатов, присутствующих в отсеченном слое кремния, мезоскопических эффектов при протекании тока из-за наличия рельефа на поверхности (максимальные отклонения при толщине 24 нм могут составлять 12 нм) и флуктуаций в распределении зарядов в скрытом диэлектрике.

4.5 Общие закономерности введения и природа донорных центров, определяющих проводимость отсеченного слоя кремния

Представленные в данной главе экспериментальные результаты по условиям формирования донорных центров в отсеченном слое кремния могут быть просуммированы следующим образом:

1. **Легирующая примесь (бор и фосфор)** Донорные центры вводятся примерно с одинаковой эффективностью в кремнии, легированном бором и фосфором. Присутствие высокой концентрации бора дополнительно стимулирует введение доноров, но, возможно, это происходит благодаря тому, что обычно кремний, сильно легированный бором, содержит более высокие концентрации и других примесей, либо бор выступает в роли катализатора для реакций между дефектами.
2. **Водород** Концентрация водорода, присутствующего в структуре КНИ в процессе ее изготовления, играет важную роль для введения доноров, если концентрация радиационных дефектов, введенных в процессе изготовления КНИ относительно невысока. Так, при изготовлении КНИ методом сращивания и водородного расслоения доза имплантированного водорода составляла $4 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, что соответствовало слоевой концентрации введенных дефектов $1.6 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, и из них примерно половина осталась в отщепленной пластине кремния. В этом случае присутствие высокой концентрации водорода ($\sim 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$), способного быть катализатором для разных процессов, является необходимым. Если же концентрация дефектов существенно выше (в КНИ, созданные имплантацией кислорода или азота, концентрация первичных дефектов была на 2-3 порядка выше за счет большей дозы и массы ионов), присутствие водорода уже не являлось обязательным.
3. **Дефекты** Судя по полученным результатам, дефекты принимают непосредственное участие в формировании донорных центров. Это следует из высокой концентрации доноров в случае использования высоких доз имплантации, из влияния режимов имплантации на концентрацию доноров, из результатов легирования структур КНИ методом ионной имплантации, и из отсутствия доноров в КНИ, изготовленных без использования имплантации и др. результатов.
4. **Кислород** Введение доноров происходит при температуре 450°C , что соответствует температуре введения термодоноров в кремнии. Но обычные термодоноры стабильны до температур порядка 520°C , концентрация новых термодоноров резко уменьшается при температурах отжига более 850°C . Кроме кремния, выращенного методом Чохральского, в отдельных случаях для создания КНИ, изготовленных методом сращивания и водородного

10^{16} см^{-3} . Введение донорных центров наблюдалось и в этом случае, причем концентрация доноров была высокой и достигала 10^{16} см^{-3} . Это дает основание говорить, что доноры в отсеченном слое кремния не связаны с кислородом и его электрически активными комплексами.

5. Сравнение с введением электрически активных центров в объемном имплантированном кремнии Нами были проведены исследования введения электрически активных центров в объемном имплантированном кремнии. Общая цель этих исследований – найти условия введения донорных центров, наблюдаемых в структурах КНИ, в объемном материале и определить их параметры. Для этого использовалась, прежде всего, имплантация ионов водорода разными дозами. Кроме того, для увеличения концентрации введенных дефектов, проводилась имплантация более тяжелых ионов, например гелия, кислорода. Для достижения ситуации, когда в разных слоях кремния доминируют либо вакансионные, либо междоузельные дефекты применялась имплантация ионов высоких энергий. Дефектный состав кристалла варьировался также использованием отжига при высоком гидростатическом давлении. Смотрелись дефекты как в области, непосредственно облученной ионами, так и за ее пределами. Но во всех случаях были обнаружены только обычные кислородные термодоноры. Единственным близким по свойствам комплексами являются термоакцепторы (глава 1). Термоакцепторы представляют собой комплексы радиационных дефектов, создающих в запрещенной зоне кремния мелкий акцепторный уровень. Близкими оказались следующие свойства доноров и термоакцепторов: (1) возрастание концентрации центров с увеличением концентрации радиационных дефектов в кристалле, (2) возрастание концентрации центров в случае отжига структур под давлением, (3) отсутствие зависимости от концентрации кислорода и типа легирующей примеси.

6. Роль деформационных полей Факт, что в объемном кремнии нам не удалось воссоздать условия необходимые для введения доноров, наблюдаемых в отсеченном слое кремния структур КНИ, позволяет говорить о деформационном поле, как о необходимом факторе для введения доноров. Причина – более эффективное разделение компонентов пар Френкеля и рост вероятности формирования более сложных и электрически активных комплексов.

Возможность введения или доноров, или термоакцепторов в отсеченном слое Si и отсутствие доноров в объемном Si, позволяет предположить, что в субмикронных слоях Si становится устойчивой другая модификация комплексов, обладающая уже не акцепторными, а донорными свойствами.

7. **Высокое гидростатическое давление** Использование давления при отжиге КНИ увеличивает концентрации как донорных так и акцепторных центров. Как было показано в главе 1, использование давления при отжиге приводит к существенному увеличению вакансий в кремнии. Кроме того, использование давления ослабляет процесс аннигиляции дефектов, введенных имплантацией. В результате наблюдается рост концентрации и донорных и акцепторных центров. Это является еще одним аргументом в пользу предположения об участии вакансионных дефектов в формировании донорных и акцепторных центров, определяющих проводимость отсеченного слоя кремния структур КНИ.

Основываясь на полученных результатах, можно предложить следующую модель донора и термоакцептора. Как показано в главе 1, в случае облучения кремния ионами высоких энергий, термоакцепторы вводятся, прежде всего, в области содержащей крупные вакансионные нарушения, и в меньшей концентрации в близи поверхности, где также преобладают вакансионные дефекты. Это дает основание говорить о вакансионном комплексе V_n , как о компоненте термоакцептора и донорного центра. Известно, что крупные вакансионные комплексы являются электрически неактивными [202], известна электрическая активность дивакансий и, возможно, комплекса из трех вакансий, тетравакансии уже не вводят уровня в запрещенной зоне кремния. Таким образом, значение n может быть равно 4 или быть больше. Для активации вакансионного кластера необходимо участие одного или нескольких атомов примеси или междоузельных атомов. Полученные экспериментальные результаты не дают возможности конкретизировать данный компонент комплекса, и мы просто обозначим его X . Таким образом, можно предположить, что термоакцептры и донорные центры представляют собой комплекс V_n-X , и именно компонент X должен быть разным для придания комплексу донорных или акцепторных свойств. Граница раздела Si/SiO_2 в тонких слоях кремния может обеспечивать необходимый компонент X донорного центра за счет изменения примесного и дефектного состава. Возможно также, что растянутый кремний вблизи гетерограницы будет приводить к возникновению комплексов V_n-I_m , где I – собственный междоузельный атом кремния. Междоузельные атомы, как известно, накапливаются в кремнии около границы Si/SiO_2 [203].

4.6 Выводы к главе 4

1. Обнаружено формирование в отсеченном слое кремния структур КНИ, созданных разными методами, донорных центров с мелкими уровнями, стабильных до высоких

температур ($\sim 1100^\circ\text{C}$). Найдено, что концентрация доноров не зависит от типа легирования исходного кремния и концентрации кислорода. В случае КНИ, созданных методом срачивания и водородного расслоения, концентрация доноров типичная для технологии создания составляет примерно $4 \times 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Показано, что концентрация доноров определяется концентрацией остаточного водорода. Присутствие высокой концентрации бора в исходном кремнии стимулирует некоторое увеличение концентрации доноров.

3. В случае имплантации высоких доз ионов кислорода или азота для создания КНИ, концентрация доноров возрастает ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и наличие в структуре водорода уже не является обязательным. Кроме того, увеличение дозы имплантации сопровождается формированием в отсеченном слое кремния термоакцепторов (мультивакансионных комплексов, активируемых примесными или междоузельными атомами и создающих мелкие центры в отсеченном слое кремния). Использование давления при отжиге КНИ увеличивает концентрации как донорных так и акцепторных центров.

4. Доказано участие собственных радиационных дефектов в формировании доноров. Показано, что определяющая роль доноров или акцепторов в проводимости отсеченного слоя кремния связана с наличием деформационных полей, которые увеличивают разделение компонентов пар Френкеля и увеличивают вероятность образования соответствующих дефектных комплексов.

5. Установлено, что в объемном кремнии в условиях аналогичных процессам, используемым для создания КНИ, формирование мелких доноров не происходит. Близкими свойствами в объемном имплантированном кремнии обладают термоакцепторы. Совокупность полученных данных позволяет предположить, что в субмикронных слоях Si становится устойчивой другая модификация мультивакансионного комплекса, обладающая в зависимости от активирующего элемента уже не акцепторными, а донорными свойствами.

6. Предложена модель донорного центра, согласно которой донорные центры представляют собой комплекс V_n-X ($n \geq 4$), причем именно компонент X придает электрическую активность комплексу, и этот компонент различен для разных центров. Напряжения на границе раздела Si/SiO₂ в тонких слоях кремния за счет измененного примесного и дефектного состава кремния вблизи границы обеспечивают необходимый компонент X (возможно междоузельный атом кремния) для введения донорного центра. Предполагается, что участие другого активирующего элемента в таких комплексах в объемном кремнии, приводит к введению термоакцепторов.

Глава 5. Локализованные состояния на границе Si/SiO₂, созданной сращиванием кремния и окисла

Толщина отсеченного слоя кремния в КНИ структурах не превышает 0.2-0.5 мкм. Очевидно, что при такой толщине кремниевой пленки ловушки на границе раздела Si/SiO₂ будут оказывать существенное влияние на характеристики приборов, создаваемых на структурах КНИ. При исследовании деформаций, возникающих в структуре КНИ в процессе ее изготовления, было показано, что после создания границы сращивания величина деформаций составляла 5×10^{-4} (см. главу 3). Заключительный отжиг снижает это значение примерно в 50 раз. В главе предложена модель дефектов, формирующихся при релаксации механических напряжений на границе Si/SiO₂, созданной сращиванием, и определяющих энергетический спектр состояний. Классическая граница между кремнием и термическим окислом имеет непрерывное U-образное распределение состояний в запрещенной зоне кремния (рис.5.1, [204]). В структурах КНИ, созданных имплантацией кислорода (SIMOX) также проведено исследование распределений состояний на границах раздела, и получено, что они имеют классический непрерывный U-образный спектр состояний (рис.5.2. [205]). Данные о спектре состояний на границе, созданной сращиванием, в литературе отсутствуют. Кроме того, в процессе создания КНИ на границе сращивания могут присутствовать различные загрязнения металлами и другими примесями, которые способны вводить электрически активные центры с глубокими и мелкими уровнями в запрещенной зоне кремния [206]. Так в структурах SIMOX, как правило, наблюдаются глубокие уровни, связанные с загрязнениями или остаточными радиационными дефектами (таблица .5.1., [205]). Для структур КНИ, полученных методом сращивания (например, Smart-Cut), такие данные в настоящее время также отсутствуют. Кроме того, особенностью технологии создания структур КНИ, разработанной в Институте физики полупроводников, является расположение границы Si/SiO₂, созданной сращиванием, между отсеченным слоем кремния и скрытым окислом, т.е. в непосредственной близости от рабочего слоя структуры. Это делает особенно актуальным исследование спектра состояний на границе сращивания. В данной главе представлены результаты исследования глубоких уровней в отсеченном слое кремния и состояния на границе Si/SiO₂, полученной по технологии сращивания, в сравнении со второй границей раздела в КНИ Si(подложка)/SiO₂, сформированной путем термического окисления.

5.1 Энергетические спектры состояний на границах Si/SiO₂, полученных сращиванием и термическим окислением в структуре КНИ [207,208,209].

В таблице 5.2 приведены концентрации носителей заряда в исходном материале, в отсеченном слое кремния и подложке структур КНИ. В отдельных случаях проводилось дополнительное легирование отсеченного слоя кремния бором ($E=130$ кэВ, $D=10^{15}$ см⁻²) или фосфором ($E=300$ кэВ, $D=10^{12}$ см⁻²) с последующим отжигом для активации внедренной примеси при 900-1100°C. В исследованных структурах граница между отсеченным слоем кремния и диэлектриком является границей сращивания, тогда как граница между подложкой и диэлектриком – границей, созданной термическим окислением. Для исследований использовались метод спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Из имеющихся разновидностей DLTS была использована зарядовая DLTS (Q-DLTS) [210], разработанная для исследования именно границ раздела в структурах металл -диэлектрик-полупроводник (МДП).

CV характеристика для структур типа n-Si/SiO₂/n-Si представлена на рис.5.3. Область напряжений из интервала I соответствует случаю, когда подложка находится в обеднении, а слой кремния в обогащении. Именно в этом интервале напряжений может наблюдаться при DLTS измерениях перезарядка состояний на границе подложка / окисел и глубоких уровней в подложке. При больших обратных смещениях в подложке начинается инверсия. При напряжениях из диапазона II отсеченный слой кремния находится в обеднении, а подложка в обогащении. Выбирая напряжения из этого диапазона, мы можем наблюдать перезарядку состояний на границе отсеченный слой кремния / окисел и глубоких уровней в слое кремния. При больших положительных напряжениях в пленке имеет место инверсия.

Из CV характеристик для всех структур были определены концентрации носителей в пленке и в подложке (таблица 5.2.), а также величины фиксированного заряда в захороненном диэлектрике и плотности состояний на границах раздела. Как следует из этих измерений, концентрация носителей в подложке вблизи границы с захороненным окислом практически не меняется по сравнению с концентрацией в исходном кремнии.

На рис.5.4 представлены Q-DLTS спектры для структур SOI-II и III, полученные при использовании напряжений из интервала I, когда тестируется подложка и ее граница с окислом. Спектры для структуры SOI-I и SOI-IV аналогичны спектрам для SOI-II. Практически все пики, наблюдаемые на рисунке, соответствуют перезарядке состояний на гетерогранице. Это следует из сдвига при изменении напряжения спектров, представленных на рисунке, и спектров, снятых при различных значениях временного окна.

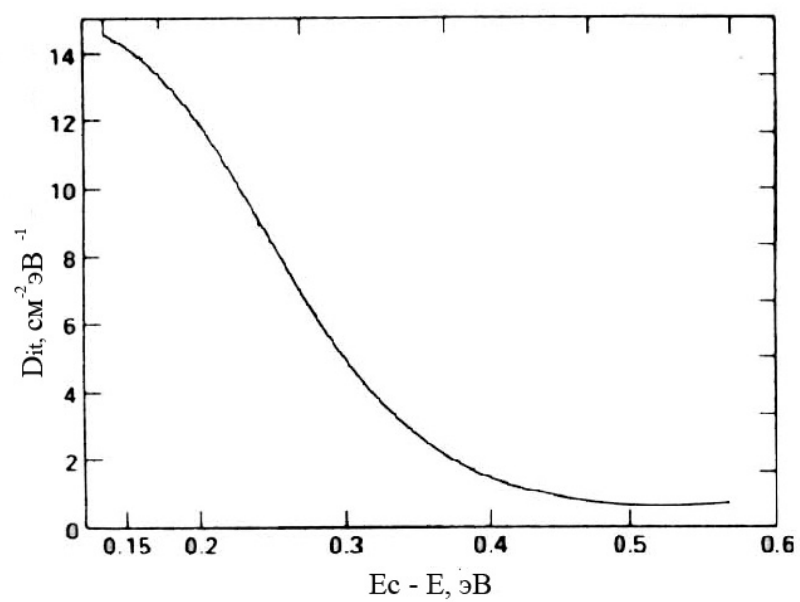


Рис.5.1 Распределение ловушек на границе между кремнием и термическим окислом [204]

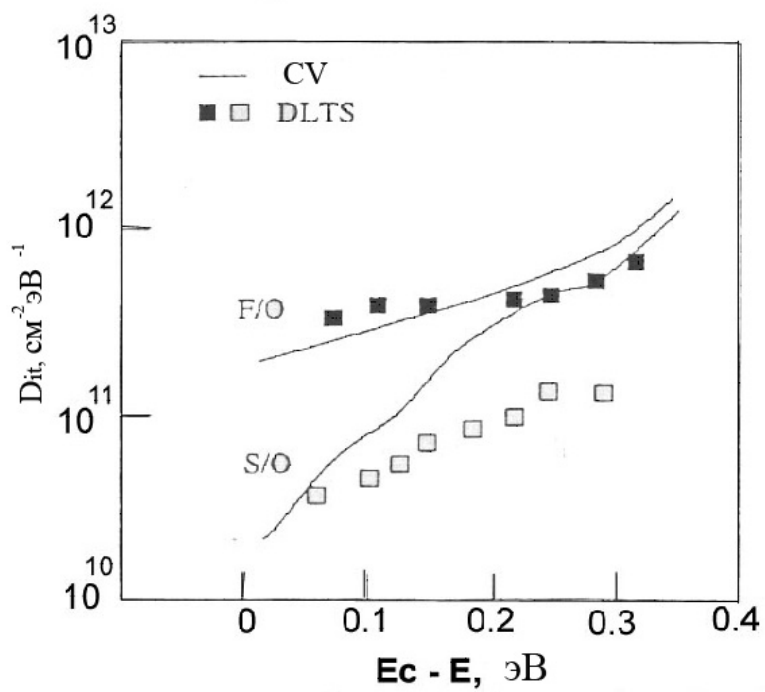


Рис. 5.2. Распределение ловушек на границах в структурах SIMOX [205].

Таблица 5.1. Глубокие уровни, наблюдаемые в структурах SIMOX [206].

Е, эВ	N/N _d	s, см ²	природа
E _c – 0.12	6x10 ⁻²	6x10 ⁻¹⁹	Mg, Fe
E _c – 0.20	1x10 ⁻¹	1x10 ⁻¹⁸	V ₃ O, W
E _c – 0.30	1x10 ⁻²	2x10 ⁻¹⁸	V ₂ O
E _c – 0.52	1x10 ⁻³²	4x10 ⁻¹⁴	Co
E _c – 0.19	4x10 ⁻³	2x10 ⁻¹⁸	Cu, Mn
E _c – 0.45	2x10 ⁻²	3x10 ⁻¹⁷	Fe
E _c – 0.65	4x10 ⁻²	6x10 ⁻¹⁶	Fe, O

Таблица 5.2. Параметры исходного материала и сочетание пластин в структурах КНИ

Обозначение КНИ	Отсеченный слой кремния, n(p), см ⁻³		Подложка, см ⁻³
	Исходная пластина	Si пленка в КНИ	
SOI-I	n-Si, 1.5x10 ¹⁵	n-Si, 5x10 ¹⁵	n-Si, 1.5x10 ¹⁵
SOI-II	p-Si, 1.5x10 ¹⁵	n [*] -Si, 3x10 ¹⁵	n-Si, 1.5x10 ¹⁵
SOI-III	p-Si, 2x10 ¹⁵ + B ⁺	p ⁺ -Si, 2x10 ¹⁸	p-Si, 1-2x10 ¹⁵
SOI-IV	p-Si, 1x10 ¹⁵ + P ⁺	n ⁺ -Si, 2x10 ¹⁶	n-Si, 3x10 ¹⁴

Примечание:

n^{*}- n-тип проводимости, возникший в процессе изготовления структуры КНИ;

B⁺ или P⁺ - обозначает дополнительное легирование отсеченного слоя кремния.

Исключение составляет пик E1, наблюдающийся для SOI-II и имеющий температуру максимума 166K, независимо от приложенного смещения. Параметры этого пика составляют $E_c - 0.14$ эВ, $\sigma = 1 \times 10^{-19}$ см² и определены они в приближении, что сечение не зависит от температуры. Пик, наблюдаемый при температуре $\sim 350^\circ\text{C}$, для обеих структур связан с неосновными носителями.

Для построения распределения плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне кремния на основании полученных спектров был проведен расчет изгиба зон в кремнии на границе подложка/окисел Ψ_{s2} . В случае заземленной подложки, напряжение V , приложенное к структуре, может быть записано в виде [205]

$$V = -\Psi_{s1} + \Psi_{s2} + V_{ox} + W_{12}, \quad (5.1),$$

V_{ox} – напряжение, падающее на SiO_2 , Ψ_{s1} – поверхностный потенциал на границе пленка / SiO_2 , W_{12} – контактная разность потенциалов между пленкой и подложкой. В случае, когда пленка находится в обогащении, Ψ_{s1} составляет величину порядка сотых долей вольта и им можно пренебречь. $V_{ox} = Q / C_{ox}$, где C_{ox} – емкость окисла. Заряд Q может быть представлен в виде выражения

$$Q = Q_{s1} + Q_{t1} + Q_{f1} = -Q_{s2} - Q_{t2} - Q_{f2}. \quad (5.2),$$

где индексы 1 относятся к пленке, а 2 к подложке, s – заряд, возникающий в полупроводнике, f – фиксированный заряд в окисле, t – заряд, захваченный на ловушки на границе раздела. При расчетах использовались данные, полученные из CV измерений. В результате была определена зависимость $\Psi_{s2}(V)$, используя которую для каждого спектра на рис.5.5 был определен диапазон Ψ_{s2} , соответствующий напряжениям $U2$ и $U2+U1$. Это позволило определить интервал энергий ловушек, которые должны перезаряжаться при измерении методом DLTS при определенных напряжениях. Полученное распределение состояний на границе раздела подложка/термический окисел представлено на рис. 5.5. Видно, что для обычной термической границы Si/SiO₂ получен обычный U-образный спектр состояний.

Спектры Q-DLTS, снятые для напряжений из интервала II, когда тестируется пленка и ее граница с окислом (граница срачивания) для двух структур SOI-I,II, отличающихся уровнем легирования отсеченного слоя кремния (см.таблицу 5.2), представлены на рис. 5.6. Обработка спектров показывает, что наблюдаемые пики соответствуют относительно узкой полосе энергий в запрещенной зоне кремния. Так как измерения проводились на структурах типа n-Si/SiO₂/n-Si, то тестировалась только верхняя половина запрещенной зоны кремния: для SOI-I,II до $E_c - 0.53$ эВ и для SOI-IV до $E_c - 0.46$ эВ.

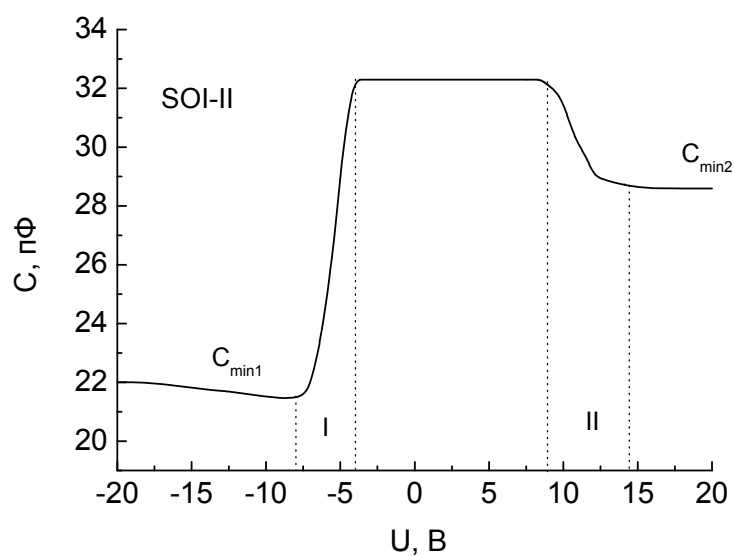


Рис. 5.3. Типичная CV характеристика для структуры КНИ типа n-Si/SiO₂/n-Si.

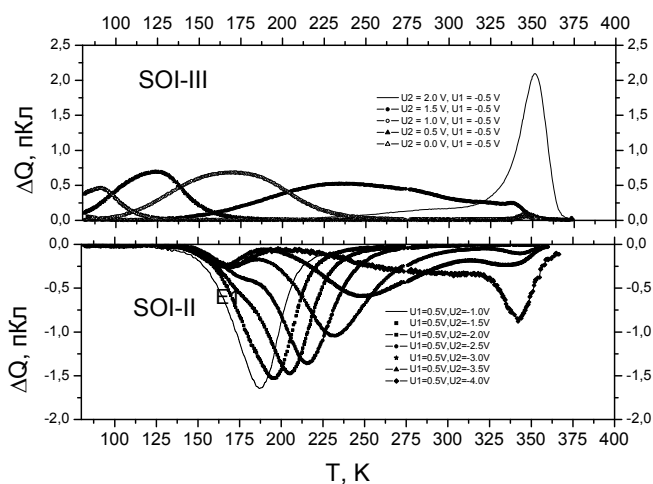


Рис. 5.4 Q-DLTS спектры для структур SOI-II и III, полученные при использовании напряжений из интервала I, когда тестируется подложка и ее граница с окислом. U2- величина смещения, приложенного к структуре в процессе измерения, U1 - амплитуда заполняющего импульса.

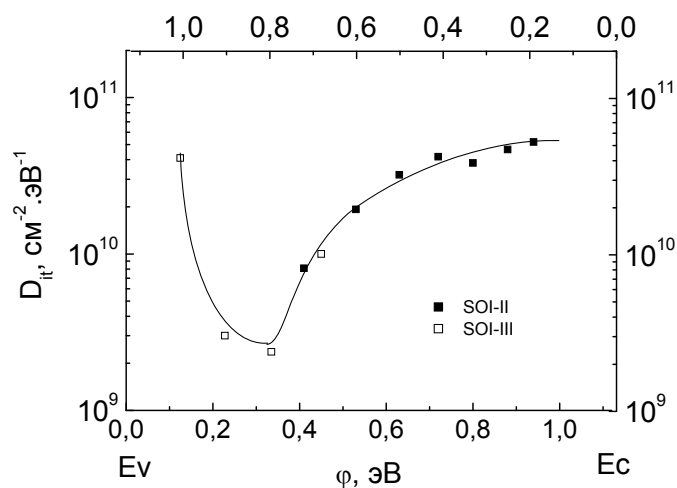


Рис. 5.5. Распределение состояний на границе раздела подложка/термический окисел, полученное для структур SOI-II и IV

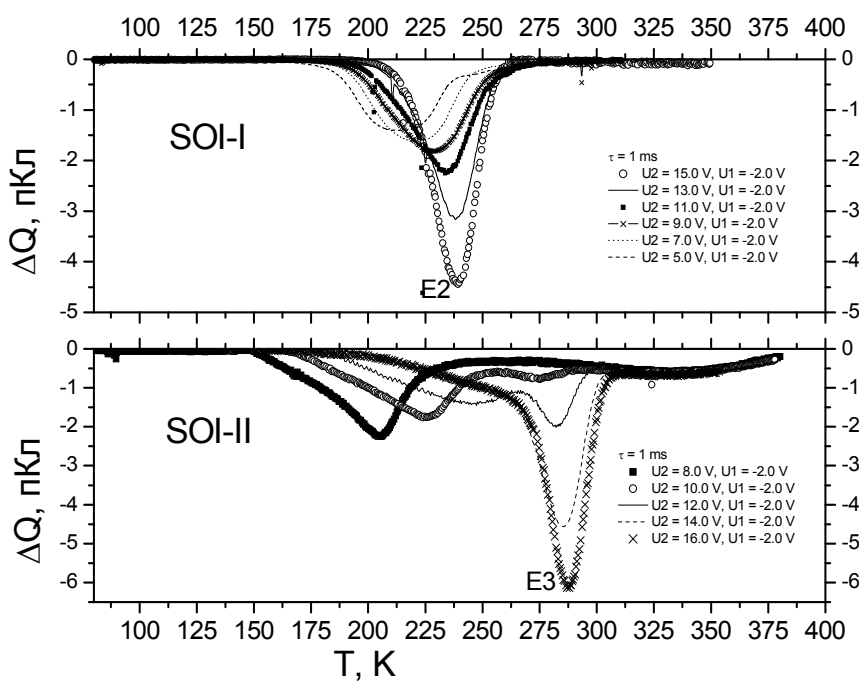


Рис. 5.6. Спектры Q-DLTS, снятые для напряжений из интервала II, когда тестируется отсеченный слой кремния и его граница с окислом. (граница срачивания) для SOI-I и II. U2- величина смещения, приложенного к структуре в процессе измерения, U1 - амплитуда заполняющего импульса.

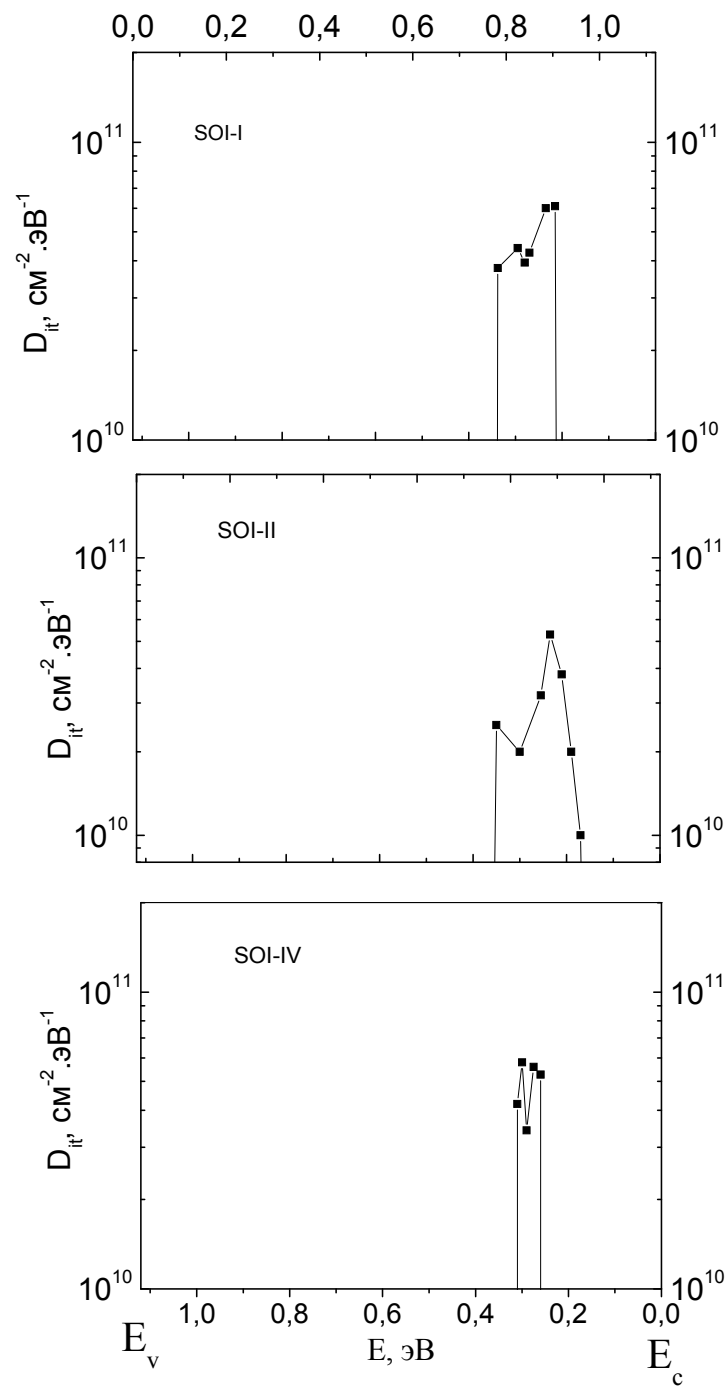


Рис. 5.7. Распределение состояний на границе срачивания Si/SiO₂ для структур SOI-I, II и IV.

Как уже упоминалось выше, при использовании кремния р-типа проводимости для отсеченного слоя, в процессе создания структур КНИ происходила конверсия типа проводимости на п-тип, что затрудняло создание структур, подходящих для исследования нижней половины запрещенной зоны.

Кроме состояний, связанных с границей раздела, в структурах SOI-I,II наблюдаются «объемные» глубокие уровни, обусловленные центрами, локализованными в отсеченном слое кремния. Параметры этих уровней – $E_c - 0.39$ эВ, $\sigma = 1 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ (E2, наблюдается в SOI-I) и $E_c - 0.58$ эВ, $\sigma = 4 \times 10^{-14} \text{ см}^2$ (E3, наблюдается в SOI-II). Вывод о связи уровней с центрами, локализованными в пленке, сделан на основе анализа спектров, представленных на рис. 5.6, и спектров, снятых при разных значениях временного окна. Причем, оказалось, что оба центра находятся в слое от поверхности до глубины 0.21 мкм и имеют спадающие с поверхности профили, начиная с концентраций $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для SOI-I и SOI-II, соответственно. В структуре SOI-IV глубоких уровней в отсеченном слое кремния не наблюдалось.

Как показали исследования, в структурах КНИ на границе подложка/термический окисел распределение состояний по запрещенной зоне близко к тому, что обычно наблюдается для границы с термическим SiO_2 в обычных МДП-структурах [см. например, 204,211,212]. Основное отличие в спектрах DLTS – это появление дополнительного пика E1. Для границы сращивания энергетический спектр состояний, по крайней мере, в верхней половине запрещенной зоны существенно отличается.

Столь узкий интервал энергий в распределении состояний на границе раздела не связан с методическими ограничениями, обусловленными относительно небольшой толщиной отсеченного слоя кремния, так как обнаруженная особенность в энергетическом спектре состояний воспроизводится и при увеличении уровня легирования пленки. Увеличение же уровня легирования пленки (SOI-IV) эквивалентно с методической точки зрения увеличению ее толщины.

Отличие границы сращивания Si/SiO_2 от термически окисленной заключается в первую очередь в толщине переходного слоя SiO_x , что может и являться основной причиной сужения энергетического интервала в распределении состояний на границе раздела. Но следует также учитывать, что водород, который обладает достаточно большой подвижностью в кремнии, в процессе изготовления структур КНИ способен проникать из отсеченного слоя на границу подложка/термический окисел и в подложку. Поэтому возможно, что диффундирующий в процессе изготовления структур водород, также оказал влияние на изменение спектра наблюдаемых по DLTS состояний на термической границе.

Скорее всего, водород стимулирует формирование комплекса с энергетическим уровнем $E_c - 0.14$ эВ на границе Si / термический SiO₂.

Таким образом, в отсеченном слое структуры КНИ наблюдаются глубокие уровни $E_c - 0.39$ эВ (в SOI-I) и $E_c - 0.58$ эВ (в SOI-II). Следует отметить, что структуры КНИ, исследуемые в данной работе, не проходили стадию утончения отсеченного слоя кремния путем полировки или окисления. Такая обработка обычно проводится для удаления остаточных нарушений, введенных имплантацией водорода и сохранившихся в процессе отжига. Известно [213,214], что дислокации в кремнии могут вводить ряд глубоких уровней: $E_c - 0.22$, $E_c - (0.31-0.33)$, $E_c - (0.38-0.40)$, $E_c - 0.58$ эВ (рис. 5.8). Полный набор уровней дают дислокации, введенные пластической деформацией [214], тогда как дислокационные петли в ионно имплантированном материале вводят одновременно меньшее количество тех же или близких уровней [215]. Так, в пластинах КНИ, полученных методом SIMOX, наблюдаются глубокие уровни $E_c - (0.32-0.33)$, $E_c - (0.38-0.40)$ эВ [216,217].

Сравнение уровней, наблюдающихся в данной работе в слое кремния структур КНИ, с уровнями, вводимыми в кремний протяженными дефектами (рис. 5.8), показывает, что они близки по энергетическому положению. В исследуемых структурах КНИ максимум радиационных нарушений находился на месте образовавшейся поверхности. Локализация уровней в относительно тонком приповерхностном слое кремниевой пленки и наличие спадающего с поверхности профиля в распределении глубоких центров является дополнительным аргументом в пользу предположения, что наблюдаемые в SOI-I и SOI-II уровни связаны с остаточными дефектами. Отсутствие этих уровней в SOI-IV с более сильно легированным верхним слоем, когда тестируемая область не доходит до нарушенного приповерхностного слоя, подтверждает факт, что слой кремния толщиной ~ 0.3 мкм от захороненного окисла не содержит центров с глубокими уровнями (электрически активных примесей и дефектов).

Таким образом, показано, что граница Si/термический SiO₂ в структуре КНИ, полученной методом прямого сращивания пластин кремния и расслоения одной из пластин путем имплантации водорода, характеризуется стандартным U-образным спектром состояний. Для состояний в верхней половине запрещенной зоны для Si/SiO₂ границы сращивания наблюдается относительно узкая полоса энергий в пределах от $E_c - 0.17$ до $E_c - 0.36$ эВ. Кроме того, в отсеченном слое кремния наблюдаются два центра с глубокими уровнями – $E_c - 0.39$ эВ, $\sigma = 1 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ и $E_c - 0.58$ эВ, $\sigma = 4 \times 10^{-14} \text{ см}^2$, которые наблюдаются в приповерхностном слое толщиной до 0.2 мкм, и предположительно связаны с остаточными

дефектами. Удаление данного слоя после приготовления структуры КНИ позволяет получить отсеченный слой, не содержащий глубоких уровней.

5.2 Модификация состояний на границе сращивания при термообработках структур КНИ в атмосфере водорода

Обработка структур, содержащих границу Si/SiO₂, в атмосфере водорода при повышенных температурах ($400^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$), как известно, приводит к пассивации поверхностных состояний [218], а также может пассивировать глубокие уровни в объемном кремнии [219]. При температурах 700°C и выше можно наблюдать введение в окисел подвижного, связанного с водородом, положительного заряда [220] и генерацию состояний на границе раздела Si/SiO₂ [221,222]. В качестве теста для сравнения свойств границы сращивания с обычной термически созданной границей Si/SiO₂ в структурах КНИ был использован отжиг в атмосфере водорода. В данном разделе приводятся результаты исследований [223,224,225], целью которых было следующее: 1) сравнить трансформацию при отжиге в атмосфере водорода ловушек на Si/SiO₂ границах в структуре КНИ, одна из которых сформирована сращиванием кремния с окислом, а другая – термическим окислением, 2) найти наиболее эффективный режим пассивации ловушек на Si/SiO₂ границе, полученной сращиванием.

Для исследований использовались КНИ структуры SOI-I, SOI-II (см.таблицу 5.2). Тестирование состояний на границе подложка / окисел и глубоких уровней в подложке проводилось при отрицательных напряжениях, когда подложка находится в обеднении, а кремниевая пленка в обогащении. При напряжениях, когда отсеченный слой кремния находится в обеднении, а подложка в обогащении, мы можем наблюдать перезарядку состояний на границе пленка / окисел и глубоких уровней в пленке.

Для построения распределения плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне кремния на основании полученных спектров был использован способ, предложенный в работе [212]. Энергия центров, которые при данных температуре и временном окне дают основной вклад в DLTS сигнал, определяется выражением $E_c - E = kT \ln(\sigma v N_c \tau)$, где E – энергия уровня, k – постоянная Больцмана, σ – сечение захвата на уровень, v – тепловая скорость носителей заряда, N_c – плотность состояний в зоне проводимости, τ – величина временного окна, при котором проводились DLTS измерения. Данный способ требует знания сечения захвата на уровень, которое может быть оценено из DLTS спектров.

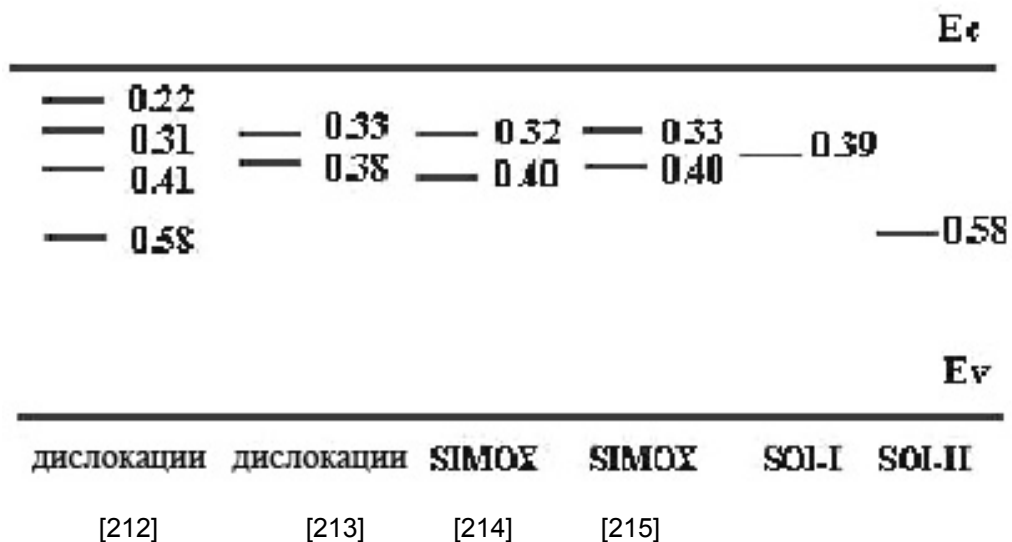


Рис. 5.8. Диаграмма известных глубоких уровней, связанных с протяженными дефектами дислокационного типа, уровней, наблюдаемых в структурах SIMOX, и обнаруженных в данной работе.

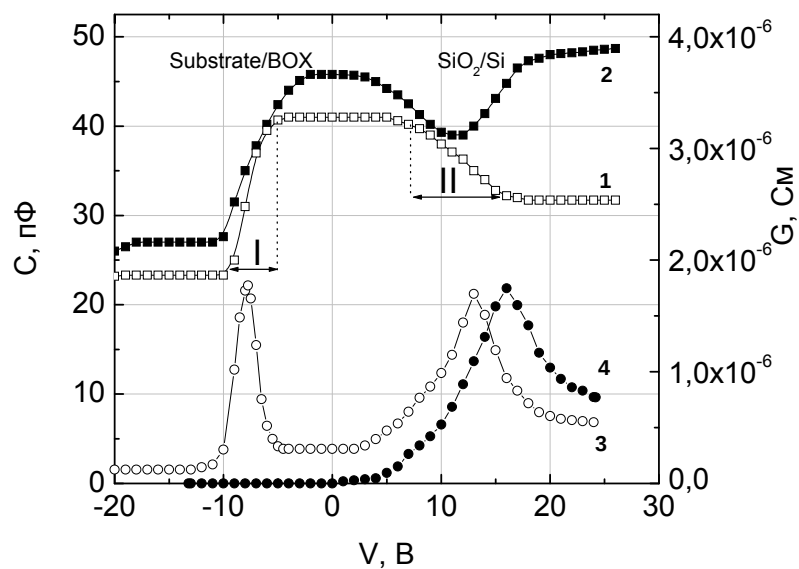


Рис. 5.9. Типичные C-V (кривые 1, 2) и G-V (3, 4) характеристики, измеренные на частоте 100 кГц, для структуры SOI-II до (1, 3) и после (2, 4) отжига при 430°C, 15 мин, в атмосфере водорода.

Для определения сечения захвата носителей на уровень удобно использовать DLTS спектры, снятые при относительно небольшой амплитуде заполняющего импульса, когда перезаряжаются ловушки в относительно узком интервале энергий. Полученные таким образом пики могут быть приближенно описаны с использованием выражений для центров с фиксированными значениями энергий и сечения.

C-V и G-V характеристики для структуры SOI-II, снятые на частоте 100 кГц до и после отжига структуры в атмосфере водорода при температуре 430°C, представлены на рис. 5.9. Сдвиг областей I и II ближе к нулю соответствует некоторому уменьшению заряда в скрытом диэлектрике, но такой эффект наблюдался только в отдельных случаях. Как правило, существенного изменения фиксированного заряда в диэлектрике не происходило (Таблица 5.3). Для исходной структуры КНИ на рисунке видны пики проводимости, связанные с каждой из границ структуры. Отжиг в атмосфере водорода привел к практически полной пассивации ловушек на термической границе между подложкой и скрытым окислом. Тогда как на границе сращивания произошла только трансформация ловушек, сопровождаемая даже некоторым увеличением амплитуды G-V пика. Кроме того, на границе сращивания возросли сечения и/или уменьшились энергии захвата носителей на граничные состояния. Это следует из факта, что вид C-V характеристики для этой границы изменился с высокочастотного на низкочастотный. На границе между подложкой и скрытым диэлектриком аналогичных изменений не происходит. Модуляция емкости для границы сращивания приобретает вид низкочастотной зависимости после любого из использованных отжигов в атмосфере водорода, в то время как для термической границы вид CV зависимости не меняется. В таблице 5.3 представлены данные по величинам заряда в скрытом диэлектрике и плотности ловушек на границах, полученные из C-V и G-V измерений для структур КНИ, отожженных при 430°C 15 мин.

На рис. 5.10 представлены DLTS спектры для меза - структур КНИ, снятые до и после отжига при 430°C в атмосфере водорода для границы между отсеченным слоем кремния и скрытым диэлектриком. Пик E1 на спектрах, полученных для исходных КНИ структур, связан с центрами с глубокими уровнями, которые, как было показано в разделе 5.1, локализованы в приповерхностной части отсеченного слоя кремния до глубины 0.2 – 0.25 мкм от поверхности. Параметры пика представлены в таблице 5.2. Как видно из таблицы, после отжига в атмосфере водорода, пик E1, связанный с глубоким центром в отсеченном слое кремния, практически не наблюдается, а пики, связанные с ловушками на границе раздела, сдвинулись в область более низких температур.

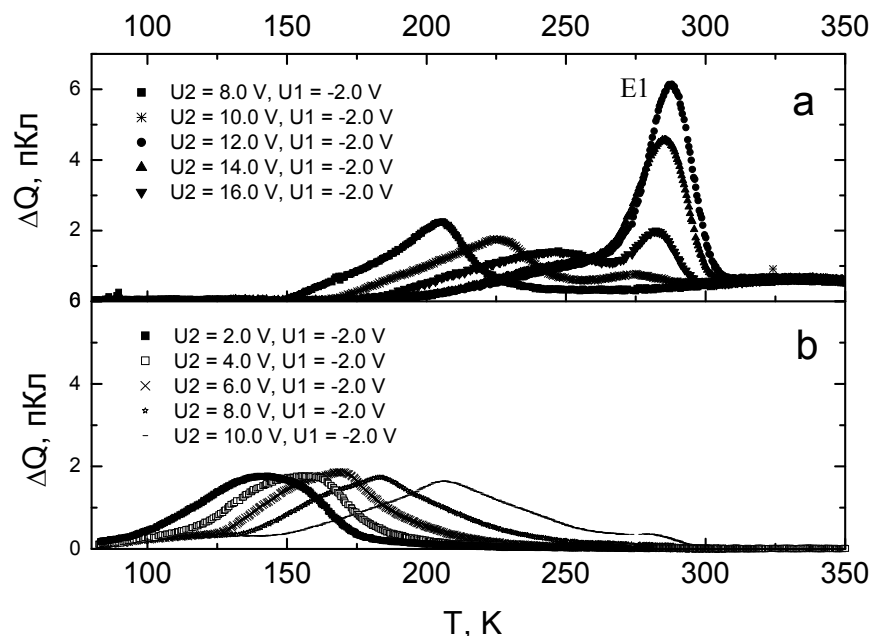


Рис. 5.10. DLTS спектры для меза-структур КНИ, снятые до (а) и после (б) отжига в атмосфере водорода при температуре 430°С в течении 15 мин, полученные при использовании напряжений, когда тестируется отсеченный слой кремния и его граница с окислом (граница сращивания). U_2 - величина смещения, приложенного к структуре в процессе измерения, U_1 - амплитуда заполняющего импульса.

Таблица 5.3. Фиксированный заряд в скрытом диэлектрике (Q), приведенный к одной из границ в структуре КНИ, определенный из CV характеристик, измеренных на частоте 1 МГц и плотность состояний на границах раздела, определенная из G-V (D_{it}^{GV}) и DLTS (D_{it}^{DLTS}) измерений.

структура		Подложка/SiO ₂			Si/SiO ₂		
		Q , см ⁻²	D_{it}^{GV} , см ⁻²	D_{it}^{DLTS} , см ⁻²	Q , см ⁻²	D_{it}^{GV} , см ⁻²	D_{it}^{DLTS} , см ⁻²
SOI-I	1	$3.7 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$1.7 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$5.3 \cdot 10^9$
	2	$4 \cdot 10^{11}$	$\leq 5 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^{11}$	$1.7 \cdot 10^{11}$	$9.3 \cdot 10^9$
SOI-II	1	$3 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{11}$	$1.8 \cdot 10^{10}$	$1.6 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^9$
	2	$8 \cdot 10^{10}$	$\leq 5 \cdot 10^{10}$	$3.6 \cdot 10^9$	$5.3 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{11}$	$1.7 \cdot 10^{10}$

1 – исходные структуры, 2 – структуры, отожженные в атмосфере водорода.

В отсеченном слое ряда структур вместо пика E1 наблюдался пик E2 (см. таблицу 5.4). Отжиг при 430°C в атмосфере водорода приводит к пассивации центра E2.

На рис. 5.11 представлены распределения состояний по энергиям для границы отсеченный слой кремния / скрытый диэлектрик, как в исходных, так и в отожженных структурах. Оценки сечения захвата носителей на ловушки на границе сращивания показали, что до отжига сечение было порядка 10^{-18} см². Величина сечения захвата для ловушек в отожженных образцах уменьшилась примерно до 10^{-19} см². Видно, что уже в исходных структурах спектры DLTS соответствуют спектру состояний с относительно узкой полосой энергий в запрещенной зоне кремния.

После отжига наблюдается сдвиг энергий ловушек в область более низких значений и некоторое увеличение их концентрации. Интегральные значения плотности состояний на данной границе до и после отжига также представлены в таблице 5.5. Увеличение времени отжига при температуре 430°C приводит к некоторому увеличению плотности ловушек на границе, не меняя интервал энергий ловушек.

Проведенные нами оценки величины сечения захвата носителей заряда для состояний на границе подложка/скрытый диэлектрик показали, что она составляет 1×10^{-18} см² для всего спектра ловушек и заметно не меняется в процессе отжига в атмосфере водорода при $T = 430^\circ\text{C}$. Полученные распределения состояний на границе раздела подложка / термический окисел до и после отжига представлены на рис. 5.11b. Видно, что после отжига плотность состояний уменьшается, и широкий спектр ловушек заменяется ловушками, локализованными в относительно узкой полосе энергий. В таблице 5.5 приведены интегральные значения плотности состояний на данной границе до и после отжига. Увеличение времени отжига приводит к еще большему уменьшению плотности ловушек (таблица 5.5).

На рис. 5.12 представлены спектры DLTS для структур, отожженных при температуре 550°C. В отсеченном слое кремния кроме пика E1 после отжига вводятся еще два центра с глубокими уровнями E2 и E3 (см. параметры в таблице 5.4). В подложке никаких глубоких центров не наблюдалось. Измерение спектров DLTS при малой амплитуде заполняющего импульса позволяет перезаряжать поверхностные состояния с энергиями, локализованными в относительно узкой полосе значений. Если ловушки имеют близкие сечения захвата носителей, то должны наблюдаться спектры, локализованные в относительно узком температурном интервале. Однако наблюдаемые DLTS спектры распределены в очень широком температурном интервале (рис. 5.12). Отсюда следует, что на границе сращивания формируются ловушки с разными сечениями захвата.

Таблица 5.4. Параметры глубоких уровней в отсеченном слое кремния структур КНИ, отожженных при температурах 430-670°C в атмосфере водорода

Режим отжига	$N_s, \text{см}^{-2}$		
	E1 $E_c - 0.58 \text{ эВ}$ $\sigma = 4 \times 10^{-14} \text{ см}^2$	E2 $E_c - 0.38 \text{ эВ}$ $\sigma = 1 \times 10^{-15} \text{ см}^2$	E3 $E_c - 0.11 \text{ эВ}$ $\sigma = 1 \times 10^{-18} \text{ см}^2$
исходная	1.3×10^{10}	6.3×10^9	-
430°C, 15мин	5×10^8	-	-
430°C, 30мин	-	-	-
430°C, 45мин	-	-	-
550°C, 15мин	6.8×10^9	1.6×10^9	4.2×10^9
550°C, 15 мин +430°C, 15мин	1×10^9	8×10^8	-
670°C, 15 мин +430°C, 15мин	-	2.4×10^9	-

Таблица 5.5. Плотность состояний на границах раздела структур КНИ, отожженных при температурах 430-670°C в атмосфере водорода.

Режим отжига	$D_{it}, \text{см}^{-2}$	
	Si/SiO ₂ граница срачивания	Термическая SiO ₂ /Si граница
исходная	5.3×10^9	2.5×10^{10}
430°C, 15мин	8.5×10^9	3.6×10^9
430°C, 30мин	1.0×10^{10}	1.7×10^9
430°C, 45мин	1.2×10^{10}	1.3×10^9
550°C, 15мин	$(1.6-1.7) \times 10^9$	7.3×10^8
550°C, 15 мин +430°C, 15мин	$(4.6-5.2) \times 10^9$	0.5×10^6
670°C, 15 мин +430°C, 15мин	$(6.1-7.2) \times 10^9$	3.0×10^8

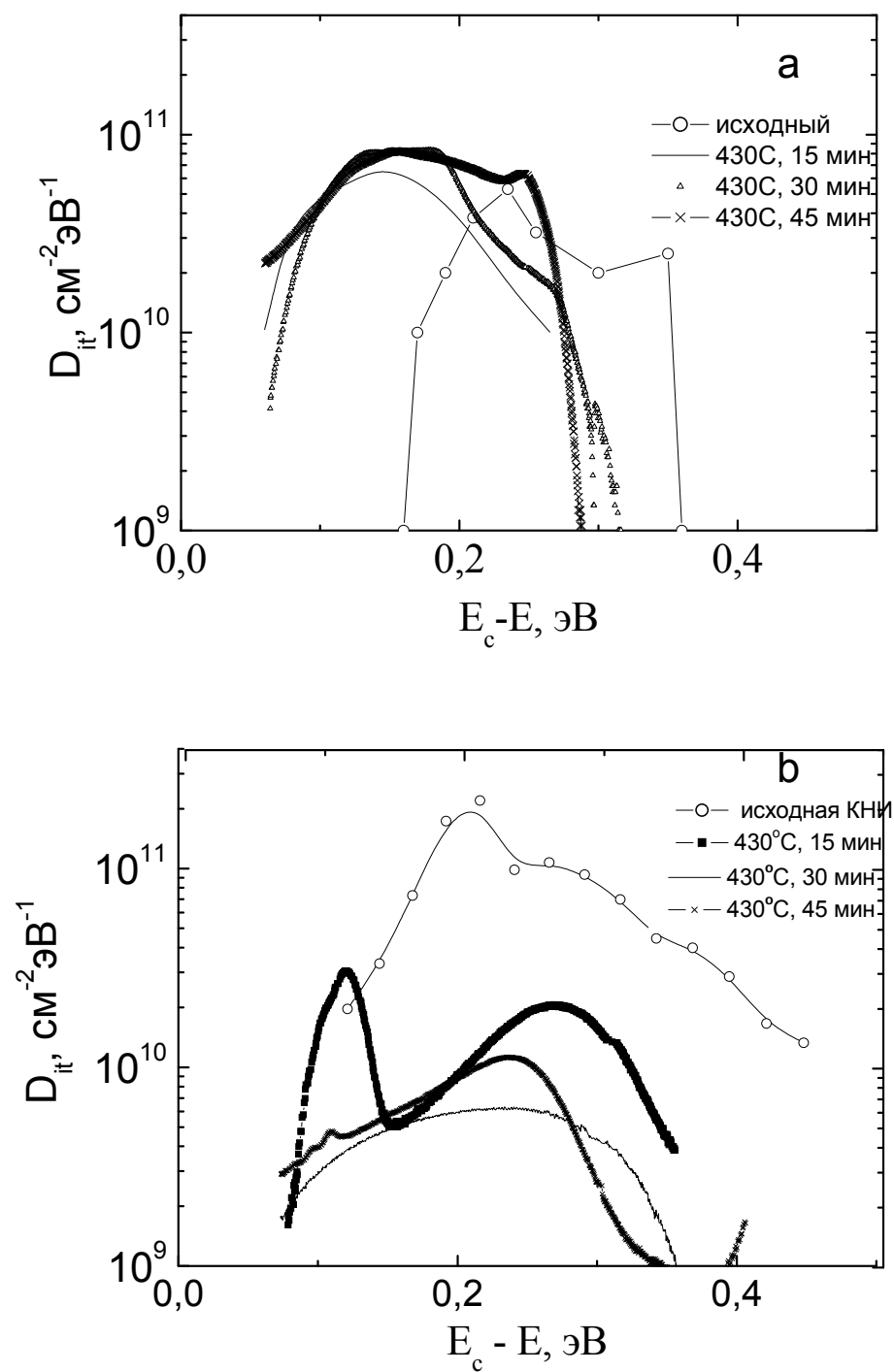


Рис. 5.11. Распределения состояний на границе отсеченный слой кремния/ скрытый диэлектрик (а) и границе подложка/скрытый диэлектрик (б) структур КНИ до и после отжига в атмосфере водорода при температуре 430°C в течении 15 – 45 мин.

Это обстоятельство затрудняет расчет распределения ловушек в верхней половине запрещенной зоны. Для того, чтобы представить себе возможное распределение ловушек, был сделан расчет для сечений захвата 1×10^{-15} и $1 \times 10^{-19} \text{ см}^2$ (рис. 5.12a).

В таблице 5.5 представлены интегральные плотности ловушек для того же диапазона сечений. Видно, что при $T = 550^\circ\text{C}$ происходит снижение плотности состояний примерно на порядок. На рис. 5.12b представлено распределение состояний для термической Si/SiO₂ границы. Так как вид спектров DLTS был аналогичен исходному (до отжига) и после отжига 430°C , то при расчете, как и прежде, использовалось сечение захвата $1 \times 10^{-18} \text{ см}^2$.

Двухстадийный отжиг (550°C 15 мин и 430°C 15 мин) в атмосфере водорода позволяет полностью пассивировать центры с глубокими уровнями в отсеченном слое кремния. Плотность состояний на границе сращивания при этом увеличивается (рис. 5.13, $\sigma = 1 \times 10^{-15} \text{ см}^2$). Плотность состояний на термической Si/SiO₂ границе после этого отжига уменьшается (рис. 5.13, $\sigma = 1 \times 10^{-18} \text{ см}^2$).

Двухстадийный отжиг при более высокой температуре первой стадии (670°C и 430°C) опять оказал противоположное влияние на спектр состояний на разных границах структуры КНИ. На границе сращивания плотность состояний еще возросла, тогда как на термической Si/SiO₂ границе плотность состояний все еще остается ниже исходной величины. Следует отметить, что при более низких температурах отжига величина заряда в скрытом диэлектрике практически не менялась, тогда как, после 670°C и 430°C отжига заряд в диэлектрике вырос примерно на порядок. Кроме того, глубокие уровни в отсеченном слое кремния наблюдаются в достаточно высокой концентрации, несмотря на наличие пассивирующей стадии отжига при 430°C .

Полученные результаты показывают, что отжиг структур КНИ в атмосфере водорода по-разному влияет на граничные состояния обеих границ. На границе подложка / скрытый диэлектрик, сформированной термическим окислением, при температуре 430°C идет обычная пассивация центров, при которой часть ловушек становятся электрически неактивными. Увеличение длительности обработки в атмосфере водорода приводит к уменьшению плотности состояний на границе. Причем, параметры наблюдаемых ловушек (энергия и сечение захвата) не меняются. На Si/SiO₂ границе, полученной сращиванием, по-видимому, имеет место трансформация состояний, так как изменяются как энергия, так и сечение захвата и даже несколько возрастает концентрация. Увеличение времени отжига сопровождается ростом плотности ловушек.

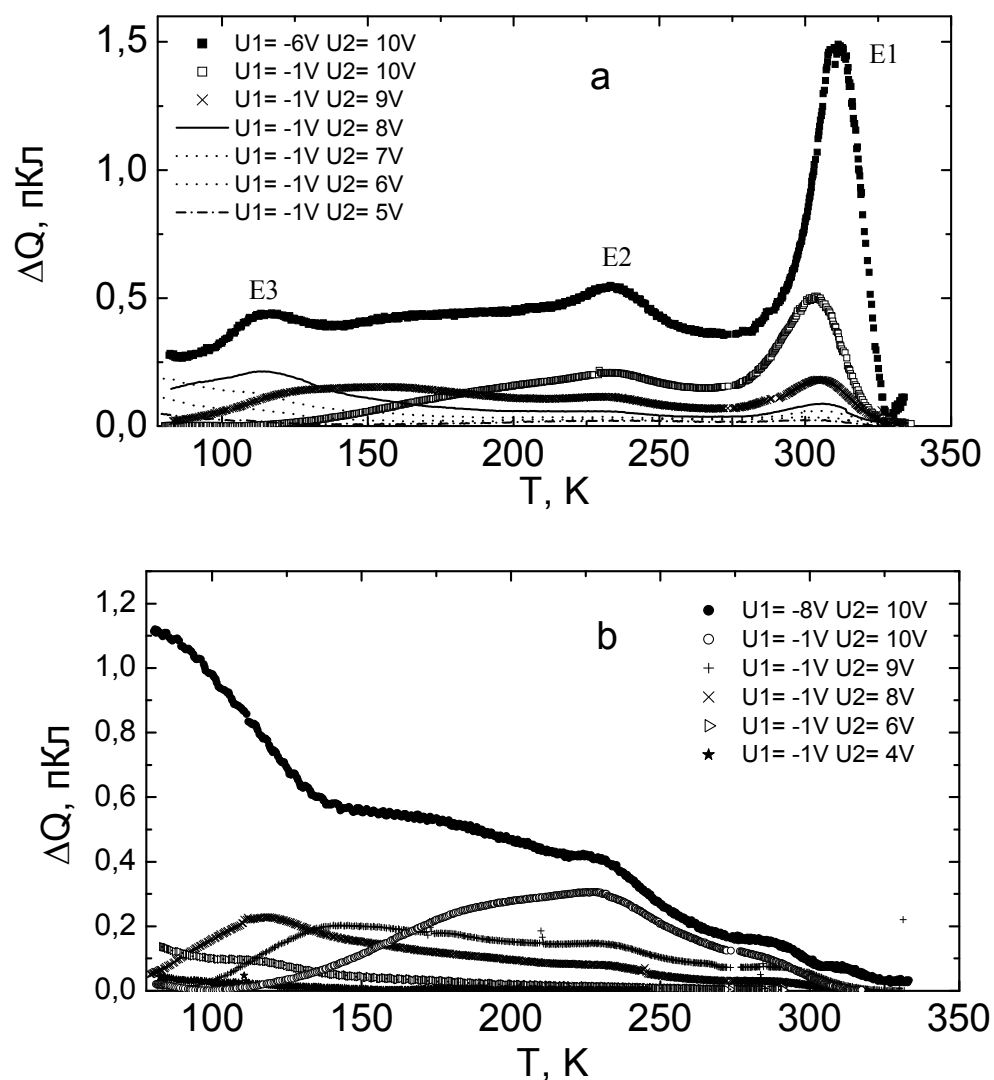


Рис. 5.12. Q-DLTS спектры для меза- структур КНИ, снятые после 15 минутного отжига в атмосфере водорода при температуре 550°C (а) и двухстадийного 15 минутного отжига при 550°C и 430°C (б), полученные при использовании напряжений, когда тестируется отсеченный слой кремния и его граница с окислом. U_2 - величина смещения, приложенного к структуре в процессе измерения, U_1 - амплитуда заполняющего импульса.

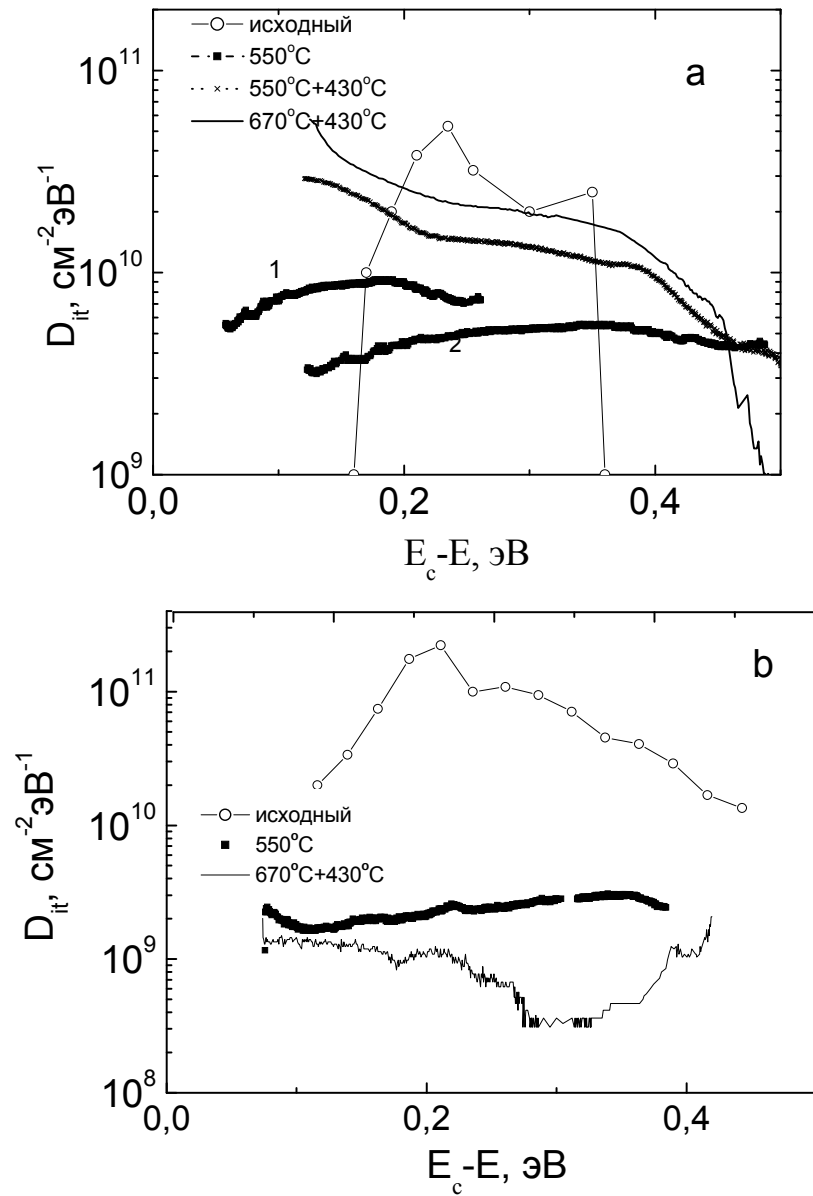


Рис. 5.13. Распределения состояний на границе отсеченный слой кремния/ скрытый диэлектрик (а) и границе подложка/скрытый диэлектрик (б) структур КНИ до и после отжига в атмосфере водорода при температуре 550°C и двухстадийных отжигов. Кривые 1 и 2 на рисунке соответствуют сечениям 1×10^{-19} и $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$.

Относительно узкая полоса энергий ловушек на сращенной границе может быть связана с размытием уровней дискретных центров из-за кулоновского взаимодействия или наличия деформационных полей.

Такого рода уширения спектра энергетических состояний наблюдают для уровней протяженных дефектов (например, дислокаций) и электрически активных примесных включений [226,227]. Уровни примесей или дефектов, расположенных в области локальных напряжений, связанных с протяженными дефектами так же демонстрируют уширение пиков в спектрах DLTS при увеличении длительности заполняющего импульса [226]. Кремний вблизи границы Si/SiO₂ должен находиться в растянутом состоянии. А в целом, в структуре КНИ, как следует из измерений методом высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей, отсеченный слой кремния свободен от напряжений. Но проведение различных термообработок, как известно, может существенно менять напряжения, присутствующие в структуре [228]. Это и послужило основанием для проведения исследования кинетики заполнения ловушек. Сохранение формы DLTS спектров при вариации длительности заполняющего импульса как до, так и после отжига при 430°C, говорит, что наблюдаемый спектр ловушек не искажен эффектом уширения из-за кулоновского взаимодействия.

Таким образом, термообработки оказывают разное, часто противоположное воздействие на спектр ловушек на двух границах в структуре КНИ. По-видимому, это связано с разной природой ловушек на границе срачивания и границе, сформированной окислением в структурах КНИ сразу после изготовления или отожженных при относительно невысокой температуре (430°C).

После высокотемпературных термообработок ($T \geq 550^\circ\text{C}$) спектр ловушек на сращенной границе начинает терять специфические свойства, такие как узкий интервал энергий ловушек (рис. 5.13). Это видно и из спектров DLTS (рис. 5.12), снятых при относительно малой величине напряжения заполняющего импульса U_1 , когда, несмотря на небольшую величину U_1 наблюдается перезарядка ловушек практически во всем измеряемом температурном диапазоне. Распределения ловушек для обеих границ становятся более похожими. Возможно, это может быть связано с началом формированием переходного слоя на границе срачивания в результате диффузии кислорода из окисла при отжигах.

CV характеристики для сращенной границы структур КНИ, отожженных при любых из использованных температур, теперь имеют вид, характерный для низкочастотных CV, что означает появление ловушек с большим сечением захвата. При относительно высоких температурах отжига (550°C и выше), появление таких ловушек видно уже из спектров DLTS. Нужно отметить, что спектр ловушек, который фиксируется по CV и DLTS измерениях

существенно различается. Как правило, плотности ловушек, определяемые из CV примерно на порядок выше плотностей, рассчитываемых из DLTS [205]. Из DLTS спектров для границы сращивания в образцах, отожженных при 430°C, которые сдвинулись в сторону более низких температур и уширились, следует, что их энергия и сечение уменьшились. Поэтому противоречие между изменениями в величине сечения можно было бы снять, если предположить, что в процессе отжига вводятся мелкие ловушки с большим сечением, которые еще не видны при DLTS измерений в структурах КНИ, отожженных при 430°C, но которые уже определяют CV характеристики. При повышении температуры отжига спектр генерируемых ловушек расширяется, и новые ловушки начинают появляться и в спектрах DLTS (рис. 5.13).

Факт дополнительной генерации ловушек на границе сращивания в процессе термообработок структур КНИ согласуется с данными по более высокой плотности ловушек на границе сращивания, определенной из характеристик полевых транзисторов, изготовленных на КНИ структурах [229].

Из совокупности данных по трансформации состояний на границах раздела видно, что отжиг при 550°C позволяет наиболее эффективно снизить концентрацию ловушек на границе сращивания. Но при такой термообработке глубокие уровни в отсеченном слое кремния не пассивируются. Двухстадийный отжиг 550°C и 430°C позволяет и снизить плотность состояний на границе сращивания по сравнению с плотностью состояний в исходной структуре, и пассивировать глубокие центры в отсеченном слое кремния.

В целом, показано, что трансформация состояний на границе сращивания отличается от пассивации состояний на второй термически созданной границе, и от границы Si/SiO₂ МДП структурах. На Si/SiO₂ границе, полученной сращиванием, происходит трансформация наблюдаемых ловушек: полоса энергий состояний смещается от $E_c - (0.17-0.36)$ эВ до $E_c - (0.08-0.22)$ эВ, сечение захвата на ловушки уменьшается примерно на порядок, а плотность ловушек несколько увеличивается с увеличением времени отжига. Отжиг при $T \geq 550^\circ\text{C}$ приводит к замене состояний на границе сращивания, имеющих относительно узкую полосу энергий на ловушки, имеющие широкий спектр энергетических уровней.

5.3 Спектр состояний на границе сращивания в зависимости от концентрации водорода и кислорода в кремнии при создании структур КНИ

Концентрация водорода может быть резко снижена на границе сращивания, если не использовать технологию водородного расслоения, и соответственно не проводить

имплантацию водорода, а осуществить утончение одной из сращенных пластин шлифовкой и полировкой (структуры BESOI). В данном разделе приведены результаты исследования влияния водорода на спектр состояний на границе сращивания в структурах КНИ и на мелкие и глубокие уровни в отсеченном слое кремния. Кроме того, в разделе проводится сравнение спектров состояний на границе сращивания для структур КНИ, изготовленных из Si-Cz и Si-FZ. В КНИ, изготовленных из Si-Cz, в отсеченном слое кремния, формировались HF- дефекты (кислородные преципитаты), которые также имеют Si/SiO₂ границу и могли давать вклад, или вообще определять наблюдаемый спектр состояний. В КНИ, изготовленных из Si-FZ, кислородные преципитаты в отсеченном слое кремния не формировались. Сравнение спектров состояний на границе сращивания для описанных выше структур КНИ позволили проверить два возможных объяснения необычного спектра состояний, таких как сильная пассивация состояний водородом и вклад состояний на границе преципитатов.

Структуры КНИ были созданы двумя методами. В первом случае структуры КНИ (КНИ-А) изготавливались по технологии сращивания и водородного расслоения. Для реализации водородного расслоения в одну из сращиваемых пластин проводилась имплантация ионов водорода дозой $4-5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Второй метод (метод BESOI) включал в себя ту же технологию сращивания кремниевых пластин, но имплантация водорода не проводилась, а утончение отсеченного слоя проводилось путем шлифовки и полировки (КНИ-В). Для КНИ-В был использован Si-Cz, а для КНИ-А и Si-Cz (КНИ-ACz) и Si-Fz ((КНИ-AFz)).

Для исследований создавались структуры, имеющие p-тип проводимости и в отсеченном слое кремния и в подложке. Это позволяло тестировать состояния на границе отсеченный слой кремния / окисел и глубоких уровней в слое кремния (обеднением кремниевой пленки) в условиях, когда подложка находится в обогащении. Если для структур КНИ-А использование исходного материала с p-типом проводимости уже гарантировало получение p-Si/SiO₂/n-Si структур, то для КНИ-В, как правило, наблюдалась конверсия типа проводимости в отсеченном слое в p-тип, концентрация дырок при этом составляла $10^{13} - 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Это соответствует хорошо известному эффекту появления слоя p-типа проводимости толщиной 5-20 мкм вблизи границы сращивания [например, 200]. Связывают появление p-типа с загрязнением сращиваемых поверхностей в процессе химических обработок, по-видимому, алюминием и диффузией его в кремний за время высокотемпературных обработок. Тем не менее, отдельные структуры КНИ-В сохраняли p-тип проводимости отсеченного слоя кремния. Именно такие структуры и были использованы для DLTS измерений на КНИ-В.

На рис. 5.14 представлены спектры DLTS для структур КНИ-AFz и КНИ-B. Результаты расчета спектров состояний для всех исследованных структур представлены на рис. 5.15. Сравнение спектров состояний ловушек на границе сращивания для структур КНИ-A, изготовленных из Si-Cz и Si-Fz (кривая 1 и 2), показывает, что они близки, но интегральная плотность состояний для структур КНИ-AFz несколько ниже, чем для КНИ-ACz (Таблица 5.6.). Это позволяет утверждать, что относительно узкий энергетический спектр связан не с кислородными преципитатами, а именно с границей Si/SiO₂, созданной сращиванием.

Для структур КНИ-B наблюдается аналогичный спектр состояний в запрещенной зоне, но интегральная плотность состояний существенно выше. Большая плотность состояний в структурах КНИ-B по сравнению со структурами КНИ-A позволяет говорить о пассивации состояний на Si/SiO₂ границе сращивания водородом, введенным имплантацией в одну из сращиваемых кремниевых пластин для реализации технологии водородного расслоения. Но состояния с U-образным спектром, характерным для классической Si/SiO₂ границы, сформированной термическим окислением, в КНИ-B не обнаружены. А наблюдаемые относительно узкие энергетические спектры состояний на границе сращивания связаны, вероятно, с дефектами, возникающими на Si/SiO₂ границе в процессе сращивания.

В таблице 5.6. представлены также параметры центров с глубокими уровнями (ГУ), обнаруженные в отсеченном слое структур КНИ. Нужно отметить, что максимальная ширина области пространственного заряда для используемых концентраций в отсеченном слое кремния составляет ~0.5 мкм. ГУ наблюдаемые в КНИ-ACz сосредоточены в приповерхностном слое толщиной до 0.2 мкм и связаны с постимплантационными дефектами. Отсутствие ГУ в КНИ-AFz может быть обусловлено двумя факторами: (1) большей толщиной отсеченного слоя кремния (0.63 мкм), в результате чего приповерхностный слой, где должны быть локализованы постимплантационные дефекты, лежит вне области тестирования и (2) использование более чистого и бескислородного материала могло существенно снизить число электрически активных центров в тестируемой области кристалла. В структуре КНИ-B наблюдается относительно большое количество электрически активных центров. Так как для изготовления этой структуры не использовалась имплантация водорода, то отсутствие центров наблюдаемых в КНИ-ACz, представляется логичным. Появление других электрически активных центров связано, по-видимому, с загрязнениями поверхности в процессе сращивания. Более мелкие центры EB1 и EB2 являются нестабильными и исчезают при выдержке структуры под напряжением, что характерно для щелочных металлов.

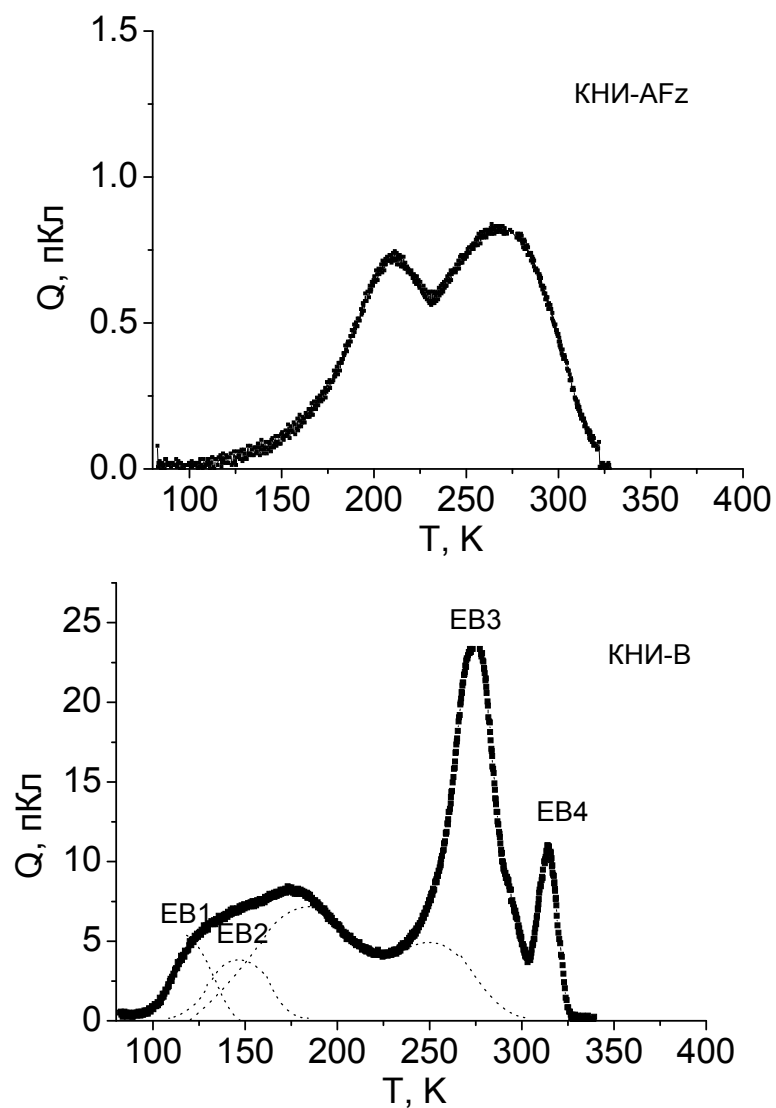


Рис. 5.14. DLTS спектры для структур КНИ-AFz и КНИ-B, снятые при напряжении смещения U и амплитуде заполняющего импульса ΔU , соответствующим режиму обеднения в отсеченном слое кремния и обогащению в подложке. Для КНИ-AFz $U = 15$ В, $\Delta U = -4$ В, для КНИ-B $U = 9$ В, $\Delta U = -7$ В.

Таблица .5.6. Интегральная плотность состояний D_{it} и параметры центров с глубокими уровнями в отсеченном слое КНИ структур.

Тип КНИ	$D_{it}, \text{см}^{-2}$	Параметры ГУ		
		$E_c-E, \text{эВ}$	$\sigma, \text{см}^2$	$N, \text{см}^{-2}$
КНИ-А Cz	5.4×10^9	EA1=0.38	1×10^{-15}	6.3×10^9
		EA2=0.58	4×10^{-14}	1.3×10^{10}
КНИ-А Fz	3.5×10^9	-	-	-
КНИ-В Cz	2.0×10^{10}	EB1=0.09	1×10^{-19}	3.4×10^{11}
		EB2=0.12	1×10^{-19}	2.0×10^{11}
		EB3=0.40	1×10^{-16}	5.3×10^{11}
		EB4=0.63	1×10^{-13}	2.5×10^{11}

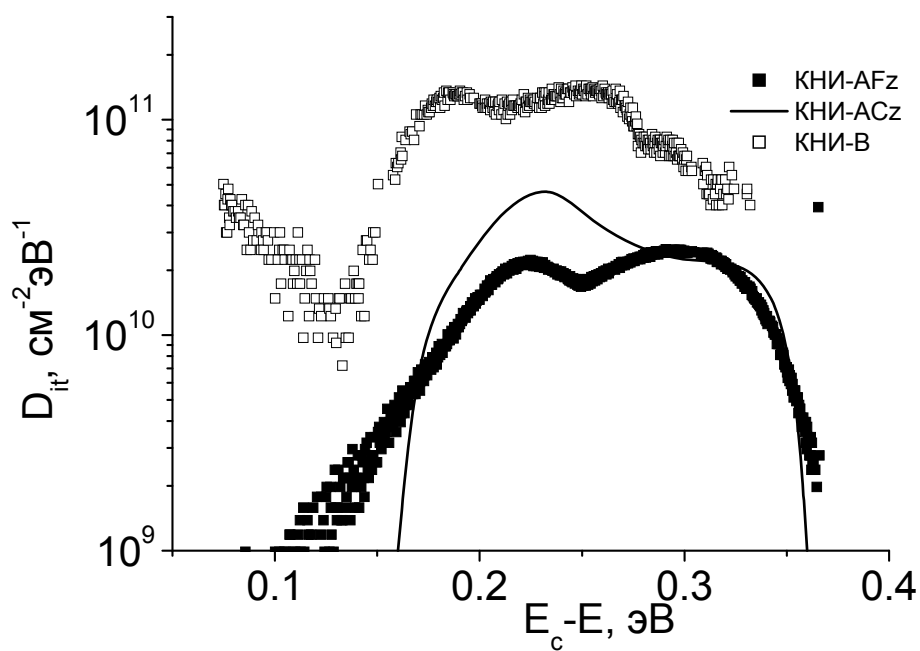


Рис. 5.15. Распределения состояний на границе отсеченный слой кремния / скрытый диэлектрик структур КНИ-А (Cz и Fz) и КНИ-В.

Пик EB4, скорее всего, связан с неосновными носителями, так как толщина отсеченного слоя структур КНИ-В была относительно большой (~1 мкм). Присутствие большой концентрации водорода в пластинах КНИ-А в процессе изготовления структур КНИ привело к пассивации электрически активных центров, обнаруженных в КНИ-В.

Таким образом, в работе показано, что водород, присутствующий в КНИ структурах в процессе их изготовления оказывает определяющее влияние на свойства получаемых структур. А именно, водород (1) пассивирует мелкие акцепторы, попадающие в приповерхностный слой кремния и создающие р-тип проводимости, (2) пассивирует другие электрически активные центры, связанные с загрязнениями поверхностей перед сращиванием, а так же (3) уменьшает плотность поверхностных состояний на Si/SiO₂ границе сращивания.

5.4 Неоднородное распределение состояний на границе Si/SiO₂, полученной сращиванием

Как известно, двумя основными параметрами, характеризующими границу раздела Si/SiO₂, как известно, являются заряд в диэлектрике и плотность состояний на границе. Как правило, в термически выращенном окисле присутствует положительный заряд, в то время как знак заряда, захваченного на состояния границы раздела, определяется типом проводимости кремния. Очевидно, что значения обоих указанных параметров могут несколько флуктуировать при перемещении от точки к точке на Si/SiO₂ границе, но, как правило, эти флуктуации не слишком значительны и практически не проявляются при исследованиях границ раздела или приборных структур. Согласно данным работ [230,231], стандартное отклонение распределения потенциала на термической Si/SiO₂ границе и на межзеренной границе в поликремнии не превышает 0.05 эВ. При исследовании протекания тока по тонкому (8-11 нм) слою кремния в КНИ структуре (граница сращивания в исследованных структурах находилась между отсеченным слоем кремния и скрытым диэлектриком) были обнаружены осцилляции тока при комнатной температуре, связанные, скорее всего, со значительными флуктуациями фиксированного заряда в окисле или заряда на граничных состояниях [232]. В данном параграфе приводятся результаты оценки флуктуаций заряда (фиксированного заряда в окисле или заряда на граничных состояниях) на Si/SiO₂ границе, созданной по технологии сращивания в КНИ структуре [233,234].

Емкость КНИ меза-структуры без приложения напряжения определяется в основном емкостью скрытого диэлектрика. Уменьшение емкости в интервале напряжений 16–10 В (см.

вставку к рис. 5.16а) соответствует формированию области пространственного заряда (ОПЗ) в отсеченном слое кремния. В этом режиме подложка находится в обогащении. При напряжении более 16 В в отсеченном слое формируется инверсный слой и толщина ОПЗ перестает расти, а емкость - уменьшаться. Аналогичная область модуляции емкости, связанная с формированием ОПЗ в подложке, наблюдается при отрицательных смещениях на структуре.

На рис. 5.16а представлены DLTS спектры из работы [263] для КНИ меза-структуры, снятые при напряжениях, когда отсеченный слой кремния находится в обеднении, а подложка в обогащении. В этом случае наблюдается перезарядка состояний на границе отсеченный слой кремния / окисел. Пик Е1 в спектрах DLTS соответствует глубокому уровню в отсеченном слое кремния. Остальная часть спектра связана с перезарядкой состояний на границе между отсеченным слоем кремния и диэлектриком.

Расчет распределения состояний на Si/SiO₂ границе по энергиям из спектров DLTS может быть проведен тремя разными способами (часть из них была коротко описана в других разделах данной главы)

1. Для построения распределений первым способом был использован метод, изложенный в разделе 5.2. Энергия центров, которые при данных температуре и временном окне дают основной вклад в DLTS сигнал, определяется выражением

$$E_c - E = kT \ln(\sigma v N_c \tau), \quad (5.3)$$

где E – энергия уровня, k – постоянная Больцмана, v – тепловая скорость носителей заряда, σ – сечение захвата на уровень, N_c – плотность состояний в зоне проводимости, τ – величина временного окна, при котором проводились DLTS измерения. Данный способ требует знания сечения захвата на уровень, которое может быть оценено из DLTS спектров, снятых при относительно небольшой амплитуде заполняющего импульса, когда перезаряжаются ловушки в относительно узком интервале энергий. Полученные таким образом пики могут быть приближенно описаны выражениями для перезарядки центров с фиксированными значениями энергии и сечения. Оценки сечения захвата носителей на ловушки на границе сращивания дали значение 10^{-18} см² для всего спектра ловушек. С использованием найденного значения сечения захвата на уровни, из DLTS спектра, снятого при напряжении на структуре U2 при котором достигается минимальное значение емкости и амплитуде заполняющего импульса равной ширине переходной области на CV характеристике, рассчитывалось распределение состояний по энергиям. Плотность состояний определялась как произведение объемной концентрации центра на ширину зондируемой области. Результаты расчета приведены на рис. 5.16 б, кривая 1.

2. На рисунке 5.16b приведено также распределение состояний по энергиям, полученное из аппроксимации каждого спектра DLTS, снятого при относительно малом значении амплитуды заполняющего импульса, перезарядкой центров с фиксированными значениями энергии и сечения (кривая 2).

3. Третий способ расчета распределения состояний по энергиям заключается в следующем. Для каждого из использованных напряжений и амплитуды заполняющего импульса, можно рассчитать, какой изгиб зон имеет место на границе сращивания, и определить диапазон энергий ловушек, которые должны перезаряжаться в данных условиях. На вставке рисунка 5.17 представлено схематическое изображение изгиба зон в отсеченном слое структур КНИ для случая, когда отсеченный слой кремния находится в обеднении, а подложка в обогащении. Такой подход является стандартным для расчета распределения ловушек на Si/SiO₂ границе в структурах металл – диэлектрик – полупроводник (МДП) и границы, сформированной термическим окислением в структурах КНИ [205] для случая сплошного спектра состояний. Расчет изгиба зон в кремнии на границе отсеченный слой кремния / окисел, ϕ_{s1} , был осуществлен следующим образом. В случае заземленной подложки, напряжение V , приложенное к структуре, может быть записано в виде

$$V = -\phi_{s1} + \phi_{s2} + V_{ox} + W_{12}, \quad (5.4)$$

где V_{ox} – напряжение, падающее на диэлектрике, ϕ_{s1} и ϕ_{s2} поверхностные потенциалы на границах отсеченный слой кремния / SiO₂ и подложка / SiO₂, соответственно, W_{12} – контактная разность потенциалов между пленкой и подложкой. В случае, когда подложка находится в обогащении можно пренебречь величиной ϕ_{s2} по сравнению с ϕ_{s1} и V_{ox} . $V_{ox} = Q/C_{ox}$, где C_{ox} – емкость окисла, а заряд Q может быть представлен в виде выражения

$$Q = Q_{s1} + Q_{t1} + Q_{f1}, \quad (5.5)$$

где индексы 1 относятся к отсеченному слою кремния, Q_s – заряд в области обеднения полупроводника, Q_f – фиксированный заряд в окисле, Q_t – заряд, захваченный на ловушки границы раздела, $Q_f = -(V_{FB} - W_{12})C_{ox}$, где V_{FB} – напряжение плоских зон, $Q_t = qN_{ss}\phi_s$, где N_{ss} – плотность состояний на Si/SiO₂ границе, $Q_s = \sqrt{2\epsilon_a q N_D (\phi_s - kT/q)}$. При расчетах использовались величины V_{FB} , N_{ss} , Q_f , полученные из данных CV измерений в предположении, что ловушки равномерно распределены по энергии. Так, для структуры, для которой приведены спектры DLTS на рис. 5.16, были получены следующие параметры $V_{FB} = 7В$, $N_{ss} = 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$, $Q_f = 3.6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и зависимость $\phi_{s1}(V)$ приведена на рис. 5.17, кривая 2. С использованием зависимости $\phi_s(V)$ для каждого спектра DLTS на рис. 5.16 был определен диапазон ϕ_{s1} , соответствующий смещению, приложенному к структуре U2, и

смещению во время заполняющего импульса U_2+U_1 . Полученные таким образом изгибы зон ϕ_{s1} и диапазоны энергий ловушек E_{ss}^{teor} , которые в рамках латерально – однородной модели должны были бы перезаряжаться в процессе каждого измерения, приведены в таблице 5.7 (см. также рис. 5.17).

Изгиб зон в полупроводнике может быть получен и другим, более простым образом, не требующим знания таких параметров, как фиксированный заряд в окисле и плотность состояний на границе. Емкость структуры в условиях, когда подложка находится в обогащении, определяется двумя последовательно соединенными емкостями: емкостью скрытого диэлектрика и емкостью ОПЗ кремния. Это позволяет, зная толщину диэлектрика и значение емкости структуры для конкретного напряжения, рассчитать толщину ОПЗ. Далее, пользуясь известной формулой Шоттки, был рассчитан изгиб зон на Si/SiO₂ границе ϕ_{s1} . Эти данные совпадали с результатами расчета падения приложенного к структуре напряжения на ее элементах, приведенными в таблице 6.7 и служили критерием проверки правильности определения параметров структуры, в частности, N_{ss} .

В таблице 5.7 приведены энергии ловушек, реально перезаряжающихся в исследуемых структурах (эти энергии были определены по методу 2 из экспериментальных данных, представленные на рис. 5.16а). Видно, что при увеличении смещения U_2 , несмотря на рост изгиба зон ϕ_{s1} в латерально - однородной модели структуры, в спектрах по-прежнему наблюдается перезарядка уровней с относительно низкими энергиями.

Таким образом, обнаружено несоответствие между изгибами зон на границе с окислом латерально – однородной моделью и энергиями ловушек, перезаряжающихся при DLTS измерениях. Нужно отметить, что для второй Si/SiO₂ границы (граница с подложкой), созданной термическим окислением, все три способа дают распределения состояний по энергиям, достаточно хорошо согласующиеся между собой.

Чем может быть вызвано такое несоответствие между изгибами зон на границе с окислом и энергиями перезаряжающихся ловушек? При DLTS измерениях фиксируется процесс выброса носителей с поверхностных состояний. В случае достаточно большого изгиба зон и относительно узкого энергетического диапазона перезаряжающихся состояний перезарядка ловушек с относительно низкими значениями энергии может быть результатом флуктуаций поверхностного потенциала. Данные таблицы 5.8 позволяют оценить величину флуктуаций поверхностного потенциала в сторону меньших значений $\Delta\phi_{s1}$ - 0.30 – 0.35 эВ для разных измеренных структур, наличие которых необходимо для приведения в соответствие расчета и экспериментальных данных.

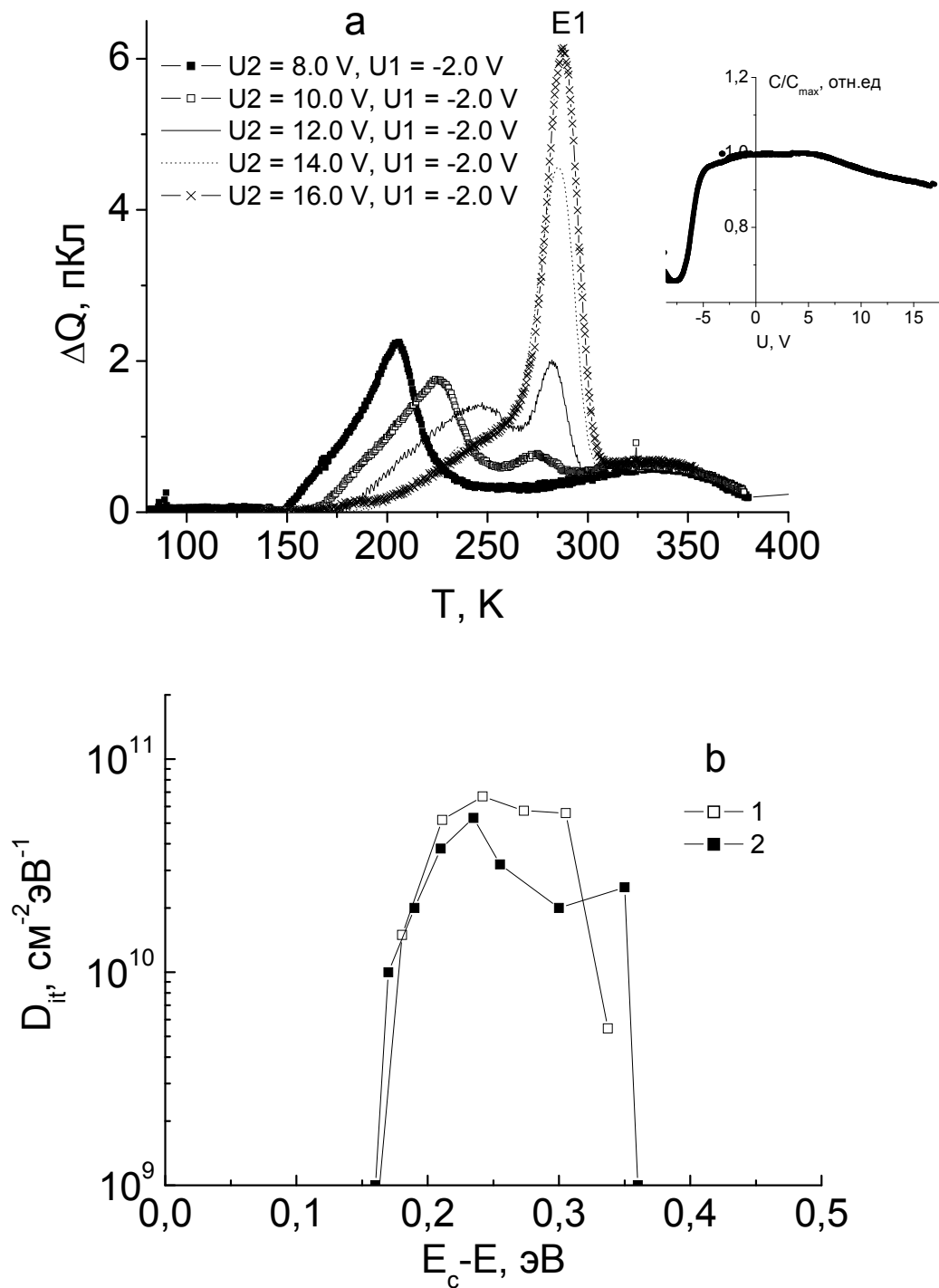


Рис. 5.16 (а) - Q-DLTS спектры меза структур КНИ, снятые в режиме, когда отсеченный слой кремния находится в обеднении, а подложка в обогащении. U_2 - величина смещения, приложенного к структуре в процессе измерения, U_1 - амплитуда заполняющего импульса. На вставке приведена CV характеристика структуры. E1 – глубокий уровень в отсеченном слое кремния. (б) – Энергетические распределения состояний на границе отсеченный слой кремния/ скрытый диэлектрик структуры КНИ, полученные по методу 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2).

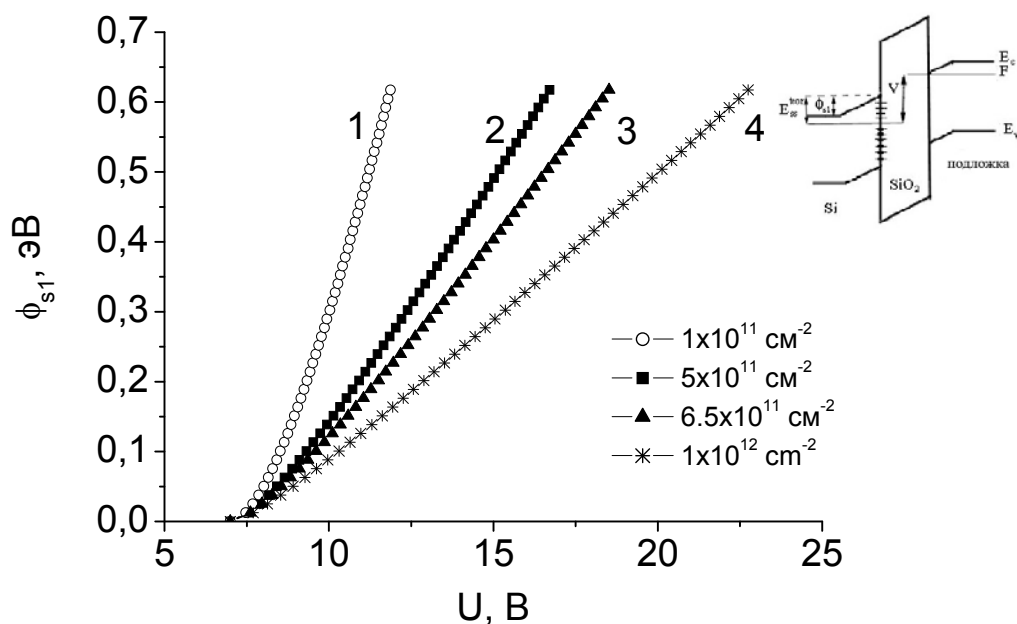


Рис. 5.17 Расчет изгиба зон в кремнии на границе подложка / окисел ϕ_{s1} для той же структуры, для которой приведены данные на рис. 6.16 при варьировании параметра N_{ss} в пределах $1 \times 10^{11} - 1 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Величины параметров $V_{FB} = 7\text{В}$ и $Q_f = 3.6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при расчетах оставались постоянными. Вставка - схематическое изображение изгиба зон в отсеченном слое структур КНИ для случая, когда отсеченный слой кремния находится в обеднении, а подложка в обогащении.

Таблица .5.7 Изгиб зон на границе отсеченный слой кремния / скрытый диэлектрик ϕ_{s1} , соответствующий напряжениям, при которых снимались спектры DLTS, приведенные на рис. 5.16а; диапазон энергий ловушек, $E_{ss}^{\text{теор}}$, которые должны наблюдаться в эксперименте исходя из величины ϕ_{s1} ; и энергии ловушек, реально перезаряжающиеся в данных условиях в эксперименте.

$U2, U1+U2, \text{В}$	$\phi_{s1}, \text{эВ}$	$E_{ss}^{\text{теор}}, \text{эВ}$	$E_{ss}^{\text{exp}}, \text{эВ}$
16 – 14	0.58 – 0.43	0.80 – 0.65	0.3 – 0.35
14 – 12	0.43 – 0.28	0.65 – 0.48	0.26
12 – 10	0.28 – 0.14	0.48 – 0.36	0.21 - 0.24
10 – 8	0.14 – 0.04	0.36 – 0.2	0.2 – 0.23
8 - 6	0.04 - 0	0.2 – 0.15	0.17 – 0.21

Наличие флуктуаций потенциала может быть связано с флуктуациями встроенного заряда в окисле, заряда на поверхностных состояниях и с неоднородным распределением концентрации легирующей примеси. Если имеет место последнее, то более низкое $\Delta\phi_{s1}$ значение поверхностного потенциала можно получить в локальных областях, где концентрация примеси превышает среднее значение концентрации, полученной из C-V-измерений. Оценки показали, что такие флуктуации концентрации примеси в локальных местах должны были бы быть не менее чем на три порядка выше среднего значения. Наличие таких сильных флуктуаций концентрации маловероятно.

Известно, что на традиционной границе Si/SiO₂, созданной термическим окислением, имеют место незначительные флуктуации заряда (фиксированного заряда и заряда поверхностных состояний) $\Delta\phi_s \leq 0.05$ эВ [231]. Наличие существенных неоднородностей в распределении заряда на границе сращивания в отдельных областях меза-структуры могут создавать условия для перезарядки относительно мелких состояний, несмотря на относительно высокое значение среднего поверхностного потенциала. Причем, флуктуации заряда должны приводить к уменьшению изгиба зон в полупроводнике. В скрытом диэлектрике структур КНИ обнаружен только положительный фиксированный заряд, тогда как поверхностные состояния на Si/SiO₂ границе с кремнием п-типа заряжаются отрицательно. Наличие значительных флуктуаций положительного заряда в диэлектрике на наш взгляд представляется маловероятным, так как это окисел, сформированный термическим окислением. Скорее всего, на границе сращивания имеют место значительные флуктуации именно заряда на поверхностных состояниях. Зависимости $\Delta\phi_{s1}$ от приложенного напряжения при разных значениях плотности состояний на Si/SiO₂ границе, полученные в приближении латерально – однородной модели, приведены на рис. 5.17. Согласно расчетам $\Delta\phi_{s1}$ с использованием N_{ss} в качестве параметра было получено, что флуктуации потенциала $\Delta\phi_{s1} = 0.30 - 0.35$ эВ соответствуют флуктуациям поверхностного заряда $\Delta N_{ss} = (1.5-2.0) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Выше были представлены данные для одной из исследованных КНИ структур. Аналогичные расчеты, проведенные для других исследованных структур, дали близкие результаты. Разброс указанных выше величин $\Delta\phi_{s1}$ и ΔN_{ss} приведен уже с учетом данных, полученных для всех исследованных структур.

Таким образом, обнаружено наличие неоднородно распределенного заряда на Si/SiO₂ границе, полученной по технологии сращивания, приводящих к флуктуациям поверхностного потенциала на границе скрытого диэлектрика с отсеченным слоем кремния на величину $0.30 - 0.35$ эВ. Показано, что флуктуации связаны, скорее всего, с

отрицательным зарядом на поверхностных состояниях, и составляют как минимум (оценка снизу) $(1.5-2.0) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ на фоне заряда $\sim 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ на данной границе.

5.5 Состояния с энергиями вблизи середины запрещенной зоны на границе Si/SiO₂, созданной сращиванием

Как показано выше, энергетический спектр состояний в верхней половине запрещенной зоны для границы Si/SiO₂, созданной сращиванием, в основном локализован в интервале энергий $E_c - 0.17 - E_c - 0.37 \text{ эВ}$. Для классической Si/SiO₂ границы, созданной термическим окислением, иногда наблюдается максимум (D_{it}^{max}) в энергетических спектрах ловушек как раз в этом интервале энергий, особенно для ориентации кремния (111) [235]. Отношение D_{it}^{max}/D_{it}^{mg} , где D_{it}^{mg} - плотность состояний в середине запрещенной зоны, обычно не превышает 2-3 раза. В случае Si/SiO₂ границы, созданной сращиванием, из-за относительно малых сечений захвата носителей на ловушки ($\sigma = 10^{-18} - 10^{-19} \text{ см}^2$) при максимальных температурах на DLTS спектрах видны ловушки с энергиями порядка $E_c - 0.4 \text{ эВ}$. В результате не удастся получить информацию о спектре состояний ближе к середине запрещенной зоны кремния. В настоящее время существует другой вариант проведения DLTS измерений [236], когда фиксируется не временное окно, а температура измерения. При этом сканирование проводится по временному окну. Это позволяет при использовании относительно высоких температур измерений (вблизи комнатной), фиксировать ловушки в середине запрещенной зоне кремния, что и явилось целью исследований, представленных в данном разделе [237].

На рис. 5.18 представлены DLTS спектры, снятые при температурах 220 и 240 К. Уменьшение температуры измерения соответствует сдвигу зондируемой области энергий в запрещенной зоне кремния ближе к зоне проводимости. Для расчета спектра состояний на границе Si/SiO₂ была использована величина сечений захвата, определенная по зависимостям амплитуды пиков от длительности заполняющего импульса $7 \times 10^{-19} \text{ см}^2$. Результаты расчета энергетического спектра состояний представлены на рис. 5.19. Способы расчета спектра состояний были одинаковыми для DLTS измерений при температурном и временном сканировании. Видно, что спектры прекрасно дополняют друг друга. Следует также отметить, что отношение плотностей состояний в максимуме и в середине зоны ($E_c - 0.5 \text{ эВ}$) составляет $\sim 3 \times 10^4$.

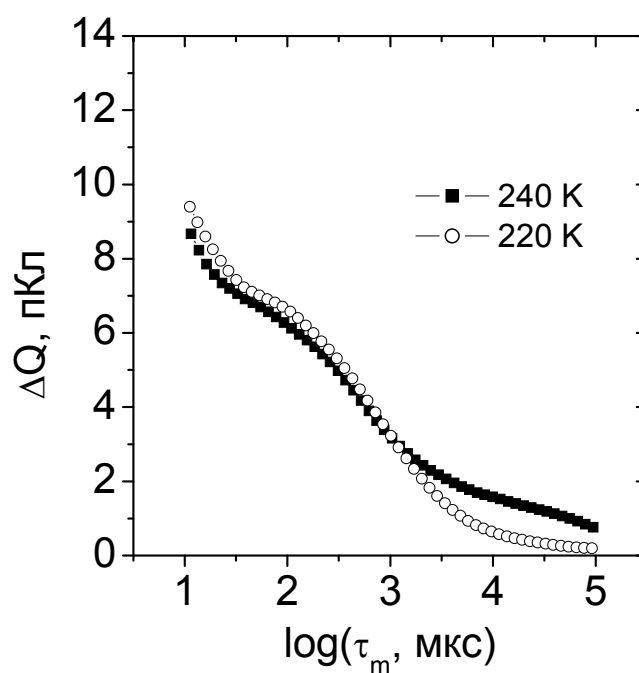


Рис. 5.18. Спектры Q-DLTS для температур измерения 240 и 220 К и длительности заполняющего импульса 10^3 мкс. Постоянное смещение U и амплитуда заполняющего импульса ΔU : $U=10$ В, $\Delta U= -9$ В для 240 К, $U= 8$ В, $\Delta U= -10$ В для 220 К.

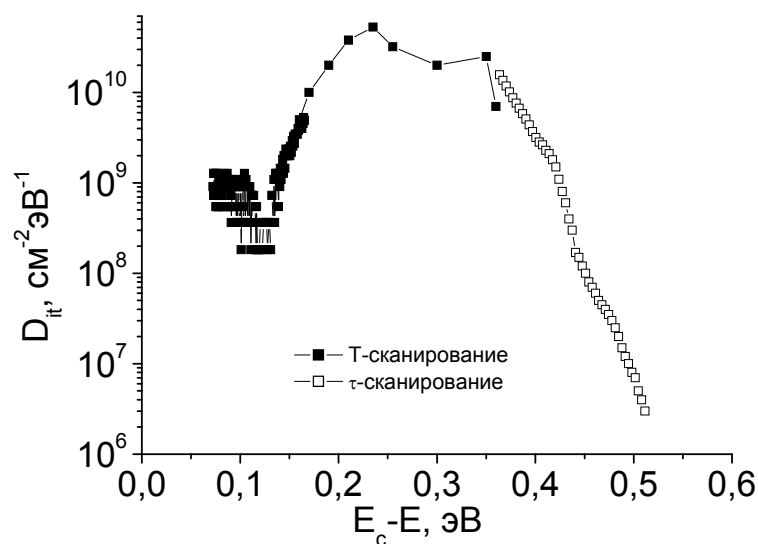


Рис. 5.19. Энергетический спектр ловушек на границе сращивания Si/SiO₂, полученный сканированием по температуре при величине временного окна 1 мс (Т сканирование) и полученный сканированием по временному окну для температуры измерения 240 К (τ сканирование).

Таким образом, получено, что плотность ловушек в середине запрещенной зоны уменьшается более чем на четыре порядка по сравнению с плотностью в максимуме распределения ($E \sim 0.2-0.3$ эВ).

5.6 Модификация границы Si/SiO₂, созданной сращиванием, при облучении

В данном разделе представлены результаты исследования границы сращивания при облучении ионами Кг с энергией 245 МэВ в сравнении с результатами облучения электронами с энергией 2 МэВ [238,239]. Исследования были проведены на структуре SOI-4, описанной выше.

Режимы облучения представлены в таблице 5.8. Вблизи поверхности 99% потери ионов высоких энергий составляют потери на возбуждение электронной подсистемы кристалла. На глубине до 2 – 3 мкм электронные потери ионов, так же как и потери на упругие взаимодействия, меняются слабо. Поэтому в слое кремния, тестируемом при электрофизических измерениях в подложке (толщина слоя менее 1 мкм), поглощенная доза практически не отличалась от дозы, поглощенной в отсеченном слое кремния. В то же время потоки электронов и ионов существенно отличались между собой, тогда как расчетные значения числа первично введенных вакансий отличались примерно на порядок (см. таблицу 5.8). Для ионов расчеты проводились с помощью программы SRIM-2000 для пороговой энергии смещения атомов 13 эВ. Для электронов потери и число смещений рассчитывались с использованием данных из работ [240,241,242].

На рис. 5.20 представлены спектры DLTS для обеих границ в зависимости от дозы облучения ионами и электронами. После электронного облучения виден только спектр, связанный с ловушками на Si/SiO₂ границах. В случае облучения ионами спектр состоит из пиков, связанных с радиационными дефектами (как в отсеченном слое кремния, так и в подложке), и спектра, относящегося к ловушкам на границе раздела. Параметры пиков и их возможная интерпретация даны в таблице 5.9.

Спектры ловушек для обеих границ Si/SiO₂ структур КНИ, рассчитанные из DLTS спектров, приведены на рис. 5.21 (использовался метода расчета описанный в разделе 5.2). Рассмотрим сначала границу сращивания. Облучение электронами приводит к трансформации исходного спектра ловушек на начальном этапе облучения и не меняет его при значительном увеличении дозы. В случае облучения ионами спектр состояний на границе не меняется. На термической границе Si/SiO₂ наблюдается введение дополнительных ловушек, концентрация которых меняется более заметным образом в случае облучения ионами и проявляется не только в спектрах DLTS, но и в изменении наклона CV

характеристик. После облучения электронами изменение спектра ловушек существенно более слабое, чем в случае облучения ионами.

В отличие от электронного облучения облучение ионами высоких энергий характеризуется сильными неоднородностями в распределении вводимых радиационных дефектов: дефекты вводятся в основном вдоль треков ионов, которые при использованных дозах еще не перекрываются. Так, для максимальной из использованных доз среднее расстояние между треками ионов составляет 270 нм, тогда как расстояние между треками электронов ~ 2 нм. Поэтому в отдельных областях кристалла при облучении ионами выделяется большая энергия, приводящая к формированию высокой локальной плотности дефектов. Средняя же расчетная концентрация первичных смещений отличается в случае электронного облучения всего на порядок (см таблицу 5.8). Тем не менее, облучение ионами приводит к введению высокой концентрации электрически активных радиационных дефектов, как в отсеченном слое кремния, так и в подложке, а после электронного облучения введения электрически активных дефектов еще не наблюдается.

Набор радиационных дефектов в отсеченном слое и в подложке структур КНИ содержит стандартные для такого вида облучения центры [243]. Это пик А, связанный с комплексом кислород – вакансия (А-центр) и комплексом узлового и междоузельного углерода, а также пик В, который обычно связывают с дважды отрицательно заряженным состоянием дивакансии. В спектрах DLTS должен бы наблюдаться еще и второй пик дивакансии с энергией $E_c - 0.40$ эВ, сечением близким к сечению пика В (5×10^{-16} см²) и амплитудой, существенно превышающей амплитуду пика В, из-за неоднородного распределения дефектов по объему кристалла. Такой пик, действительно, наблюдался после облучения теми же ионами Кг объемного кремния. Но в спектрах для КНИ присутствует пик С2 с энергией $E_c - 0.40$ эВ имеет сечение захвата носителей 3×10^{-13} см². Изменение сечения захвата на центр может быть результатом взаимодействия дивакансии с другими примесями или дефектами в структуре КНИ. Но в этом случае необходимо так же предполагать, что образовавшийся комплекс, так же как и дивакансия имеет два уровня, причем более мелкий уровень имеет параметры близкие к параметрам уровня дивакансии. Пик D, присутствующий только в подложке, является типичным центром, наблюдающимся в облученных МОП структурах [244] и связан с перемещением неосновных носителей в структурах под действием приложенного напряжения.

Концентрации радиационных дефектов (пики А, В и С2) в отсеченном слое существенно выше, чем в подложке (см. таблицу 5.8). Известно, что скорости введения радиационных дефектов уменьшаются вблизи границ раздела и поверхности [245].

Таблица 5.8. Режимы облучений. N_V – среднее число вакансий, создаваемых облучением в единице объема, D – поглощенная доза, dE_e/dx и dE_n/dx – электронные и ядерные потери при торможении частиц в кремнии и оксиде..

Частица	энергия, R_p ,	Флюенс, $см^{-2}$	dE_n/dx , кэВ/нм/частица	N_V^* , $см^{-3}$	dE_e/dx , кэВ/нм/частица		D^*
			Si	Si	Si	SiO ₂	Si,
Kr	245 МэВ, 31.2 мкм	2.2×10^8	2.3×10^{-3}	3.7×10^{14}	9.5	10.5	1.5×10^5 (e) 3.5×10^1 (n)
		1.4×10^9		2.4×10^{15}			9.2×10^5 (e) 2.2×10^2 (n)
e	2 МэВ	3×10^{12}	9.5×10^{-9}	2.5×10^{13}	3.5×10^{-4}	3.5×10^{-4}	10^5
		3×10^{13}		2.5×10^{14}			10^6

(e) – обозначает поглощенную дозу, связанную с электронными потерями,

(n) обозначает поглощенную дозу, связанную с ядерными потерями,

* обозначает случай, когда рассматривается отсеченный слой кремния и слой подложки толщиной порядка 1 мкм.

Таблица. 5.9. Параметры глубоких уровней, введенных облучением ионами Кг. Пик С на Рис. 8.10 состоит из пиков С1 и С2.

пик	Тестируемый слой	Энергия уровня, эВ	Сечение захвата, см ²	Концентрация, см ⁻³	Возможная интерпретация
А	отсечен. слой Si	0.16	2×10^{-14}	4.7×10^{14}	V-O, C _j -C _s
	подложка	0.16	2×10^{-14}	6.7×10^{13}	
В	отсечен. слой Si	0.21	5×10^{-16}	2.4×10^{14}	Дивакансия
	подложка	0.21	5×10^{-16}	9×10^{12}	
С1	отсечен. слой Si	0.28	3×10^{-16}	1.6×10^{15}	С-X, Cu-X[280,]
	подложка	-	-	-	
С2	отсечен. слой Si	0.42	3×10^{-13}	8×10^{14}	Дивакансия?
	подложка	0.42	3×10^{-13}	4.5×10^{13}	
D	отсечен. слой Si	-	-	-	Пик неосновных носителей
	подложка	0.57-0.63	10^{-14} - 10^{-13}	8.1×10^{13}	

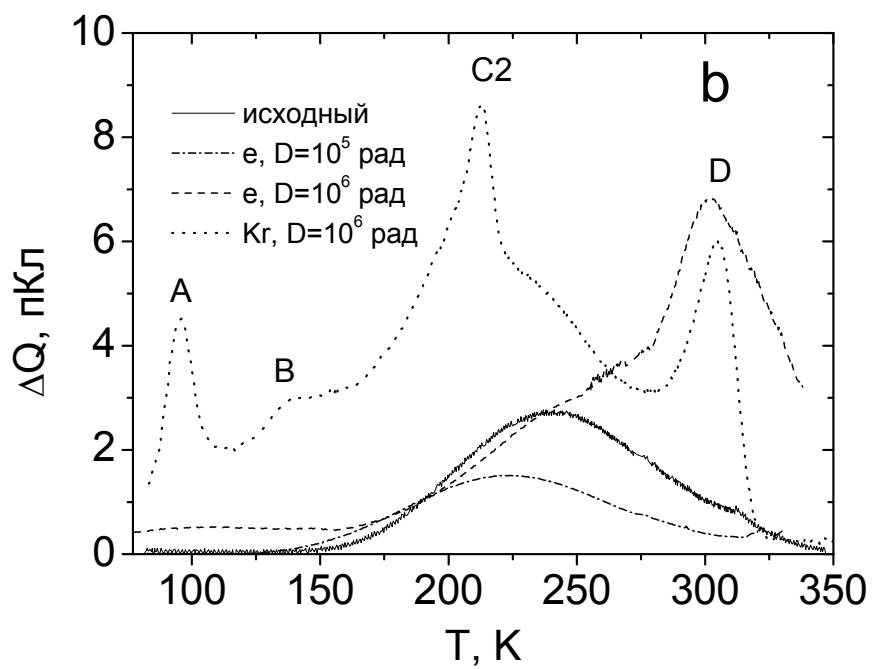
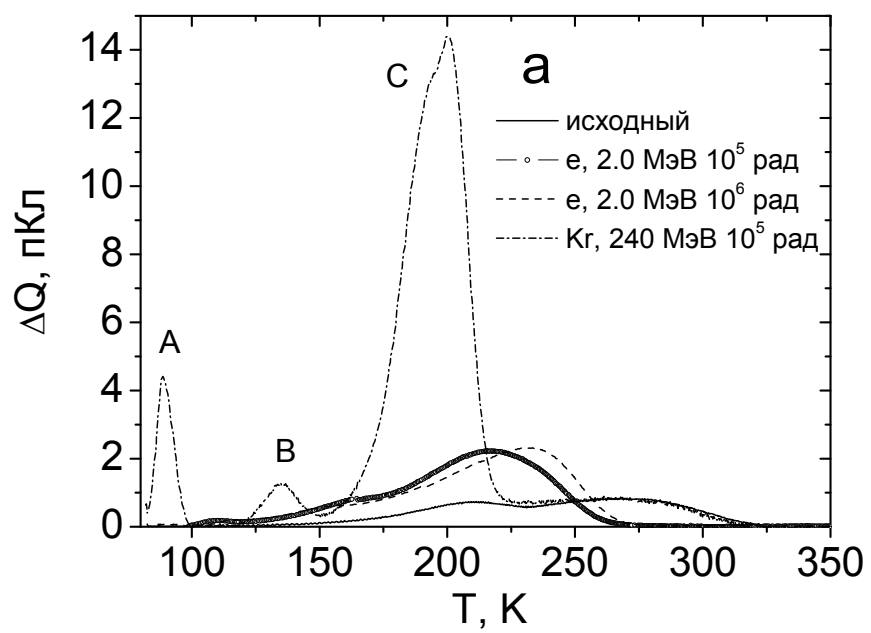


Рис. 5.20. Спектры DLTS для (а) границы сращивания и (б) термической границы Si/SiO₂ в зависимости от дозы облучения ионами и электронами.

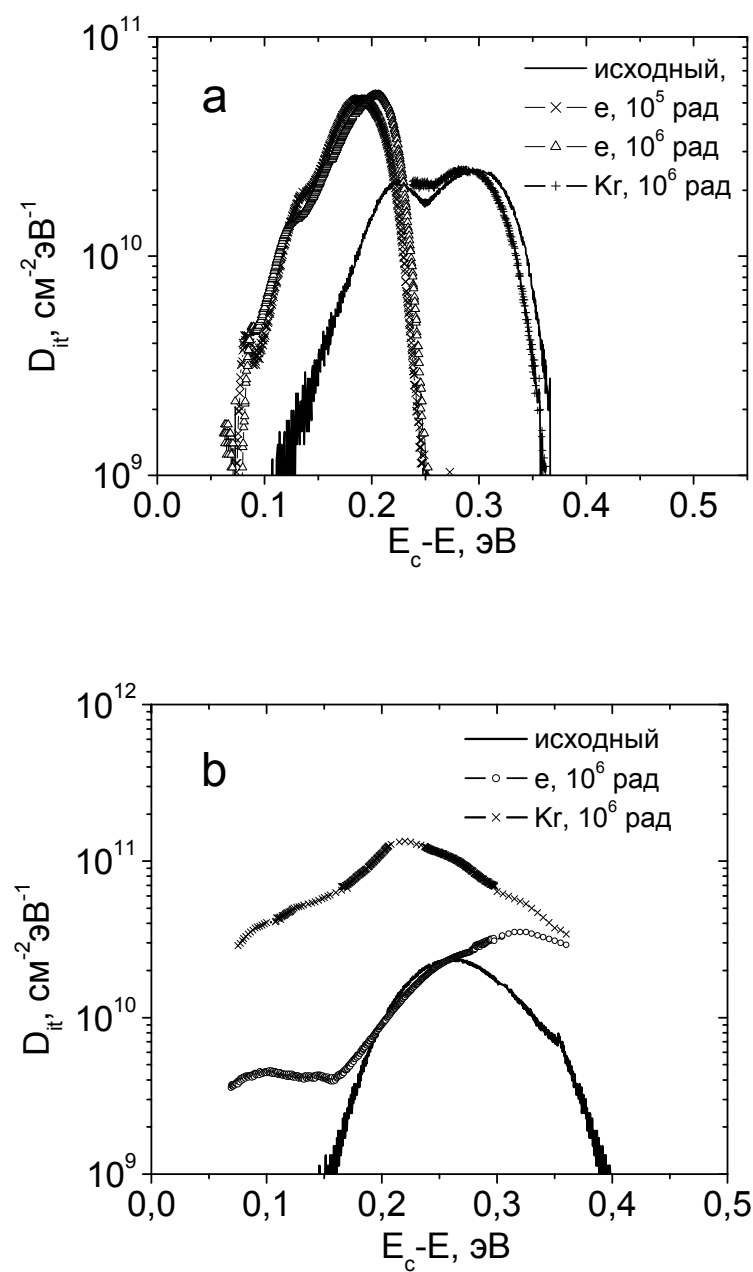


Рис. 5.21. Распределения ловушек на границах структур КНИ, рассчитанные из спектров DLTS. (а) – граница срачивания, (б) – термическая граница.

Это дает основание ожидать более низких скоростей введения уровней, связанных с дефектами в отсеченном слое кремния КНИ структуры. На самом деле, обнаружены более высокие скорости введения электрически активных центров вакансионного типа (А – С2) в отсеченном слое кремния по сравнению с подложкой. Вариации напряжения при DLTS измерениях показали, что концентрация вакансионных дефектов возрастает к поверхности. Аналогичный эффект был обнаружен в работе [246], где в отсеченном слое кремния было обнаружено формирование вакансионных микропор около металлического контакта, тогда как вблизи границы Si/SiO₂ наблюдается накопление междоузельных атомов. Кроме того, в результате ионной имплантации в отсеченный слой кремния наблюдалось появление тонкого аморфного слоя, тогда как в объемном кремнии аморфизация материала еще не происходила. Этот факт в совокупности с фактом формирования мелких донорных центров в отсеченном слое в процессе изготовления КНИ или при легировании методом ионной имплантации (глава 5), позволяет говорить что, деформационные поля в структуре КНИ приводят к разделению вакансий и междоузельных атомов и накоплению в большей концентрации вакансионных электрически активных центров в слое ближе к поверхности, тогда как, междоузельные центры и дефекты накапливаются около границы Si/SiO₂.

Наблюдаемая трансформация ловушек на границе сращивания структуры КНИ в случае электронного облучения полностью идентична изменению параметров этих ловушек, наблюдаемому при отжиге в атмосфере водорода при 430°C. Как и при отжиге, изменение энергетического спектра ловушек происходит на начальном этапе воздействия и слабо изменяется при увеличении дозы облучения или времени отжига. Это означает, что трансформация связана с релаксацией напряжений на Si/SiO₂ границе, стимулированной различными внешними факторами.

Таким образом, обнаружено, что скорости формирования электрически активных радиационных дефектов в отсеченном слое структур КНИ при облучении ионами выше, чем в подложке. Спектр электрически активных дефектов, формируемых в структурах КНИ, отличается от спектра дефектов для объемного кремния, подвергнутого такому же облучению. Введение радиационных дефектов в КНИ в случае облучения электронами не наблюдается при одинаковых с ионами поглощенных дозах. Электронное облучение приводит к трансформации ловушек на границе сращивания, связанной, скорее всего, с релаксацией напряжений на этой границе под действием внешних факторов.

5.7 Модель локализованных состояний на границе Si/SiO₂, созданной сращиванием, и роль деформаций в их формировании

Известно, что ловушки на границе Si/SiO₂, сформированной термическим окислением, как правило, определяются переходным SiO_x слоем [247]. На границе Si/SiO₂, созданной сращиванием, такой переходной слой отсутствует. В результате сопряжения данных материалов на границе могут возникать дефекты в плоскости гетерограницы. Обнаружено также, что при формировании границы Si/SiO₂ деформации на границе уменьшаются при высокотемпературных термообработках примерно в 50 раз. Это является определяющим фактором при формировании структурных дефектов.

В работах [248, 249, 250] были предприняты попытки теоретически сопрячь структуру кремния с его собственным оксидом в рамках резкой границы, включающей в себя не более монослоя переходного слоя. Пантелидес и Лонг [248] рассматривали оксид в рамках модели случайной пространственной структуры с легко варьируемыми углами между тетраэдрами. Херман [249] сочленил поверхности, отношение постоянных решетки, у которых примерно равно $\sqrt{2}$. Херман с помощью увеличения углов Si – O – Si на 45° получил идеализированную границу раздела (100) кремния и (100) β-кристобаллита, на которой половина атомов находится в координации 4, а половина – в координации 2 с двумя разорванными связями. Такое сочленение должно привести к появлению дислокаций несоответствия и существенной деформации валентных углов и длины связей. Модель, предложенная в [250], демонстрирует, что на такой границе становятся стабильными несколько конфигураций междоузельных атомов и, кроме того, становится энергетически выгодна диффузия собственных междоузельных атомов в окисел и встраивание их на Si-O связь.

Наличие флуктуаций заряда на границе сращивания является дополнительным аргументом в пользу предположения, что при сопряжении решетки кремния с окислом при сращивании без переходного слоя формируются протяженные дефекты, лежащие в плоскости Si/SiO₂ границы. Возможно, именно эти дефекты и ответственны за некоторую мозаичность отсеченного слоя кремния наблюдаемую, по данным высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей, за относительно узкий спектр состояний, наблюдаемый на границе сращивания и за другие особенности этих состояний, в частности, их необычное поведение при отжиге в водороде. В работе [251] теоретически анализируется граница Si/SiO₂, созданная сращиванием. Показано, что для такой границы действительно характерно отсутствие переходного SiO_x слоя. Такая же ситуация имеет место и в случае выращивания

тонких окислов при низкой температуре. В тоже время показано, что на такой границе могут формироваться два типа структурных дефектов, которые и будут определять состояния границы Si/SiO₂, сформированной без переходного слоя. Ранее возможность формирования границы [252,253] без переходного слоя была показана в работах, где показано, что формирование оборванных связей может быть заменено инжекцией междоузельного атома кремния. Экспериментальная работа [254], появившаяся недавно и анализирующая границу сращивания кремния с окислом показала, что на такой границе наблюдается формирование структурных дефектов, локализованных в плоскости гетерограницы.

Одним из наиболее известных дефектов для границы Si/SiO₂, созданной термическим окислением, является, так называемый, P_b дефект (P_{b1}, P_{b0}, трехкоординированный атом кремния с несвязанной электронной орбиталью). Этот дефект всегда в большей или меньшей концентрации присутствует на границе Si/SiO₂. Согласно данным работ [255], P_b центры вводят в запрещенной зоне кремния с ориентацией (100) уровень вблизи середины запрещенной зоны. По данным других работ [256,257] уровень P_b центра в верхней половине запрещенной зоны лежит около E_c – (0.27 – 0.32 эВ). Таким образом, дефекты, возникающие на границе сращивания и наблюдаемые при электрических измерениях, могут включать в себя P_b центры, как элемент относительно крупных структурных дефектов.

5.8 Ловушки в скрытом диэлектрике структур КНИ, созданных сращиванием

Заряд и параметры ловушек в скрытом диэлектрике структур КНИ являются одними из важнейших параметров гетероструктур, содержащих диэлектрические слои. Они зависят от способа создания гетерограницы и величины механических напряжений, от качества исходного окисла, от чистоты технологических процессов, от количества водорода и дефектов, проникшего в окисел в процессе изготовления структур КНИ и т.д. Нужно отметить, что свойства диэлектриков структур КНИ, полученных с использованием технологии сращивания, слабо изучены. Для структур, создаваемых методом BESOI, было обнаружено обогащение скрытого окисла водородом в процессе сращивания, который стимулирует некоторую деградацию термического окисла и, в частности приводит к ускорению генерации состояний на границе и захвата заряда при выдержке структуры в электрическом поле [258]. Авторы [259] продемонстрировали более высокое качество диэлектрика в BESOI по сравнению с SIMOX структурами. В работе [260] показано, что термообработки при температурах выше 200°C приводят к появлению подвижного заряда, связанного с протонами, в скрытом диэлектрике структур SIMOX и UNIBOND. Из КНИ,

полученных с использованием технологии сращивания пластин кремния, в литературе имеются в основном данные для структур BESOI [261], в которых уменьшение толщины одной из сращенных пластин кремния осуществляется путем травления. Поведение BESOI структур в электрическом поле схоже с поведением МОП структур с термически выращенным окислом. В скрытом окисле BESOI накапливается, как правило, положительный заряд. В BESOI проявляется водород, вводимый за счет гидрофилизации поверхности при процедуре сращивания. Он считается ответственным за изменение электрофизических характеристик скрытого окисла [262,263].

В таблице 5.10 представлены значения фиксированного заряда, Q_f , и плотности поверхностных состояний, Q_{ss} , для Si/SiO₂ границы между отсеченным слоем кремния и скрытым диэлектриком. Параметры приведены для КНИ, создаваемых в ИФП, структур UNIBOND, полученных методом Smart-Cut (фирма SOITEC), и структур SIMOX [264]. Как видно из сравнения наших структур с КНИ, производимыми другими фирмами, величина встроенного заряда и плотность состояний на границе практически одинаковы для всех структур.

Для создания КНИ с различными захороненными диэлектриками были использованы два типа окисла, выращенных окислением во влажном кислороде и в сухом кислороде. Вторым варьируемым параметром была толщина окисла. Она менялась в интервале от 430 нм до 101 нм для случая «влажного» окисла и от 106 нм до 50 нм для «сухого» окисла. В таблице 5.11. представлены результаты определения величины заряда в захороненном диэлектрике из высокочастотных CV измерений по напряжению плоских зон. Величина заряда Q_f (заряд, приведенный к верхней границе) могла быть определена только в случае, когда модуляции емкости, связанные с обеднением в пленке и в подложке, наблюдаются независимо в разных диапазонах напряжений. Видно, что величина заряда в окисле существенно возрастает в процессе создания структуры КНИ. Изменение толщины «влажного» окисла не приводило в исследованном диапазоне толщины к изменению величины встроенного заряда. Для «сухого» окисла уменьшение толщины коррелирует с увеличением встроенного заряда.

Рассмотрим какие еще изменения происходят в окисле в процессе изготовления структур КНИ [265]. Для этого был использован метод исследования накопления заряда в окисле в процессе выдержки структур КНИ под напряжением. Генерация носителей заряда и их захват в окисле МДП- структур изучались многими исследователями в течение нескольких десятилетий [266,267,268,269]. Были разработаны математические модели, которые описывают разные механизмы накопления заряда [например 270,271].

Аналогичные процессы исследовались в скрытом диэлектрике структур кремний -на - изоляторе, полученных при помощи технологии SIMOX и Smart-Cut [272,273,274]. В скрытом диэлектрике структур КНИ после выдержки под напряжением наблюдалось (аналогично как и в МДП) накопление как положительного, так и отрицательного заряда, который оставался неизменным по прошествии времени и отжигается при температурах 200-400°C.

Типичные CV-характеристики сразу после выдержки под напряжением до 200 В (приводится знак напряжения, подаваемого на отсеченный слой кремния) в течение 60 мин, показаны на рис. 5.22. CV-характеристики после приложения положительного напряжения значительно смещаются в сторону отрицательных напряжений. Как можно видеть, происходит практически параллельный перенос CV-характеристики относительно исходной, при этом из расчетов получается, что разность между напряжениями плоских зон на обеих границах раздела остается постоянной. Также, наблюдается сохранение наклона кривых в области модуляции емкости, что свидетельствует об отсутствии изменений в плотности поверхностных состояний на границах раздела. На рис. 5.23 представлены CV - характеристики для напряжения 160 В в зависимости от времени, прошедшего после инжекции заряда. Видно, что смещение CV характеристики не сохраняется после снятия напряжения и структура возвращается в исходное состояние.

Рассчитанные из CV-измерений значения заряда на границах раздела окисел/подложка Q_s , отсеченный слой кремния/окисел Q_f , полный заряд в окисле $Q = Q_s + Q_f$ и положение центроида X представлены на рис. 5.24. Все эти величины рассчитывались по стандартным для МДП формулам с использованием емкостей и напряжений плоских зон. При приложении положительного напряжения на отсеченный слой кремния ($t = 60$ мин, инжекция со стороны подложки) наблюдалось увеличение положительного заряда, приведенного к границе подложка/окисел до величины $7 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при $U = 200$ В (исходный заряд ($U = 0$) $Q_{so} \sim 2,4 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, $\Delta Q_s = 4,6 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$). Соответственно, на границе пленка/окисел наблюдается уменьшение величины заряда Q_f с $2 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ до $-2,3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ($\Delta Q_f = -4,3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$). Поскольку $\Delta Q_s \approx \Delta Q_f$, то имеет место не накопление, а перемещение заряда внутри окисла от одной границы к другой. Полный заряд в окисле $Q_s + Q_f$ при этом практически не меняется. Приложение отрицательных напряжений до -200В (инжекция носителей заряда со стороны отсеченного слоя кремния) приводило к тому, что полный заряд в окисле немного уменьшается ($\Delta Q_s = -1,1 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ и $\Delta Q_f = 2,5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$). В верхней части рис. 5.24 представлена зависимость положения центроида заряда от приложенного напряжения.

Таблица 5.10. Параметры скрытого диэлектрика в структурах КНИ

Свойства	Тип КНИ				
	LD-SIMOX 100-200 мм	LD-SIMOX 300 мм	UNIBOND 100-200 мм	UNIBOND 300 мм	Dele-Cut 100 мм
Заряд в окисле Q_f , см^{-2}	$1-3 \times 10^{11}$	$3-4 \times 10^{11}$	$2-3 \times 10^{11}$	$3-4 \times 10^{11}$	$2-4 \times 10^{11}$
Плотность состояний Q_{ss} на Si/SiO_2 границе, $\text{см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$	$1-4 \times 10^{11}$	$3-4 \times 10^{11}$	$1-4 \times 10^{11}$	$5-7 \times 10^{11}$	$2-4 \times 10^{11}$

Таблица. 5.11. Сравнение параметров исходного окисла и скрытого окисла в структурах КНИ

Толщина и тип окисла, А	Исходный окисел, $Q_s, \text{см}^{-2}$	КНИ, $Q_s, \text{см}^{-2}$	КНИ, $Q_f, \text{см}^{-2}$
4300, влажный	6×10^{10}	3×10^{11}	1.1×10^{11}
2800, влажный	2×10^9	5×10^{10}	3.3×10^{11}
1010, влажный	2×10^{11}	2×10^{11}	1×10^{11}
1060, сухой	4×10^{10}	6×10^{10}	-
850, сухой	6×10^{10}	1×10^{11}	1.4×10^{12}
500, сухой	4×10^{11}	4×10^{11}	-

Примечание. Q_s и Q_f – заряды, приведенные к границам подложка / скрытый диэлектрик и отсеченный слой кремния / диэлектрик, соответственно.

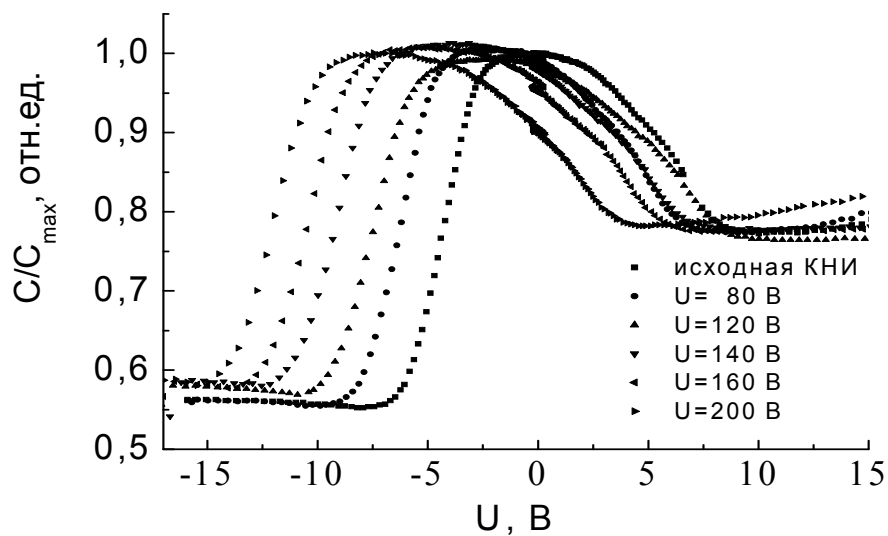


Рис.5.22. Зависимость CV-характеристик от напряженности электрического поля после выдержки структур КНИ под напряжением сразу после снятия напряжения. Время выдержки под напряжением составляло 60 мин. Толщина слоя скрытого диэлектрика 360 нм.

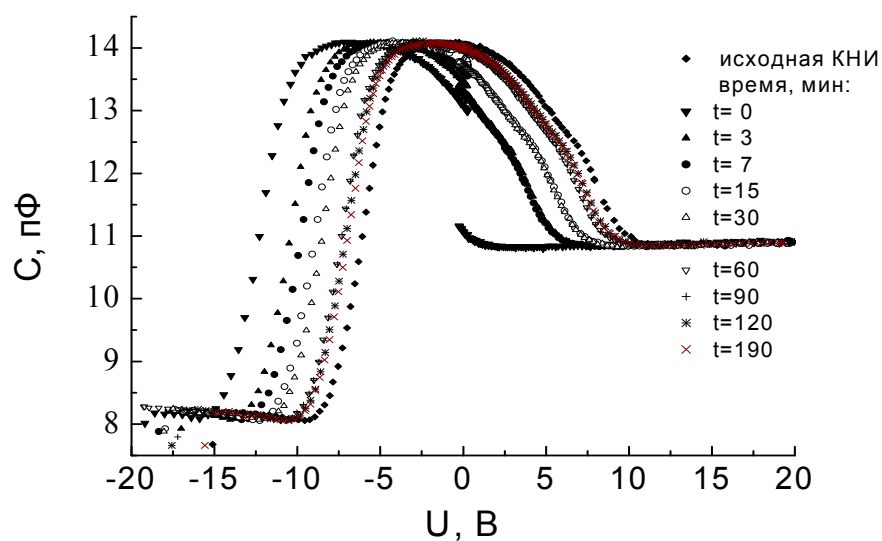


Рис.5.23. CV - характеристики до и после выдержки структур КНИ при положительном напряжении, приложенном к пленке ($U = +160$ В). Время выдержки под напряжением составляло 60 мин.

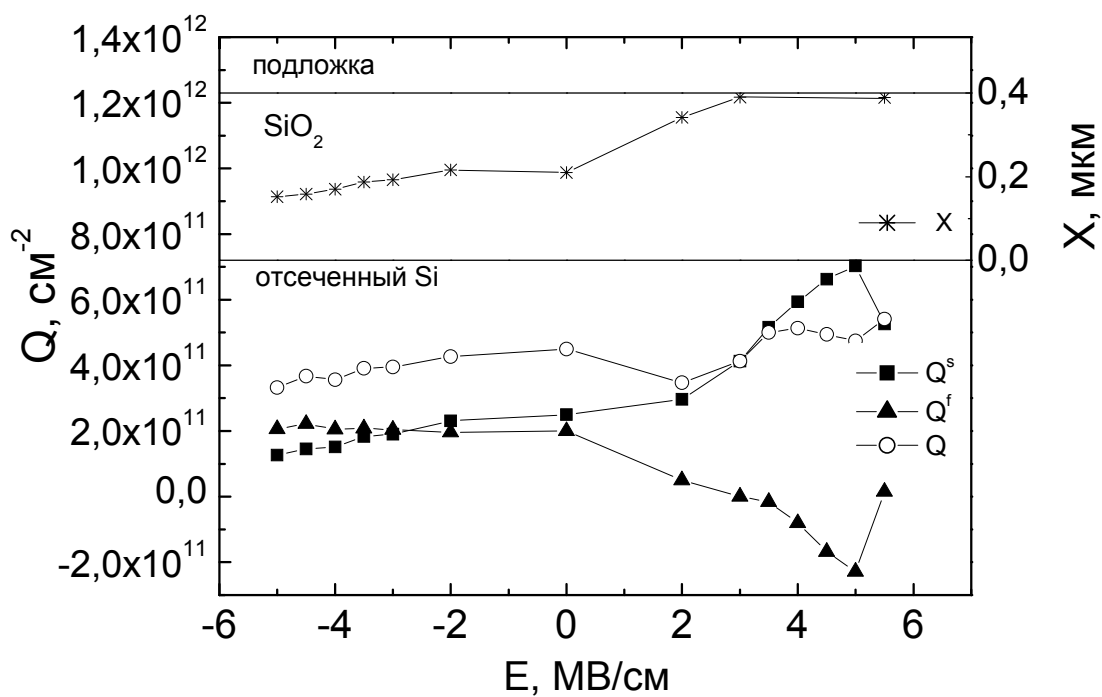


Рис.5.24. Зависимость величины зарядов на границах окисла, полного заряда и положения центроида в окисле от приложенного напряжения. Время выдержки под напряжением составляло 60 мин.

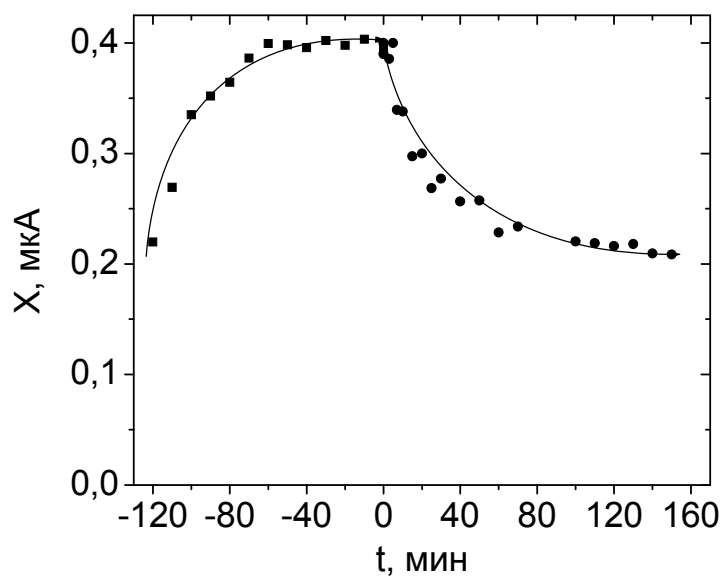


Рис. 5.25. Изменение положения центроида в зависимости от времени выдержки под напряжением и времени прошедшего после снятия напряжения.

Положение центроида отсчитывается от границы диэлектрика с отсеченным слоем кремния. Заметим, что в исходных структурах (до выдержки под напряжением или при $U=0$) он находится, как правило, в центре окисла. При приложении отрицательных напряжений центроид незначительно смещается из центральной части окисла к границе с отсеченным слоем кремния. Величина смещения составляет около 50 нм. При положительных напряжениях центроид заряда смещается к границе с подложкой.

Вольт - амперная характеристика структуры КНИ демонстрирует небольшой гистерезис тока и при положительном, и при отрицательном смещении, подаваемом на отсеченный слой кремния, но тип гистерезиса различен. Характер гистерезиса показывает, что при положительном смещении имеет место дрейф ионов, а при отрицательном смещении – перезарядка ловушек в окисле. На рис. 5.23 также виден гистерезис CV характеристик. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики спрямляется в координатах Фаулера-Нордхейма при значениях напряженности электрического поля ~ 5 МВ/см. При $E > 5,5$ МВ/см в структурах, исследованных в данной работе, начинают происходить пробойные явления.

Зависимость положения центроида от времени выдержки под положительным напряжением и времени, прошедшего после снятия напряжения, представлены на Рис.5.25. При положительном смещении основная часть заряда перемещается за относительно короткое время ~ 20 мин. В результате центроид смещается из центра окисла к подложке, оставаясь там до снятия напряжения. После снятия напряжения центроид заряда начинает возвращаться к исходному положению в окисле, и примерно через 140-150 мин центроид опять находится в центре окисла. Полный заряд окисла, как уже говорилось выше, практически не меняет своего значения. Смещение заряда под напряжением и его возвращение можно проводить многократно.

Для сравнения были проведены измерения вольт-фарадных характеристик на структурах МДП окислом, выращенным в режиме аналогичном режиму выращивания окисла для структур КНИ. Величина заряда в окисле до приложения напряжения составляла $1 \div 2 \times 10^{11}$ см⁻². После выдержки под напряжением в исходном окисле накапливался положительный заряд 1.2×10^{12} см⁻², и его величина не менялась после снятия напряжения.

Ловушкам в окислах, которые перезаряжаются во время инжекции носителей заряда, посвящено большое количество работ [см., например, 265, 275]. В качестве примера для структур SIMOX можно перечислить следующие электронные ловушки: 1) парамагнитные E'-центры, связанные с избыточным кремнием в оксидной матрице; сечение захвата $\sigma = 10^{-14}$ см²; 2) ловушки, возникшие в результате загрязнения во время имплантации кислорода, $\sigma = 10^{-16}$ см²; 3) ловушки, связанные с водой (обычно присутствующие в термических

окислах), $\sigma=10^{-17} \text{ см}^2$ [266]. Именно с наличием ловушек и связывают накопление заряда в скрытом диэлектрике.

Рассмотрим, чем окисел в структурах КНИ ИФП отличается от скрытого окисла в различных типах структур КНИ, где используются имплантация и отжиг и от исходного термического окисла. В процессе создания структур КНИ по технологии SIMOX применяются имплантация больших доз ионов кислорода и высокотемпературный отжиг, после которых в окисле остается достаточно большое количество дефектов, являющихся ловушками с глубокими уровнями, ответственными за накопление и сохранение заряда. В структурах КНИ UNIBOND имплантация водорода проводится через окисел, что также является причиной нарушения пространственной структуры окисла и образования радиационных дефектов. В процессе создания структур КНИ ИФП окисел остается ненарушенным, не подвергаясь никаким внешним воздействиям, за исключением процесса склейки пластин и последующего высокотемпературного отжига. Но в процессе изготовления структур водород присутствует в высокой концентрации, как на границах, так и в самом окисле. Именно этим и объясняется, что обычный по своим свойствам термический окисел приобретает в структуре КНИ новые свойства.

В термическом окисле, как известно, заряд локализован в основном вблизи границы с Si [276,266]. При изготовлении КНИ заряд в окисле заметно увеличивается и его центроид уже расположен примерно в центре окисла, т.е. величины заряда на границах примерно одинаковы. Смещение центроида при приложении напряжения говорит о наличии в диэлектрике подвижного заряда, скорее всего ионов водорода. Снятие напряжения приводит к возникновению обратного потока ионов водорода за счет внутреннего поля, возникшего при их перемещении. Отрицательная полярность приложенного напряжения должна бы привести к аналогичным эффектам, но отсутствие значительного смещения центроида и изменения зарядов Q_s и Q_f означает, что ионы водорода локализованы у границы с отсеченным слоем кремния, т.е. у границы сращивания.

Таким образом, поведение заряда во время и после выдержки под напряжением в наших структурах КНИ имеет особенности, которые отличают их от МОП - конденсаторов с аналогичным окислом и структур SIMOX и UNIBOND. Отличия заключаются в следующем: Заряд в окисле не увеличивается при выдержке структуры под напряжением. Отсутствие накопления заряда в окисле объясняется взаимодействием водорода с ловушками, присутствующими в исходном окисле, и практически полной их пассивацией. Кроме того, в процессе изготовления структур КНИ в окисел был введен подвижный заряд $(2-4) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, локализованный на границе сращивания и связанный с водородом.

5.9 Влияние дополнительной имплантации водорода на ловушки в окисле структур КНИ

Имплантация водорода в кремний уже использовалась при создании наших пластин КНИ. И в окисле вблизи границы сращивания также имело место формирование незначительного отрицательного заряда. В данном разделе рассмотрены результаты исследования влияния дополнительной имплантации водорода в уже готовую структуру КНИ, прежде всего, с точки зрения введения ловушек в скрытый диэлектрик [277,278].

Пластина КНИ была имплантирована водородом с энергией 130 кэВ и дозой 4×10^{16} см⁻². При такой энергии ионов их проективный пробег лежит в области Si/SiO₂ границы. Затем пластина отжигалась при температурах 960°C в течении 1 ч в атмосфере азота или при температуре 1100°C, 20 мин, в атмосфере кислорода.

На рис. 5.26а приведены CV характеристики таких структур. Видно, что результатом имплантации в структурах является рост положительного заряда на границе между отсеченным слоем кремния и окислом. Если в исходной структуре заряд на границе составлял 3.3×10^{11} см⁻², то для случая отжига при 1100°C заряд уже составляет 8.8×10^{11} см⁻². На второй границе величина заряда практически не меняется.

На рис. 5.26b приведены CV характеристики структур, выдержанных под отрицательным напряжением, приложенным к отсеченному слою кремния. В этом случае имеет место инжекция электронов в окисел со стороны отсеченного слоя кремния. Из данных рис. 5.26b следует, что имеет место накопление отрицательного заряда вблизи границы слой кремния / окисел. В таблице 5.11 даны заряды на обеих Si/SiO₂ границах в данных структурах. Видно, что на границе отсеченный слой кремния / окисел копится отрицательный заряд. Максимальная величина отрицательного заряда достигает 2×10^{12} см⁻², что даже превышает значение положительного заряда, вводимого в диэлектрике структур КНИ при облучении в интервале доз $10^5 - 10^7$ рад. Под действием положительного потенциала на отсеченном слое кремния в КНИ наблюдается введение положительного заряда (см. таблицу 5.11.).

Измерение CV характеристики структур через 5 – 20 мин после снятия напряжения показали, что данные структуры уже не содержат подвижный заряд на границе сращивания. Таким образом, имплантация и последующий отжиг привел к закреплению подвижного заряда и стабилизации параметров КНИ, что представляется важным для оптимизации параметров структур.

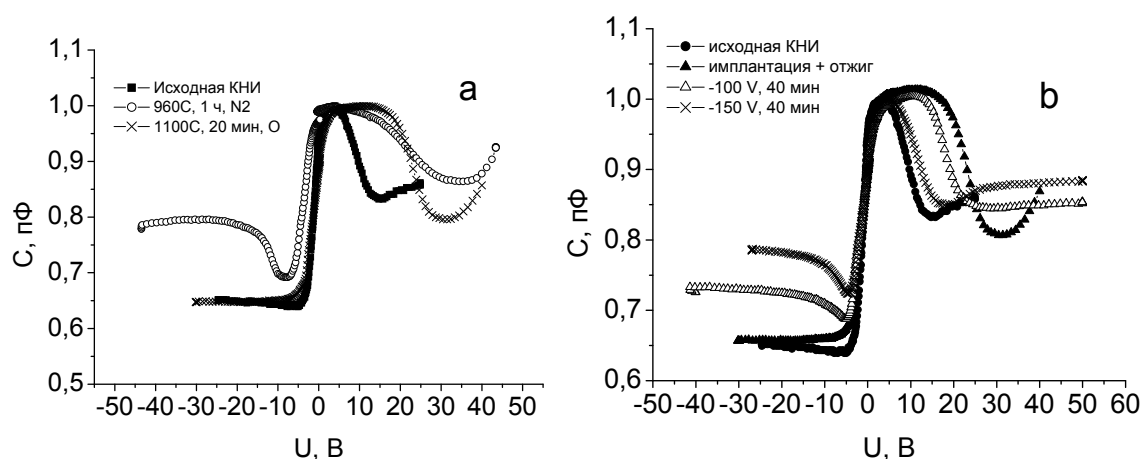


Рис. 5.26. CV характеристики для (а) исходной структуры КНИ и имплантированных КНИ, отожженных при температурах 960°C в течении 1ч в атмосфере азота или при температуре 1100°C, 20 мин, в атмосфере кислорода, (б) исходной структуры КНИ, и КНИ, имплантированной водородом и отожженной при температуре 1100°C, до и после выдержки при отрицательных напряжениях.

Рис. 5.11. Заряд на границах Si/SiO₂ в структурах КНИ, облученных водородом и отожженных при 1100°C, до и после выдержки под напряжением U в течение 40 мин.

$U, \text{ В}$	$Q^f, \text{ см}^{-2}$	$Q^s, \text{ см}^{-2}$
исходная	8.8×10^{11}	6.8×10^9
-100	6.6×10^{11}	3.9×10^{10}
-150	3.2×10^{11}	3.9×10^{10}
-200	-7.6×10^{11}	-1.3×10^{11}
+100	9.3×10^{11}	1×10^{10}

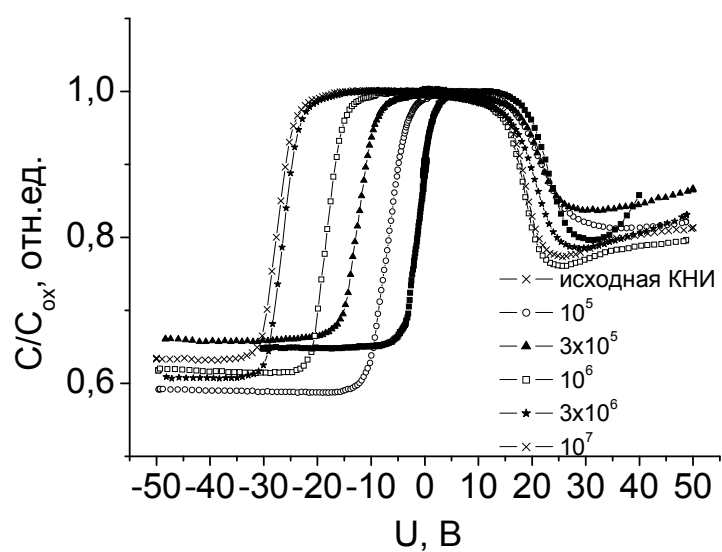


Рис. 5.27 CV-характеристики для модифицированной структуры КНИ в зависимости от дозы электронного облучения. Величина дозы облучения приведена на рисунке.

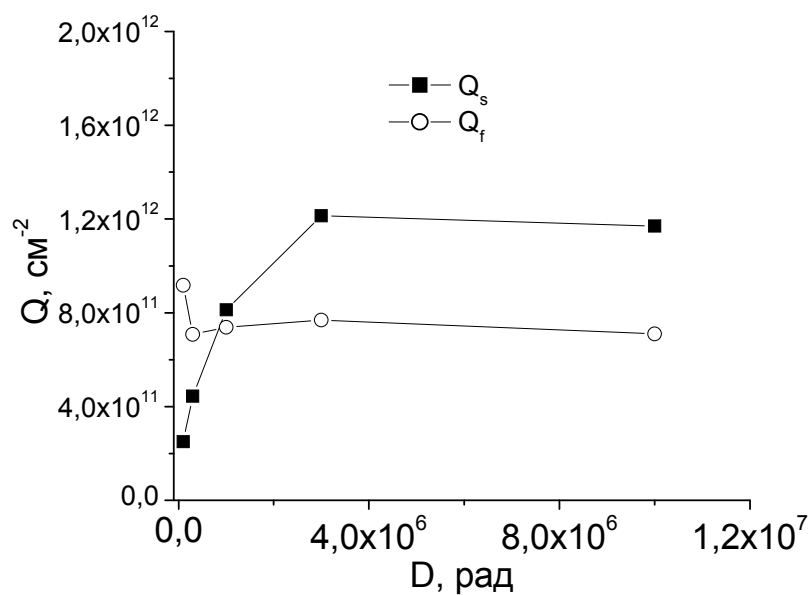


Рис. 5.28. Зависимость встроенного заряда в скрытом окисле модифицированной структуры КНИ от дозы электронного облучения. Q_s – заряд, приведенный к границе окисел/подложка, Q_f – заряд, приведенный к границе отсеченный слой кремния/окисел.

Далее, структуры КНИ, модифицированные имплантацией водорода и отожженные при 1100°С были облучены 2 МэВ электронами в интервале доз $10^5 - 10^7$ рад. Изменение CV характеристик облученных структур и величина заряда от дозы облучения представлены на рис. 5.27 и 5.28. Получено, что заряд на границе отсеченный слой кремния / диэлектрик несколько убывает на начальном этапе облучения и далее остается практически постоянным в исследованном интервале доз облучения.

Таким образом, проведение дополнительной имплантации ионов водорода в структуру КНИ с последующим высокотемпературным отжигом приводит к двум положительным эффектам:

1. В окисле вводятся ловушки, которые при облучении накапливают отрицательный заряд. В результате суммарный заряд в окисле практически не меняется при облучении КНИ в интервале доз $10^5 - 10^6$ рад.
2. Происходит закрепление подвижного заряда в окисле, что приводит к стабильным характеристикам структур КНИ.

5.10 Выводы к главе 5

1. Энергетический спектр состояний в верхней половине запрещенной зоны для границы Si/SiO₂, созданной сращиванием, локализован в относительно узком диапазоне энергий от $E_c - 0.17$ до $E_c - 0.36$ эВ. Получено, что плотность ловушек в середине запрещенной зоны уменьшается более чем на четыре порядка по сравнению с плотностью в максимуме распределения ($E \sim 0.2-0.3$ эВ). Предполагается, что необычный спектр состояний связан с дефектами, формируемыми на границе сращивания при релаксации механических напряжений в отсутствие переходного SiO_x слоя.

2. Показано, что отжиг при 430°С в атмосфере водорода приводит к пассивации существенной части ловушек на термически созданной границе подложка/SiO₂ в структуре КНИ. Плотность ловушек уменьшается с увеличением времени отжига. На Si/SiO₂ границе, полученной сращиванием, происходит трансформация наблюдаемых ловушек: полоса энергий состояний смещается от $E_c - (0.17-0.36)$ эВ до $E_c - (0.08-0.22)$ эВ, сечение захвата на ловушки уменьшается примерно на порядок, а плотность ловушек несколько увеличивается с увеличением времени отжига. Электронное облучение приводит к аналогичной трансформации ловушек на границе сращивания, связанной, скорее всего, с релаксацией напряжений на этой границе под действием внешних факторов. Отжиг при $T \geq 550^\circ\text{C}$ приводит к генерации дополнительных состояний на границе сращивания, имеющих

сплошной спектр энергетических уровней. Для сравнения, на термической границе Si/SiO₂ генерация состояний при отжиге в атмосфере водорода наблюдается при температурах выше 700°C. Самая низкая интегральная плотность состояний на границе сращивания достигается при температуре отжига 550°C, но при этом не происходит пассивации глубоких уровней в отсеченном слое кремния.

3. Получено, что водород, присутствующий в КНИ структурах в процессе их изготовления, оказывает определяющее влияние на свойства получаемых структур несмотря на высокие температуры отжига. А именно, водород (1) пассивирует мелкие акцепторы, попадающие в приповерхностный слой кремния и создающие р-тип проводимости, (2) пассивирует другие электрически активные центры, связанные с загрязнениями поверхностей перед сращиванием, а так же (3) примерно на порядок уменьшает плотность поверхностных состояний на Si/SiO₂ границе сращивания.

4. Проведено сравнение спектра ловушек на границе Si/SiO₂, полученной сращиванием, в структурах КНИ, содержащих в отсеченном слое кремния HF- дефектов (кислородных преципитатов, которые также имеют Si/SiO₂ границу), в структурах КНИ без кислородных преципитатов, изготовленных из кремния, выращенного методом зонной плавки. Получено, что спектры состояний для обоих типов КНИ одинаковы и относятся именно к границе Si/SiO₂, созданной сращиванием.

5. Исходя из данных DLTS измерений, проведена оценка флуктуаций заряда на границе между отсеченным слоем кремния и скрытым диэлектриком (граница получена сращиванием кремния с окисленной подложкой). Получено, что величина флуктуаций заряда превышает (оценка снизу) $1.5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ на фоне заряда $\sim 5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ на данной границе. Такая величина флуктуаций заряда на границе сращивания Si/SiO₂, соответствует изменению поверхностного потенциала на границе скрытого диэлектрика с отсеченным слоем кремния $\sim 0.30 \text{ эВ}$.

6. Обнаружено, что облучение структур КНИ ионами высоких энергий приводит к введению стандартного набора радиационных дефектов в отсеченном слое кремния, причем скорости формирования электрически активных радиационных дефектов в отсеченном слое структур КНИ существенно выше, чем в подложке. Изменение скорости формирования электрически активных центров вызвано более эффективным разделением компонентов пар Френкеля внутренними деформационными полями в отсеченном слое кремния, присутствующими в структуре КНИ, которые приводят к накоплению вакансионных дефектов вблизи металлического контакта и междоузельных дефектов вблизи гетерограницы.

7. Предложена модель дефектов, формирующихся на границе сращивания кремния и окисла при релаксации механических напряжений без переходного SiO_x слоя. Предполагается, что при сопряжении решеток кремния и окисла формируется сетка из протяженных дефектов, лежащих в плоскости Si/SiO_2 границы, элементами которых являются P_b центры. Именно эти дефекты и ответственны за относительно узкий спектр состояний, наблюдаемый на границе сращивания, крупные флуктуации в распределении состояний на границе и другие особенности этих состояний, в частности, их необычное поведение при отжиге в водородной атмосфере.

8. Обнаружено, что в отсеченном слое кремния наблюдаются два центра с уровнями – $E_c - 0.39$ эВ, $\sigma = 1 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ и $E_c - 0.58$ эВ, $\sigma = 4 \times 10^{-14} \text{ см}^2$, которые сосредоточены в приповерхностном слое толщиной до 0.21 мкм и предположительно связаны с остаточными постимплантационными дефектами. Удаление данного слоя после приготовления КНИ структуры позволяет получить отсеченный слой, не содержащий глубоких уровней.

Глава 6. Система электронных уровней SiGe квантовых ям и активные центры в напряженных в структурах Si/SiGe/Si

Целью исследований, представленных в шестой главе был анализ спектра уровней SiGe квантовой ямы в зависимости от величины упругих напряжений в слое SiGe. Для достижения этой цели были установлены основные факторы, определяющие заполнение SiGe квантовых ям, определены причины обеднения приповерхностных слоев, найден способ электрической пассивации поверхности органическим монослоем для обеспечения высокой концентрации дырок в яме и проведены измерения спектра уровней методом зарядовой спектроскопии Q-DLTS. Кроме того, были определены параметры электрически активных центров на гетерогранице в зависимости от величины упругих напряжений в структурах Si/SiGe/Si и рассмотрена релаксация напряжений при ионной имплантации и отжиге.

Одно из направлений использования SiGe квантовых ям, развиваемых в последнее время, – разработка источников излучения терагерцового диапазона [279,280]. Характерной особенностью данных структур является низкий уровень фонового ($\sim 2 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$) и селективного ($10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$) легирования слоев. Для других приложений типичные значения фонового и селективного легирования слоев составляют $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$, соответственно [281]. Значительное снижение концентрации свободных носителей Si/SiGe структур выводит на первый план состояния на гетерограницах, поверхности и их влияние на заполнение квантовых ям в гетероструктуре. Состояния на гетерогранице Si/SiGe связаны с формированием структурных нарушений благодаря наличию упругих напряжений, величина которых в значительной мере определяется содержанием германия (т.е. разностью постоянных решеток кремния и SiGe слоя). Величины механических напряжений в исследованных структурах менялись в интервале 0.5 – 1.1 ГПа для состава SiGe слоя от 7 до 15 %. Для исследований были выбраны структуры с толщиной SiGe слоев ниже критической для введения дислокаций, т.е. структуры не содержали протяженные дефекты.

6.1. Заполнение квантовых ям носителями заряда в структурах с различным содержанием германия в SiGe слое [282]

В таблице 6.1 представлены схематичные изображения исследованных структур. Содержание германия варьировалось от 7 до 48%, количество ям - от одной до трех.

Таблица 6.1. Схематичное изображение структур с SiGe квантовыми ямами, исследованными в работе.

Структура А	Структура В	Структура С
7 – 15% Ge, A1, A2, A3	15 – 25% Ge, B1, B2, B3	26 – 48% Ge, C1, C2, C3
19 nm 6x10¹¹ δ – B 19 nm 6x10¹¹ SiGe 19 nm 6x10¹¹ 62 nm p - Si n - Si	14 nm 10¹² cm⁻² δ – B 26 nm 20 nm 6x10¹¹ cm⁻² Si_{1-x}Ge_x 6x10¹¹ cm⁻² 10 nm 6x10¹¹ cm⁻² 100 nm 10¹¹ cm⁻² p - Si n - Si substrate	34 nm 1x10¹¹ δ – B 11 nm 3x10¹¹ SiGe 15 nm 7x10¹⁰ 11 nm 7x10¹⁰ 37 nm p - Si n - Si

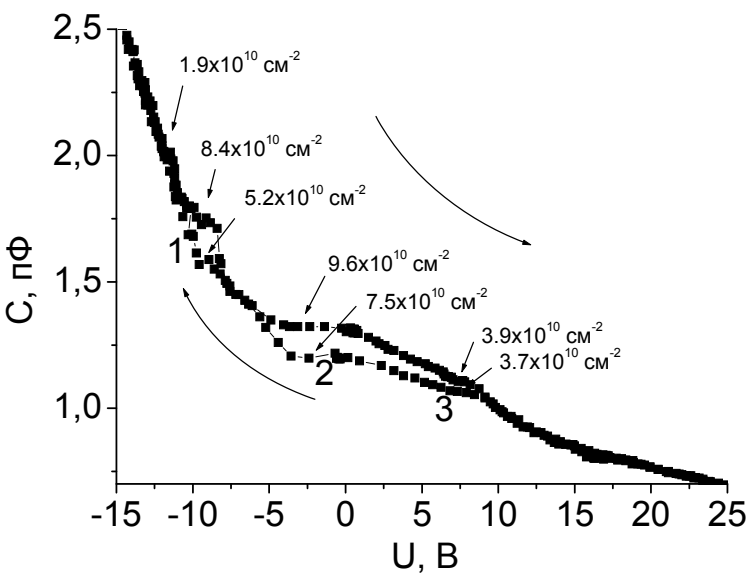


Рис. 6.1. C-V характеристика для структуры B3 с содержанием германия 0.25. Стрелками указано направление развертки напряжения.

Таблица 6.2. Параметры структур В: содержание германия x , суммарная слоевая концентрация дырок в ямах N_h^{CV} , определенная из C-V характеристик, напряжение плоских зон U_{FB} и плотность поверхностного заряда Q_1 .

Структуры	x :	$N_h^{CV}, \text{см}^{-2}$	$U_{FB}, \text{В}$	$Q_1, \text{см}^{-2}$
В1	0.15	$(1.3-1.6) \times 10^{11}$	3	2×10^{13}
В2	0.20	$(1.3-1.9) \times 10^{11}$	8	5×10^{13}
В3	0.25	$(1.9-2.4) \times 10^{11}$	15	1×10^{14}

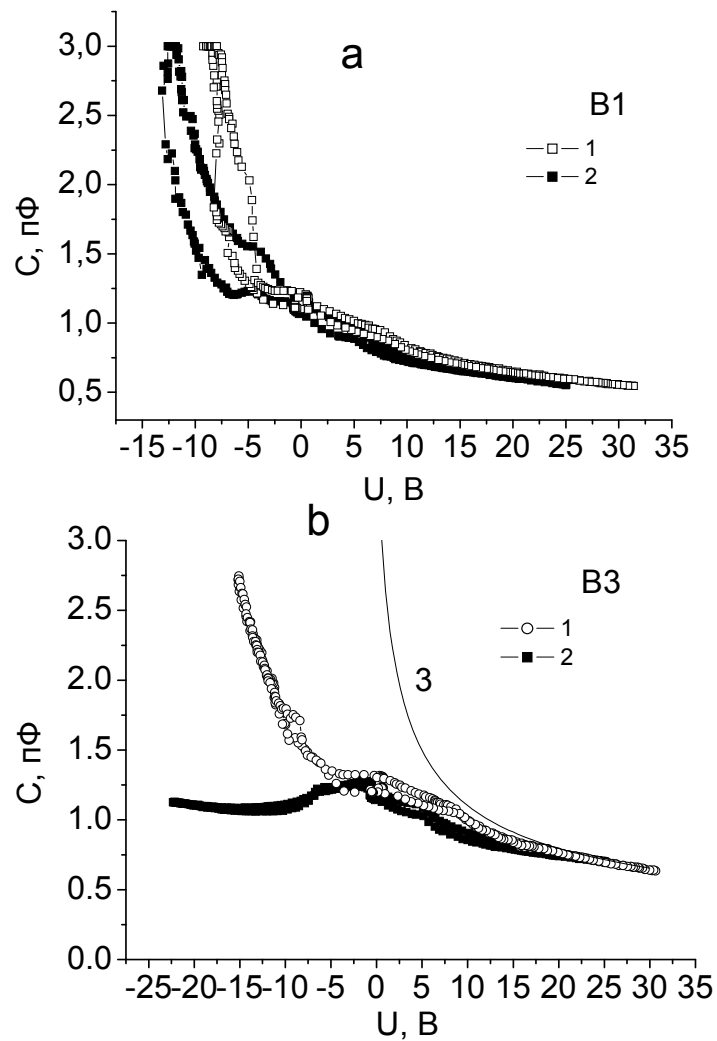


Рис. 6.2. C-V характеристики для структур с разным содержанием германия, полученные до (1) и после (2) удаления естественного окисла на поверхности. 3 - Расчетная C-V характеристика для кремния с той же средней концентрацией носителей, что и В3, но без учета заряда на поверхности.

Селективное легирование подбиралось таким образом, чтобы средняя концентрация дырок составляла $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ во всех структурах. Структуры были выращены методом МЛЭ на (100) кремниевых подложках при температуре 400°C .

На рис. 6.1. для примера представлена C-V характеристика для одной из структур с тремя квантовыми ямами (КЯ). В области перезарядки КЯ (плато почти постоянной емкости C^*) на C-V характеристиках наблюдается гистерезис. Заполнение квантовой ямы дырками может быть оценено из выражения [283]

$$p_w = C^* \Delta U / qS, \quad (6.1)$$

где ΔU – напряжение, при котором емкость остается постоянной, q – заряд электрона, S – площадь барьера Шоттки. На рис. 6.1. приведены также величины p_w для двух направлений развертки напряжения при измерении. Суммарная слоевая концентрация носителей в ямах N_h^{CV} для структур В представлена в таблице 6.2. Видно, что N_h^{CV} существенно меньше N_h из условий роста структур ($N_h = 1.8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Основной причиной низких значений N_h^{CV} может быть наличие вблизи поверхности обедняющего изгиба зон из-за положительного заряда на поверхности структур. Именно это объяснение согласуется с видом C-V характеристик, когда рост емкости начинается только при отрицательных напряжениях -7-15 В в зависимости от структуры. Поверхность структур, как известно, покрыта слоем естественного окисла толщиной несколько нанометров. Удаление этого окисла, как оказалось, заметно меняет C-V характеристики структур (рис. 6.2.). В приближении, что толщина естественного окисла составляет 3 нм, была рассчитана емкость этого окисла – 330 пФ и по стандартным формулам для структур МДП была определена емкость плоских зон, из C-V характеристик - напряжение плоских зон и заряд на границе с окислом (см. таблицу 6.2.). Большой положительный заряд, находящийся на поверхности, может быть связан с сегрегацией германия в процессе роста, так как, величина заряда возрастает с ростом содержания германия в ямах. Как показано в работе [284], при температуре роста 400°C сегрегация германия действительно имеет место.

Характерной особенностью C-V характеристик, как уже отмечалось выше является наличие гистерезиса в области напряжений, когда имеет место перезарядка КЯ. В таблице 6.3. приведены данные по наличию гистерезиса на C-V и I-V характеристиках всех исследованных структур. Гистерезис на C-V характеристиках наблюдается при относительно низком содержании германия (до 26%), а гистерезис на вольт - амперных характеристиках - при больших значениях x . В таблице также приведено наблюдаемое изменение заполнения ямы. Для случая I-V характеристик было использовано выражение $\Delta N = C \Delta U / qS$, аналогичное выражению 6.1.

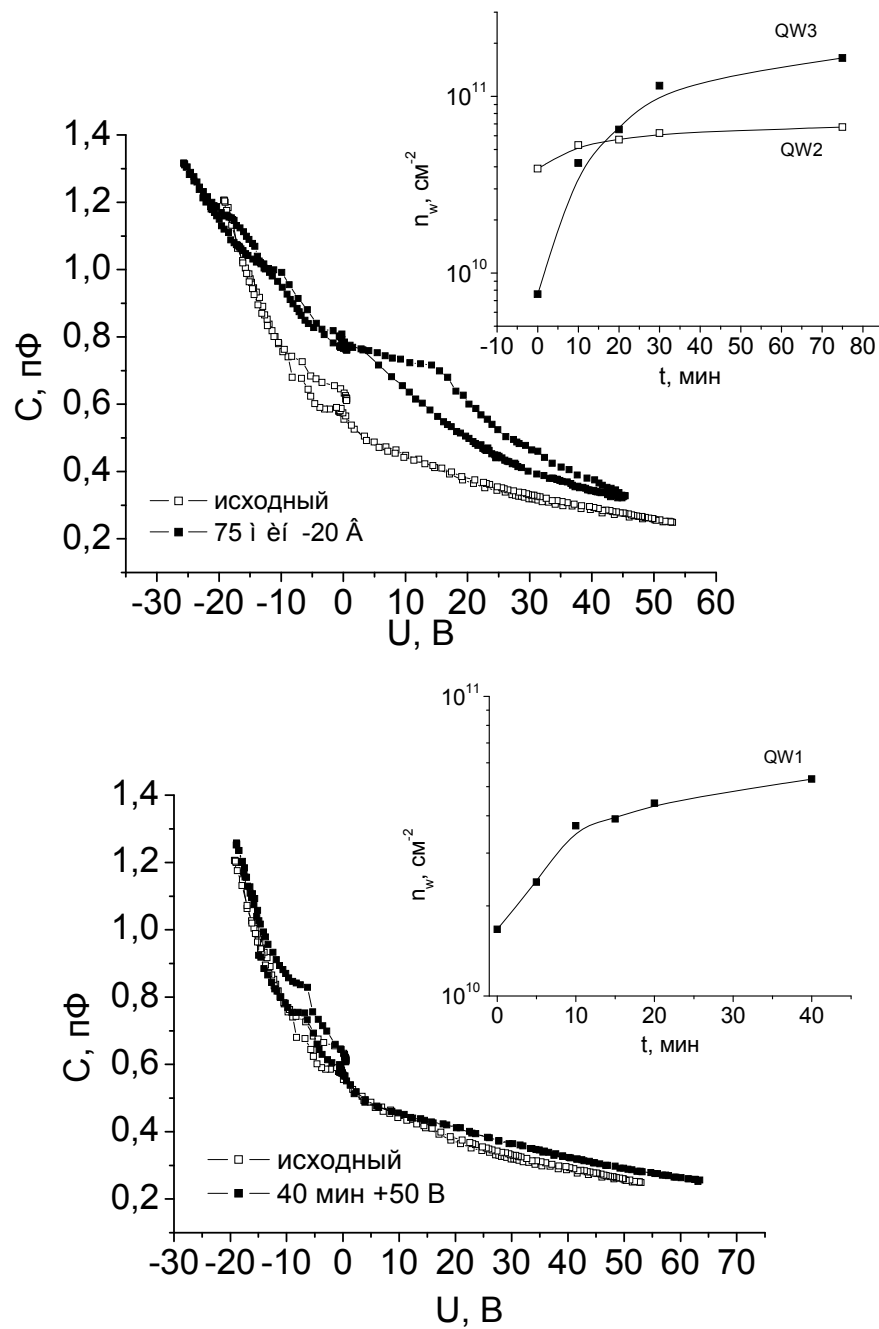


Рис. 6.3. Изменение C-V характеристик структуры В3 после выдержки их при постоянном напряжении разных полярностей (-20 В и +50 В). На вставках приведены изменения заселенности КЯ в зависимости от времени выдержки структур под напряжением.

Таблица 6.3. Изменение заполнения квантовых ям, наблюдаемое на C-V ($\Delta p_w(CV)$) и I-V ($\Delta N(IV)$) характеристиках для разных структур, а также сечение захвата свободных носителей на ловушки σ , определенное из эффекта поля с помощью выражения 6.2.

N	Ge, %	$\Delta p_w(CV)$, см^{-2}	$\Delta N(IV)$, см^{-2}	σ , см^2
A1	7	-		
A2	10	7×10^{10}		
A3	15	3×10^{11}		
B1	15	4×10^{10}		
B2	20	3×10^{10}		
B3	25	6×10^{10}		3×10^{-19}
C1	26	-	$\sim 2-3 \times 10^{10}$	4×10^{-19}
C2	32	-	$\sim 2-3 \times 10^{10}$	$\sim 1 \times 10^{-17}$
C3	48	-	10^{11}	$> 1 \times 10^{-16}$

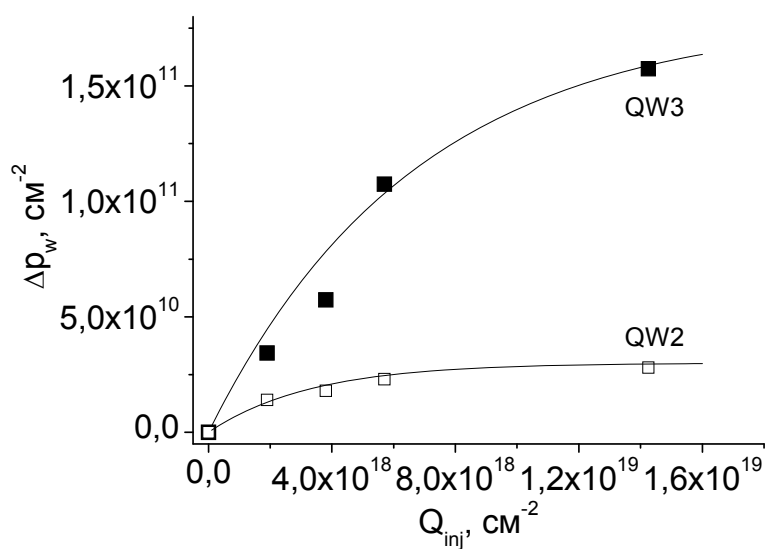


Рис. 6.4. Изменение заселенности КЯ в зависимости от величины заряда, протекающего через структуру В3 после выдержки ее под напряжением -20 В.

Так как измерения проводились без изготовления меза - структур, гистерезис мог быть связан с латеральной диффузией носителей из области под барьером при приложении напряжения. Но данное объяснение не соответствует наблюдаемому соотношению носителей в яме до и после приложения напряжения: так при приложении положительного напряжения, дырки должны вытесняться из-под области барьера и слоевая концентрация дырок при обратной развертке напряжения должна быть меньше, чем при начальном приложении напряжения.

На рис. 6.3. представлено изменение C-V характеристик структуры ВЗ с тремя КЯ, когда между измерениями структура выдерживалась под напряжением -20 и +50 В. Данные напряжения приводили к протеканию примерно одного и того же тока через структуру. Оказалось, что заполнение КЯ меняется после выдержки структур под напряжением, причем из трех имеющихся ям менялось заполнение тех ям, с какой стороны имеет место дрейф электронов. Изменение заселенности ям связано, скорее всего, с перезарядкой ловушек на гетерогранице. Время выдержки под напряжением было пересчитано в заряд, протекающий через структуру Q_{inj} (рис. 6.4), и тогда для реакций первого порядка количество перезаряжающихся центров Δp_w может быть определено следующим образом [285]

$$\Delta p_w = \Delta p_w^{\max} [1 - \exp(-\sigma Q_{inj})],$$

$$Q_{inj} = q^{-1} \int_0^t I(t) dt \text{ [cm}^{-2}\text{]}, \quad (6.2)$$

где $\Delta p_w^{\max}$ максимальное значение на зависимости $\Delta p_w(Q_{inj})$, а σ - эффективное сечение захвата носителей на уровне. Значения σ , определенные таким способом представлены в таблице 6.3. Увеличение содержания германия в КЯ приводит к росту сечения захвата на интерфейсные ловушки. Аналогичный вывод следует и из исчезновения гистерезиса на C-V характеристиках и появление гистерезиса на I-V характеристиках с ростом содержания германия.

Большой положительный заряд на поверхности структур может быть удален путем нанесения на поверхность специального пассивирующего покрытия. В качестве пассивирующего покрытия для кремния, германия и их соединений в последнее время рассматривают органические монослои и, в частности, монослои из класса алкенов ($CH_2=CH-(CH_2)_{n-3}CH_3$, с $10 < n < 22$). Такие покрытия толщиной до 2-3 нм, являются стабильными, не меняют своих свойств на протяжении многих месяцев, делая поверхность стабильной, и защищая ее от окисления. В данной работе был использован монослой 1-октадецена ($n = 18$) толщиной 2 нм [286,287]. C-V и I-V характеристики для структур А1 и А3 до и после нанесения монослоя представлены на рис.6.5. Увеличение емкости на C-V

после нанесения слоя связано с тем, что пассивация поверхности привела к удалению поверхностного заряда и, соответственно, поверхностного ОПЗ. Кроме того, на C-V характеристиках обоих образцов появилась область модуляции емкости при положительных напряжениях, связанные с формированием ОПЗ в p-слое структур при приложении соответствующего напряжения. Ток в АЗ, представленный на рис.6.5b, измерялся между двумя контактами, созданными на поверхности структуры, и, в значительной мере, определялся проводимостью квантовой ямы. Нанесение монослоя 1-октадецена на поверхность привело к увеличению тока более чем на порядок за счет ухода носителей (дырок) с состояний на поверхности в КЯ и к устранению гистерезиса на I-V характеристиках.

Таким образом, показано, что заполнения КЯ в структурах Si /SiGe/Si определяется зарядом на поверхности и зарядом на структурных дефектах, локализованных на гетерогранице. Величина сечения захвата электронов на дефекты увеличивается с ростом содержания германия в слое, т.е. с ростом величины напряжения в гетероструктуре. Гистерезис на C-V и I-V характеристиках, эффект поля и зависимости от содержания германия говорят о наличии центров с глубокими уровнями в структурах Si /SiGe/Si. Показано, что поверхностный заряд может быть устранен нанесением на поверхности монослоя 1-октадецена.

6.2. Глубокие уровни в непассивированных структурах Si/SiGe/ Si [288]

Рассмотрим, какие центры с глубокими уровнями наблюдают в материалах с SiGe слоями. В случаях, когда DLTS`измерения проводятся на меза – структурах, или когда ширина ямы составляет единицы нанометров при исследовании SiGe/Si структур с квантовыми ямами, на DLTS спектрах видны пики, связанные с выбросом / захватом носителей из / в ямы(y) ($E_v + 0.06 - 0.2$ эВ [289,290] параметры которых зависят от содержания германия). В случае релаксации напряжения в гетероструктурах обычно наблюдают пики с энергиями $E_v + 0.50 - 0.54$ эВ [291,292], связанные с дислокациями, возникающими на гетерограницах. Природа пиков $E_v + 0.31 - 0.38$ эВ, $E_v + 0.40 - 0.48$ эВ и полосы вблизи $E_v + 0.30$ эВ, наблюдаемых в ряде работ, спорны, их связывают и с гетерограницей, и с дислокациями несоответствия, и с точечными дефектами [293,294,295]. В некоторых случаях видят центры с дискретной величиной энергии активации, иногда они соответствуют полосе энергий. В зависимости от содержания германия, наблюдается и рост энергии активации центров [291] и ее уменьшение [296]. При DLTS исследованиях

эпитаксиально выращенных слоев кремния наблюдаются ловушки с энергиями $E_v + 0.38 - 0.41$ эВ, концентрация которых возрастает с уменьшением температуры роста [297].

Использование метода спектроскопии глубоких уровней (DLTS) для гетероструктур с относительно широкими квантовыми ямами (именно такие структуры с шириной SiGe слоя 14 нм были использованы для источников терагерцового излучения) позволяет исследовать процессы захвата и выброса носителей в квантовые ямы только в случае создания мезоструктур [288]. В случае использования планарной технологии создания барьеров на исследуемых структурах в силу возможности латеральной диффузии носителей из области пространственного заряда структуры процессы перезарядки ямы не видны при DLTS измерениях. Именно планарная технология была выбрана для исследования дефектов SiGe/Si гетероструктурах в данной работе, так как это позволяло исследовать не только глубокие центры в данной структуре стандартным образом, но и прикладывать напряжение между соседними барьерами и исследовать процессы перезарядки уровней в процессе протекания тока вдоль квантовой ямы. Такой режим измерений был интересен, так как совпадал с геометрией подачи напряжений в режиме получения излучения лазерной структуры.

Для исследований была использована зарядовая DLTS (Q-DLTS), как метод позволяющий расширить возможности наблюдения центров с глубокими уровнями в материале с высокоомными слоями, когда емкость структуры определяется этими высокоомными слоями и слабо зависит от перезарядки центров с глубокими уровнями. SiGe/Si гетероструктуры, исследованные в данной работе, представляют собой последовательно соединенные барьер и р-п переход, что затрудняет их анализ обычными емкостными методиками.

Для исследования были использованы структуры A1, A2, A3. Измерения проводились в двух конфигурациях: (1). Напряжение прикладывалось между барьером на поверхности и контактом к подложке. В этом случае приложенное напряжение делилось между р-п переходом и барьером. (2). Напряжение прикладывалось между двумя соседними барьерами. В этом случае исключалось (или значительно ослаблялось) участие подложки в наблюдаемых перезарядках ловушек.

Рассмотрим сначала результаты, полученные в случае конфигурации 1, когда напряжение прикладывалось между барьером на поверхности и контактом к подложке. На рис. 6.5 приведена C-V характеристика структур A1 и A3. Ступенька на C-V характеристиках, связанная с перезарядкой квантовой ямы, видна при положительных смещениях около 1 В.

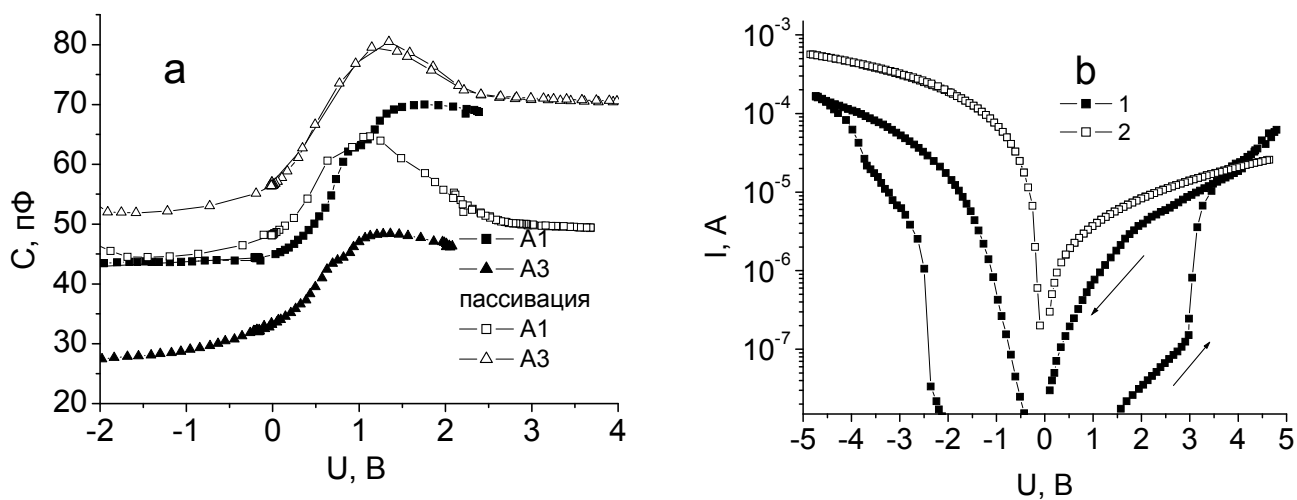


Рис. 6.5. (а) C-V характеристики структур A1 и A3, измеренные при комнатной температуре с использованием ртутного зонда до и после нанесения на поверхность пассивирующего покрытия. (б) I-V характеристики структуры A3, измеренные до (1) и после (2) нанесения на поверхность пассивирующего покрытия.

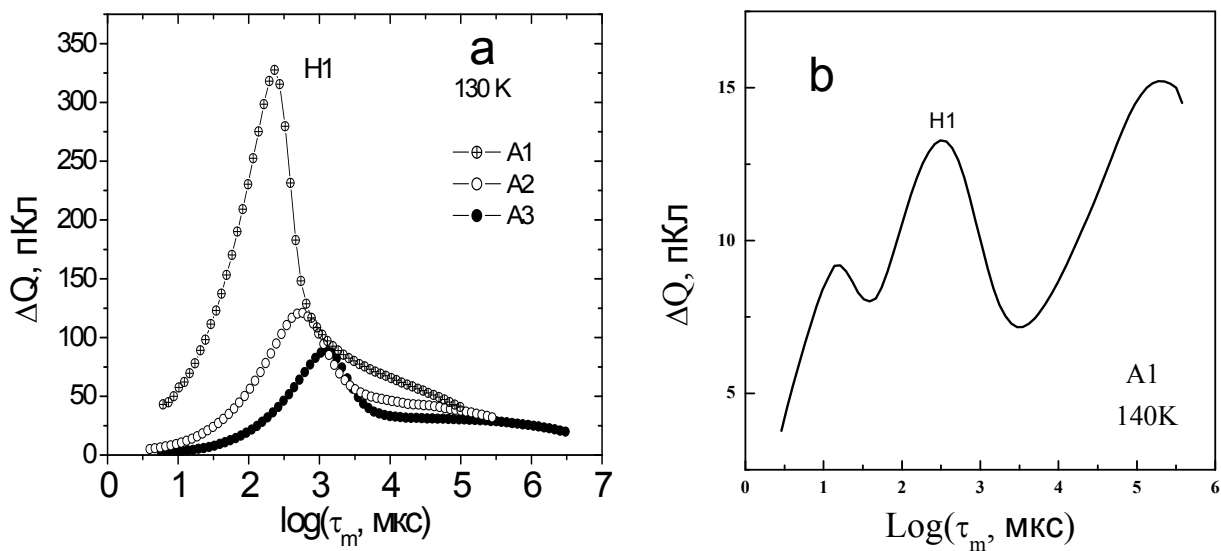


Рис. 6.6. Спектры Q-DLTS для всех исследованных образцов, измеренные при температуре 130 -140 K с использованием положительного заряжающего импульса с амплитудой 0.5 В (а) и 0.1 В.(б).

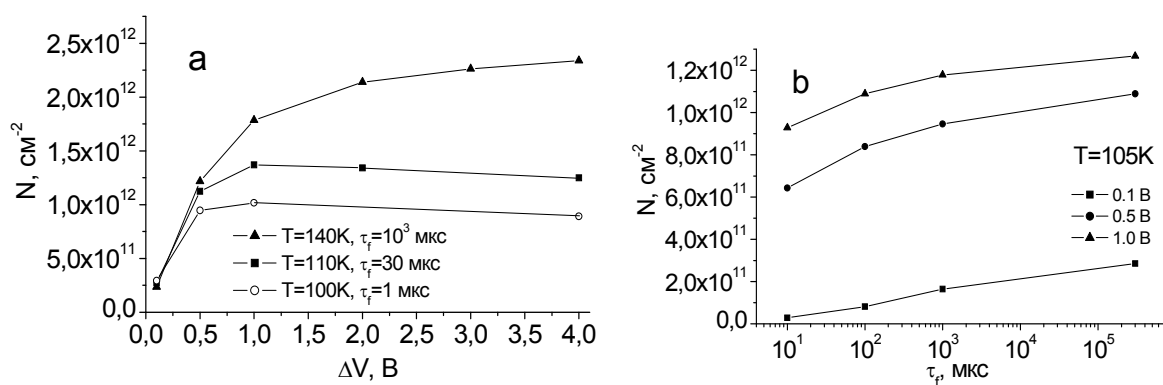


Рис. 6.7. Зависимости концентрации пика Н1 для структуры А3 от амплитуды (а) и длительности (б) заполняющего импульса τ_f

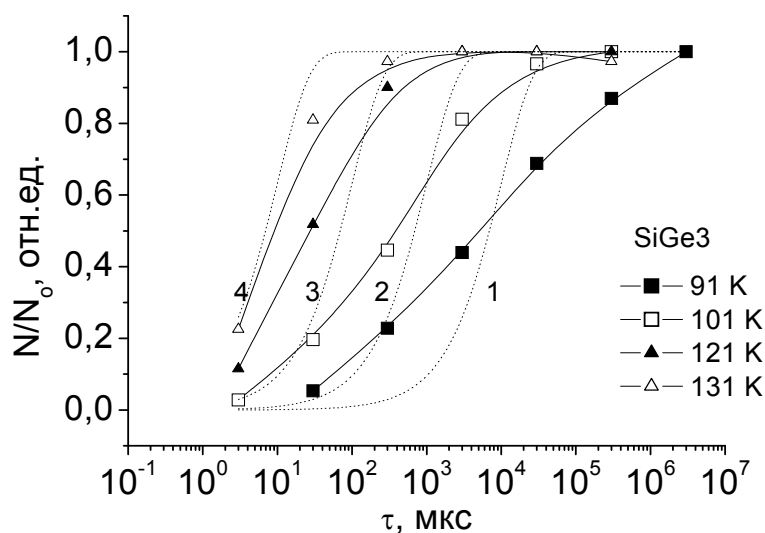


Рис. 6.8. Зависимости концентрации пика Н1 для структуры А3 от длительности заполняющего импульса τ_f для разных температур. Пунктирные кривые – расчет по выражению (7.3) для значений c_p 10^{-4} (1), 10^{-3} (2), 10^{-2} (3), 10^{-1} c^{-1} (4).

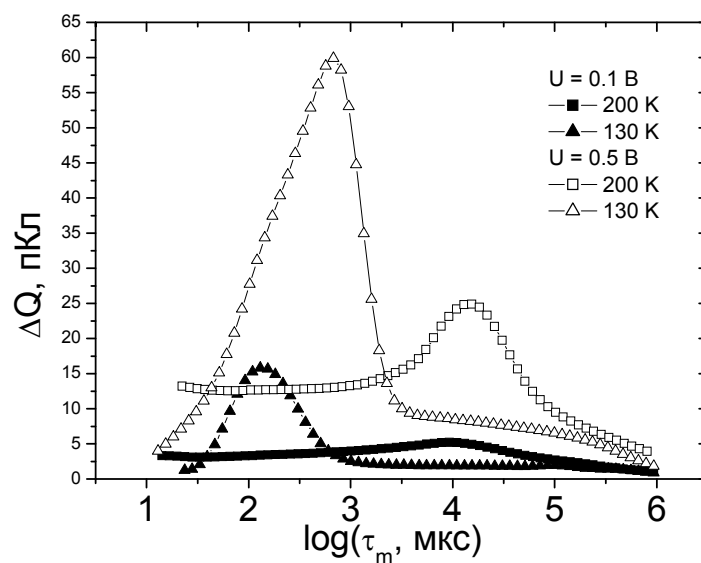


Рис. 6.9. Спектры Q-DLTS для образца A2 в зависимости от температуры и амплитуды положительного заряжающего импульса длительностью 1 с, полученные в режиме измерения 2.

Таблица 6.4. Параметры уровней, наблюдаемых в A2 в режиме измерений 2.

Пик	Энергия, эВ	Сечение захвата, см^2	Концентрация, см^2
H1	0.23	5×10^{-14}	9.0×10^{10}
H2	0.15	2×10^{-21}	2.8×10^{11}

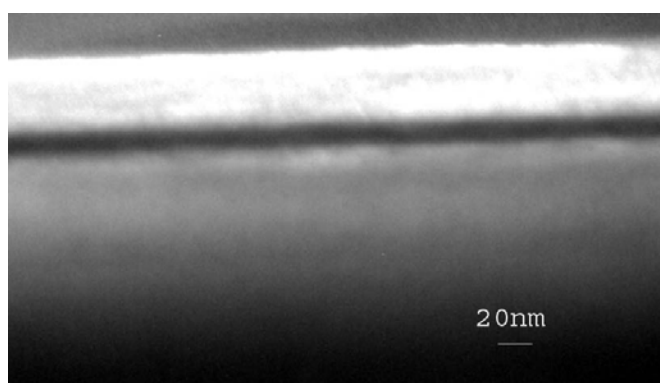


Рис. 6.10. Сечение структуры, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Слабое уменьшение емкости при положительной полярности прикладываемого напряжения (более 1 В), связано с модуляцией барьерной емкости эпитаксиального слоя, тогда как уменьшение емкости структур при отрицательном напряжении – с ростом области пространственного заряда в p-подложке. Положительное смещение, приложенное к эпитаксиальному слою, увеличивает величину потенциального барьера на поверхности и уменьшает в области p-p перехода. Из C-V видно, что для исследования эпитаксиального слоя нужно использовать положительные смещения, причем перезарядка квантовой ямы имеет место при напряжениях $\sim 0.5 - 1$ В.

На рис. 6.6 приведены спектры Q-DLTS для всех исследованных образцов, измеренные при температуре 140 К с использованием положительного заряжающего импульса с амплитудой 0.5 В. Видно, что для всех трех структур на спектрах наблюдается один основной пик, который в дальнейшем будем обозначать как Н1. Энергия этого уровня, возрастает в интервале 0.17 – 0.25 эВ с увеличением содержания германия в слое SiGe от 0.07 до 0.15, при этом сечение захвата носителей заряда на уровень также возрастает от $\sigma \sim 10^{-15} \text{ см}^{-2}$ до $\sigma \sim 10^{-13} \text{ см}^{-2}$. Концентрация центра, соответствующего пику Н1, уменьшается при переходе от А1 к образцам А2 и А3. Измерения при разных Т показали, что пик Н1 соответствует центрам с дискретным значением энергии. В образцах при других температурах наблюдался также размытый пик, с параметрами $E_v - 0.1-0.15$ эВ, $\sigma \sim 10^{-21} \text{ см}^{-2}$ и пик с дискретным значением энергии $E_v - 0.32$ эВ, $\sigma \sim 10^{-21} \text{ см}^{-2}$. Но концентрации данных центров были существенно ниже.

На рис. 6.7 представлены зависимости концентрации центра Н1 для структуры А3 от амплитуды и длительности заполняющего импульса τ_f . Зависимость концентрации пика от амплитуды заполняющего импульса выходит на насыщение, тогда как зависимость от длительности заполняющего импульса не насыщается до длительностей. – 1 с. На рис. 6.8 представлены зависимости амплитуды пика Н1 для структуры А3 от длительности заполняющего импульса τ_f для разных температур измерения. Там же приведены кривые, построенные с использованием выражения

$$N = N_o(1 - \exp(-c_p \tau_f)), \quad (6.3)$$

которое описывает заполнение дискретных центров [298,299], где N_o – полная концентрация центров, скорость захвата носителей $c_p = v_T \sigma$, σ – сечение захвата носителей на уровень при данной температуре, v_T и p – тепловая скорость и концентрация носителей. Видно, что кинетика заполнения центра Н1 не описывается выражением для дискретных центров.

В случае использования для измерений режима 2, когда напряжение во время заполняющего импульса прикладывалось между двумя соседними барьерами, получились

несколько иные результаты. В этом случае подложка практически не участвовала в наблюдаемых перезарядках ловушек, так как относительно высокие концентрации носителей в эпитаксиальном слое экранировали изменение потенциалов при приложении внешнего смещения. На рис. 6.9 представлены спектры Q-DLTS для одного из исследуемых образцов, а в таблице 6.4 параметры пиков, полученных для разных структур в разных режимах измерений. В новой конфигурации измерений при более высокой температуре на спектрах Q-DLTS вместо пика Н1 наблюдается пик Н2. В случае, когда амплитуда заполняющего импульса не превышает 0.5 В параметры центра Н1, наблюдаемого в режиме 1 и 2 совпадают. Если увеличить напряжение заполняющего импульса, то параметры центра Н2 несколько изменяются: энергия центра меняется слабо, а сечение уменьшается на порядок. Следует обратить внимание, что параметры этого пика аналогичны параметрам второго пика, наблюдаемого в образце А1 в режиме 1.

Центр Н1 демонстрирует ряд особенностей, которые характерны для глубоких уровней, связанных с протяженными дефектами или границами раздела: Не насыщающиеся зависимости $N(\tau_f)$ обычно наблюдаются для состояний на дислокациях и гетерограницах. Еще одной особенностью данного центра является насыщение его концентрации при напряжениях выше 1 В. Это, скорее всего, связано с нахождением центров Н1 в относительно узком слое структуры. Все изложенные факты говорят о том, что центр Н1, наблюдаемый в структурах с SiGe квантовой ямой связан, скорее всего, с протяженными дефектами или кластерами дефектов на гетерогранице Si/SiGe. На рис. 6.10 приведено сечение структуры А3, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Данные микроскопии демонстрируют отсутствие дислокаций несоответствия, как в подложке, так и в эпитаксиальном слое кремния. Известно, что в случае выращивания псевдоморфных слоев SiGe дислокации могут располагаться в плоскости гетерограницы [300]. Но для их появления в процессе выращивания требуется, чтобы толщина слоя SiGe превышала критическую. Толщины слоев SiGe, использованные в данной работе, ниже критических значений, но зародыши дислокаций могут уже формироваться на гетерогранице. Это дает основание предположить, что наблюдаемый центр Н1 связан с зарождающимися дислокациями на гетерогранице.

Уменьшение концентрации центров, наблюдаемых методом DLTS в структурах с квантовыми ямами, при увеличении содержания германия в SiGe слоях является, скорее всего, эффективным и связано с уменьшением доли центров, которые удастся перезарядить в процессе измерений. Действительно, благодаря сегрегации германия в процессе выращивания на поверхности присутствует положительный заряд, создающий обедняющий изгиб зон в р-слое кремния. Причем, увеличение содержания германия приводит к росту

заряда на поверхности и, соответственно, более сильному обеднению приповерхностной области. Это подтверждается измерениями в режиме 2, когда пик H2 наблюдается в большой концентрации в образце A2, в котором при измерениях в режиме 1 этот пик не наблюдался.

DLTS исследования структур в случае нанесения на поверхность пассивирующего покрытия показали, что только центр с энергиями E_v+ (0.15-0.23) эВ наблюдается в пассивированных структурах. Это означает, что остальные уровни связаны с перезарядкой состояний на поверхности.

Таким образом, обнаружено, что энергия основного глубокого уровня, связанного, по-видимому, с дефектами (зарождающимися дислокациями) на гетерогранице возрастает в интервале 0.17 – 0.25 эВ с увеличением содержания германия в слое $Si_{1-x}Ge_x$ для $x = 0.07 - 0.15$. Сечение захвата на уровень также возрастает с увеличением содержания германия, что коррелирует с данными C-V и I-V измерений по заполнению ямы. Плотность состояний, наблюдаемых методом DLTS, составляет $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

6.3 Механизмы протекания тока через гетероструктуры с квантовыми ямами [301]

Температурные зависимости (77 – 300 K) тока через гетероструктуры Si/SiGe с квантовыми ямами представлены на рис. 6.11. Излом на вольт – амперной характеристике при напряжениях вблизи нуля (вставка на рис. 6.11) говорит об отсутствии шунтирующего сопротивления в структуре. Температурные зависимости тока демонстрируют активационный характер $I \sim \exp(-E_a/kT)$ (рис. 6.12) с двумя различными энергиями активации при $T < 130 \text{ K}$ и $T > 160 \text{ K}$. Активационная энергия, извлеченная из зависимостей $\ln(I) \sim (1/T)$ для более высоких температур ($T > 160 \text{ K}$) и приведенная на рис. 6.13, уменьшается с ростом приложенного напряжения. Аппроксимация этой зависимости к нулю дает значения E_{a0} , представленные в таблице 6.5. Как видно из таблицы, E_{a0} совпадает с глубиной квантовой ямы в структурах с разным содержанием германия. Таким образом, при относительно высоких температурах основным механизмом переноса тока является термическая активация носителей из ямы, а уменьшение энергии активации связано с уменьшением величины барьера благодаря изгибу зон $\Delta E \sim U$, пропорциональному приложенному напряжению.

На рис. 6.14 представлены энергии активации, извлеченные из температурных зависимостей тока для более низких температур ($T < 130 \text{ K}$). Зависимость энергии активации от напряжения демонстрирует ступенчатый характер с величиной ступенек $\sim 20\text{-}50 \text{ мэВ}$.

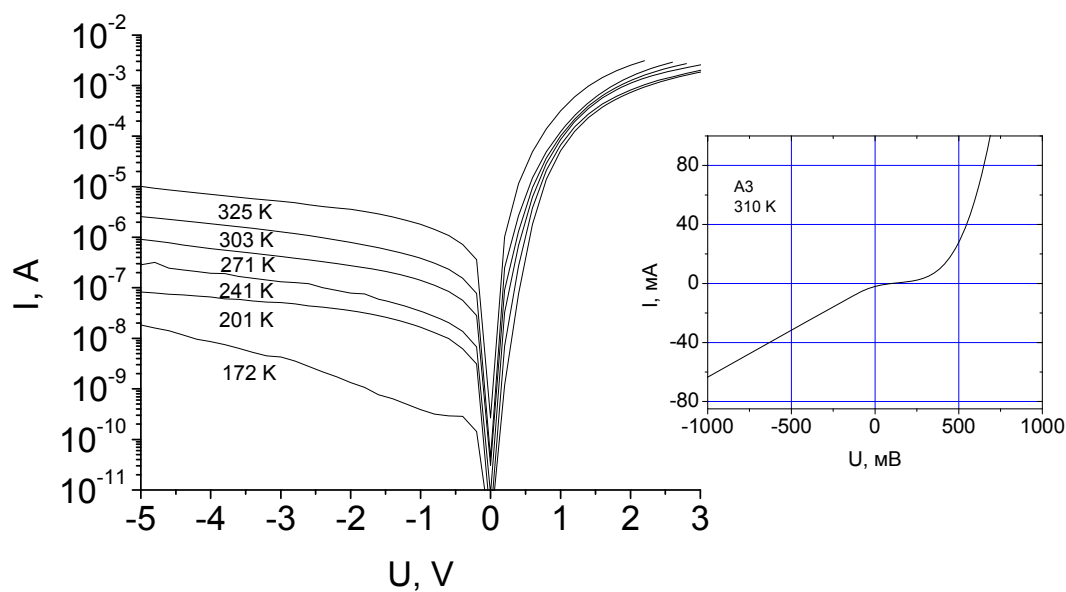


Рис. 6.11. Температурные зависимости тока через гетероструктуру А3, на вставке представлена вольт- амперная характеристика вблизи нуля.

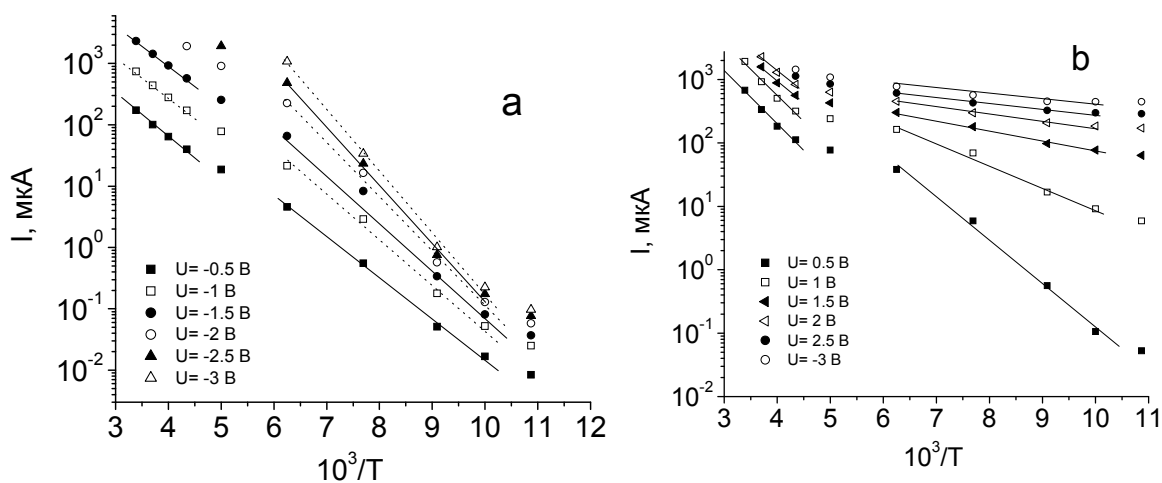


Рис. 6.12. Температурная зависимость тока в структуре А3, построенная в координатах $\ln I \sim (1/T)$ для отрицательных (а) и положительных (б) напряжений.

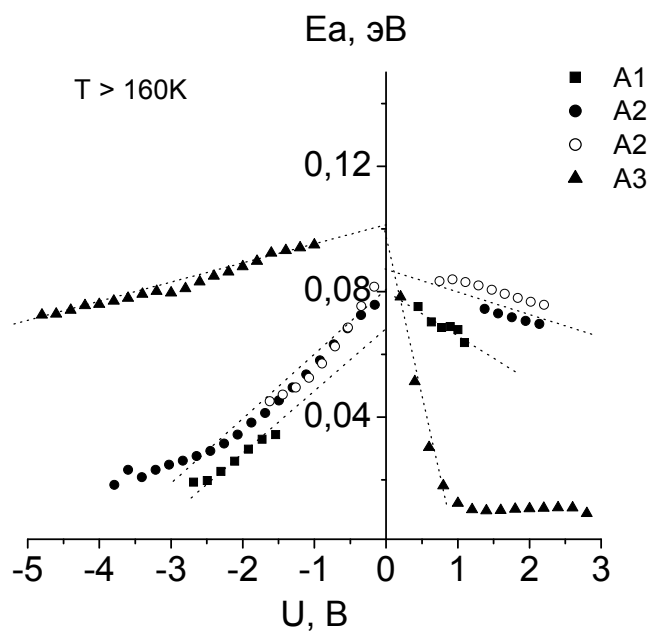


Рис. 6.13. Зависимость энергии активации E_a , определенной из температурной зависимости тока, от смещения, приложенного к структурам A1-A3, для температур $T > 160$ К.

Таблица 6.5. Параметры структур A1-A3, ΔE – глубина квантовой ямы, определенная по содержанию германия в слое SiGe с учетом деформаций (см раздел 6.4), E_{a0} – аппроксимация к нулевому напряжению энергии активации, определенной из температурных зависимостей тока.

Структуры	Ge, %	ΔE , эВ	E_{a0} , эВ
A1	7	0.066	0.07
A2	10	0.092	0.08
A3	15	0.136	0.10

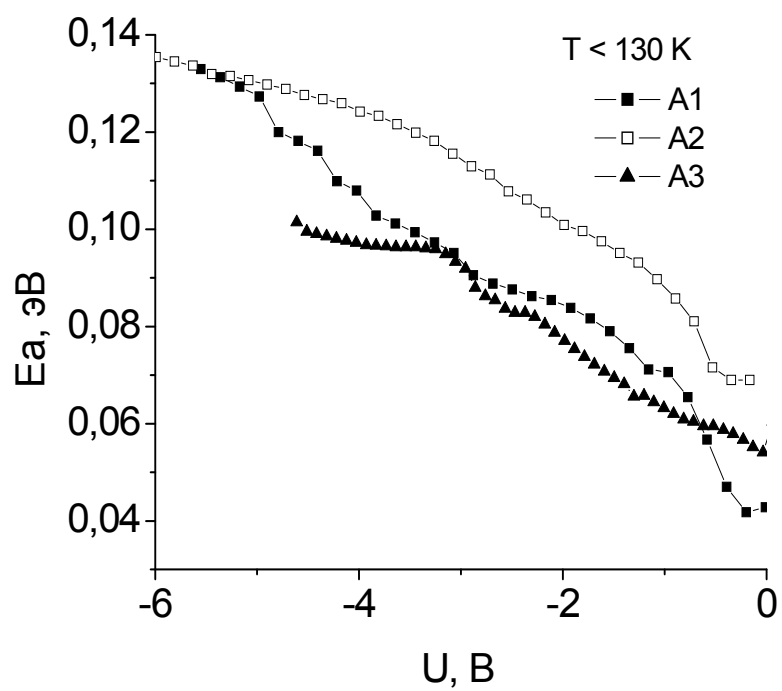


Рис. 6.14. Зависимость энергии активации E_a , определенной из температурной зависимости тока, от смещения, приложенного к структурам A1-A3, для температур $T < 130$ K.

Температурная активация носителей из ямы при $T < 130$ К становится маловероятной и протекание тока определяется сочетанием активации и туннелирования с разных уровней квантовой ямы. Оценки положений уровней размерного квантования для SiGe квантовой ямы шириной $W = 14$ нм, взятые из работ [302,303], приводятся в таблице 6.7 и по порядку величины коррелируют с величинами ступенек на вольт - амперной зависимости.

Таким образом, показано, что протекание тока в гетероструктуре Si/SiGe/Si определяется термической активацией носителей из КЯ при $T > 160$ К и сочетанием активации и туннелирования носителей с разных уровней квантовой ямы при $T < 130$ К. Факт, что наличие глубоких уровней, присутствующих в структуре в высокой концентрации не проявляется в температурных зависимостях тока, является еще одним аргументом, в пользу того, что глубокие центры могут быть локализованы только в области КЯ. Никакой глубокий уровень не может конкурировать по сечению захвата носителей с квантовой ямой.

6.4. Система энергетических уровней в напряженных SiGe квантовых ямах

Методом Q-DLTS была исследована система уровней в SiGe квантовых ямах структур A1, A2, A3, поверхность которых была пассивирована органическим монослоем. На поверхности структур были созданы Ag барьеры. Q-DLTS спектры измерялись при постоянном смещении $U = 2$ В, когда формируется максимальная область пространственного заряда в приповерхностном слое (достигается минимальное значение емкости, см.рис.6.5а), и величина заполняющего импульса составляла $\Delta U = -1$ В. На рис.6.15 представлены спектры Q-DLTS для структуры A1 в зависимости от температуры измерения и длительности заполняющего импульса. Основной пик, наблюдаемый на спектрах для пассивированных структур – пик А. Для расчета энергий активации уровней, связанных с квантовой ямой используют разные приближения: $\tau_m^{-1} \sim T^{1/2}\exp(-E_a/kT)$ [289,304], $\tau_m^{-1} \sim T\exp(-E_a/kT)$ [293], $\tau_m^{-1} \sim T^2\exp(-E_a/kT)$. [305,306], или $\tau_m^{-1} \sim \exp(-E_a/kT)$ [307]. В данной работе мы использовали приближение $\tau_m^{-1} \sim T^{1/2}\exp(-E_a/kT)$, так как оно позволяло получать энергии активации с минимальной погрешностью. Кривые Аррениуса для данного пика представлены на рис.6.16. Величина деформаций слоя SiGe исследованных структур составляла 0.3 - 0.6%, что соответствует напряжениям 0.5 – 1.1 ГПа.

Нужно отметить, что положение пика на спектрах Q-DLTS позволяет определить характерные времена выброса носителей из квантовой ямы. Так, для структуры A1 при изменении температуры от 200 до 100 К время выброса носителей составило 20 – 100 мс, а для A2 – 7 – 70 мс.

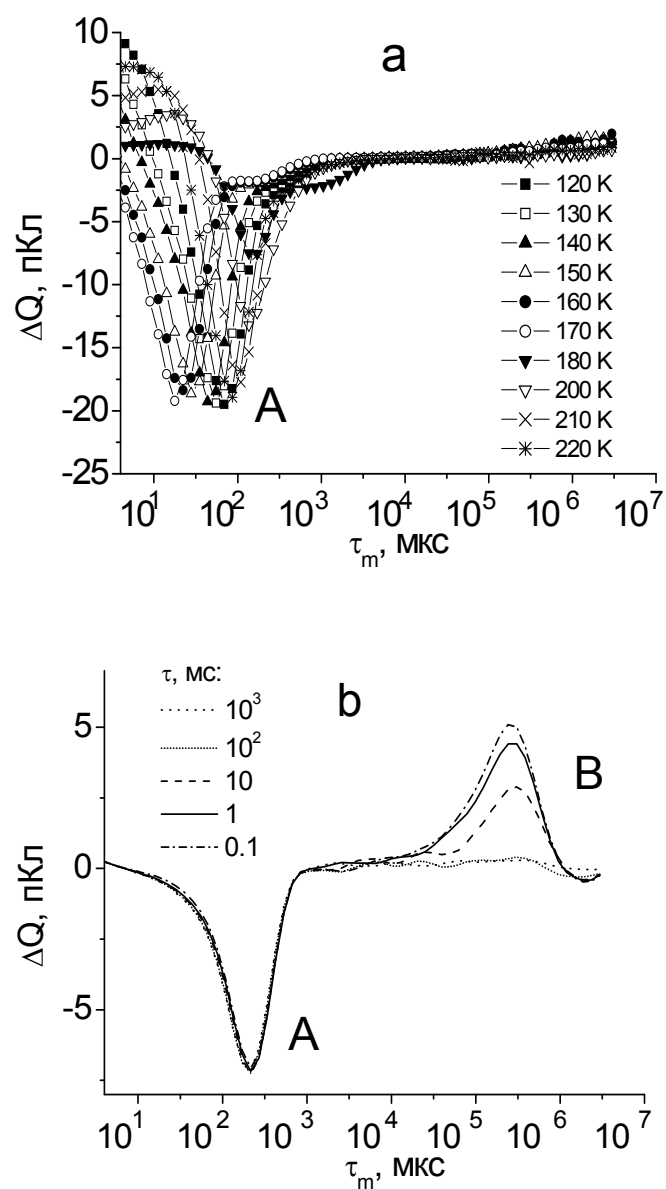


Рис.6.15. Спектры Q-DLTS для структуры A1 в зависимости от температуры измерения (а) и длительности заполняющего импульса τ (б).

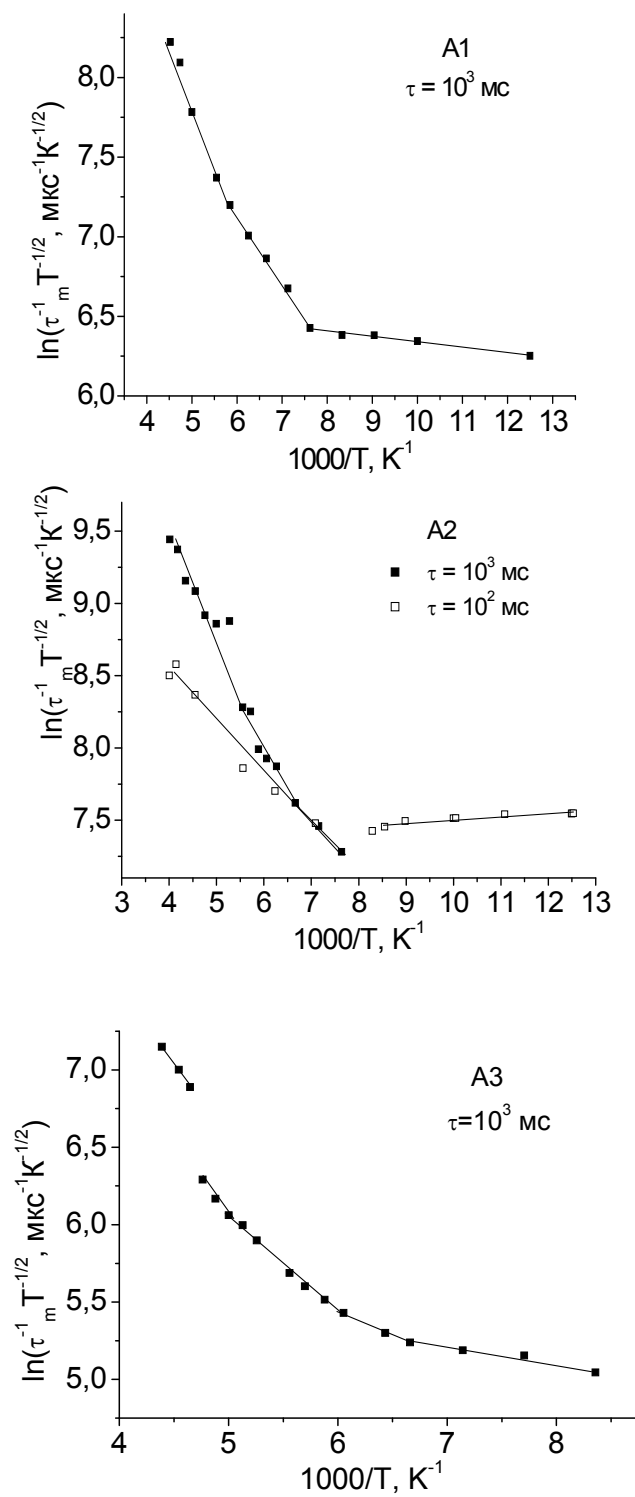


Рис.6.16. Кривые Аррениуса для структур A1, A2, A3. В качестве параметра на рисунках приведена длительность заполняющего импульса.

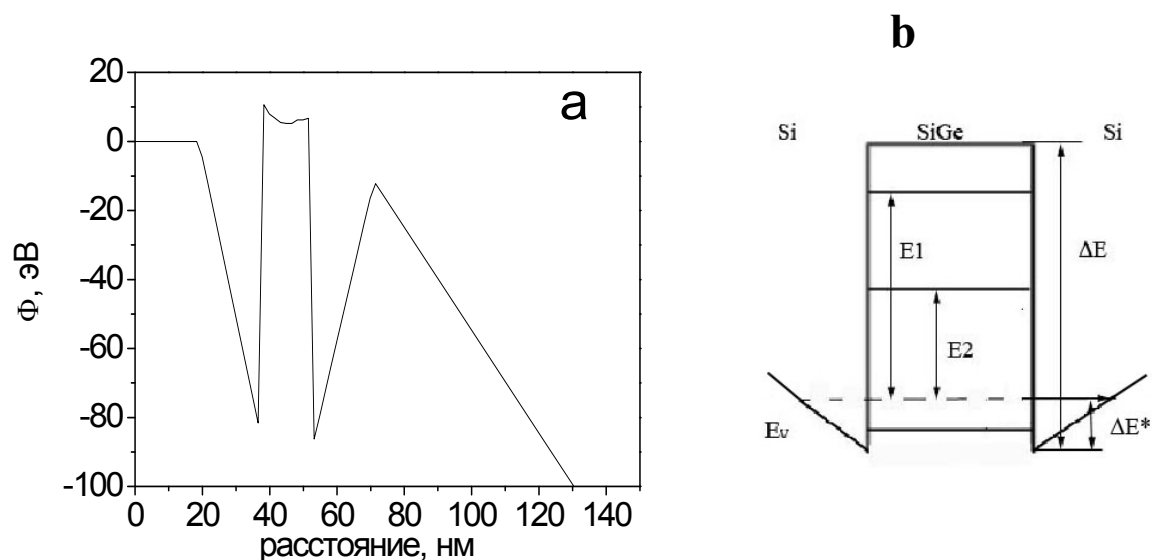


Рис.6.17. Расчетная зонная диаграмма SiGe ямы для пассивированной структуры A2 (a) и схематичное изображение уровней в яме и обозначений, используемых в таблице 6.6. E1, E2 соответствуют разным значениям E_a^{ex} .

Таблица 6.6. Параметры квантовой ямы. ΔE – разрыв зон, полученный с учетом напряжений в слое. E_{th} и E_{th}^* – теоретические уровни в яме, отсчитанные от дна и верхнего края ямы, соответственно. E_a^{ex} – экспериментально определенные энергии активации носителей при выбросе с уровней. ΔT – интервалы температур, соответствующие различным энергиям активации. $\Delta E^* = E_{th}^* - E_a^{ex}$. ε и σ – величина деформаций и механических напряжений, соответственно.

образец, состав, ΔE , мэВ	E_{th} , мэВ	E_{th}^* , мэВ	E_a^{ex} , мэВ	ΔT , К	ΔE^* , мэВ
A1, 7% Ge $\Delta E = 66$ $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -2.9 \times 10^{-3}$ $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0.5$ ГПа	37	29	3	$80 < T < 130$	26
	24	42	36	$130 < T < 180$	13-6
	17	49			
	4	62	61	$180 < T < 250$	1
A2, 10% Ge $\Delta E = 92$ $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -4.1 \times 10^{-3}$ $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0.7$ ГПа	41	51	0	$80 < T < 120$	51
	30	62	30	$120 < T < 140$	32
	18	74	41	$140 < T < 250$	33
	5	87	54	$170 < T < 250$	33
A3, 15% Ge $\Delta E = 136$ $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = -6.2 \times 10^{-3}$ $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 1.1$ ГПа	77	59	11	$100 < T < 140$	48-45
	55	81	28	$140 < T < 165$	53
	44	92	57	$165 < T < 200$	40-35
	39	97			
	20	116	83	$200 < T < 220$	33

	5	131	93	$220 < T < 250$	38
--	---	-----	----	-----------------	----

Видно, что в разных диапазонах температур наклон на зависимости Аррениуса меняется и для одного и того же пика вместо одной энергии активации E_a мы получаем набор энергий, представленных в таблице 6.6. Нужно отметить, что естественно из-за относительно узких интервалов температур, при которых наблюдаются конкретные значения энергий активации, точность определения этих энергий уменьшается.

Энергия активации и другие параметры пика В совпала с параметрами пика H1, обнаруженного в непассивированных структурах и предположительно связанного с дефектами на гетерогранице Si/SiGe.

В таблице 6.6. представлены также расчетные значения уровней в квантовой яме с учетом величин деформаций в SiGe слое [308]. Величины деформаций ε и механических напряжений σ слоев также представлены в таблице 6.6. Сравнение экспериментально полученных значений энергии активации и рассчитанных положений уровней в квантовой яме показало следующее. (1) Увеличение содержания германия в слое приводит к увеличению глубины ямы и количества уровней в ней из-за снятия вырождения, что коррелирует с увеличением экспериментально наблюдаемых наклонов на зависимости Аррениуса. (2) Сравнение показывает, что конкретные экспериментально полученные значения меньше расчетных величин на величину ΔE^* , которая уменьшается с ростом температуры. На рис.6.17 представлена рассчитанная зонная диаграмма для пассивированной структуры A2, которая демонстрирует относительно узкие треугольные барьеры, через которые происходит термостимулированное туннелирование носителей.

Таким образом, получено, что после пассивации поверхности Si/SiGe/Si структур из Q-DLTS измерений удастся определить систему энергетических уровней в квантовой яме. Установлено, что основную роль в эмиссии носителей из квантовых ям играет термостимулированное туннелирование. Определены характерные времена термостимулированной эмиссии в зависимости от температуры, состава ямы.

6.5. Накопление дефектов и преципитация в напряженных слоях SiGe [309,310]

Рассмотрим изменения, происходящие в структурах с SiGe квантовыми ямами при имплантации и последующем отжиге. Германий в кремнии является одной из медленно диффундирующих примесей. Его коэффициент диффузии при отжиге в инертной атмосфере описывается выражением $D = 1.6 \times 10^8 \exp(-5.87/kT) \text{ см}^2/\text{с}$ [311]. Коэффициент диффузии германия в напряженных слоях SiGe несколько выше благодаря уменьшению энергии активации диффузии до 4.7-5.3 эВ [312]. Коэффициент диффузии Ge при температуре

отжига 800°C составляет 4.5×10^{-20} см²/с, что соответствует диффузионной длине при 30 минутном отжиге около 0.1 нм. В напряженных структурах коэффициент диффузии может возрасти до 10^{-18} см²/с, а диффузионная длина до 0.43 нм, т.е. такой отжиг не должен приводить к реальному перераспределению германия в SiGe слоях. Но германий в кремнии диффундирует по вакансиям, и значительное изменение равновесной концентрации вакансий может изменить ситуацию. Концентрацию собственных дефектов в гетероструктурах Si/SiGe/Si можно изменить, например, имплантацией ионов высоких энергий. Известно, что радиационно - ускоренная диффузия наблюдается обычно при температурах отжига 700 – 900°C. Поэтому в качестве режима отжига имплантированных образцов и был выбран отжиг при 800°C в течение 30 мин.

Исходная структура представляла собой десять псевдоморфных SiGe слоев толщиной 10 нм, разделенных 50 нм слоями кремния, полученных при температуре 500°C путем химического осаждения при низком давлении (LP-CVD) на подложке кремния с ориентацией (100), выращенном методом Чохральского. Кроме того, в SiGe слое структур варьировалось содержание углерода (таблица 6.7), что позволяло менять напряжение SiGe слоя. Режимы облучения структур ионами высоких энергий представлены в таблице 6.8. Затем исходные и имплантированные структуры отжигались при температуре 800°C в атмосфере азота в течение 30 мин.

На рис.6.18 представлена схема структуры и поперечный срез, полученный методом электронной микроскопии, для структуры SiGe1 с максимальными напряжениями в SiGe слоях. Следует обратить внимание, что в исходных структурах практически отсутствуют какие-либо структурные дефекты. Отжиг структур при температуре 800°C в течение 30 минут не приводил к введению дислокаций во всех исследованных структурах.

На рис.6.19 приведены изображения сечения структур SiGe1 и SiGe4, облученных ионами Хе дозой 10^{12} см⁻², полученные с помощью просвечивающей микроскопии, а также изображения поверхности этих структур после селективного травления, полученные с помощью сканирующей микроскопии. Согласно данным [313], такое травление удаляет кремний, и резко замедляет скорость травления при содержании германия более 20%. Неоформленные бугорки травления, наблюдаемые после селективного травления в структуре SiGe1, скорее всего, связаны просто с флуктуациями концентрации германия в SiGe слое. Это подтверждается и отсутствием дефектов по данным ТЕМ. В случае структур с более низкими напряжениями в SiGe слое (SiGe3 и SiGe4) оба вида микроскопии говорят, что в SiGe слоях формируются два типа структурных дефектов, плотность которых возрастает с увеличением дозы имплантации.

Таблица 6.7. Параметры SiGe/Si структур. d – толщина SiGe слоя, x – содержание германия, D – период структуры, C – содержание углерода в SiGe слое. Параметры приведены по условиям роста структур. ε – среднее напряжение в структуре, определенное методом дифракции рентгеновских лучей [314].

Образец	d , нм	x , %	D , нм	C , %	ε , %
SiGe1	10.5	19.4	62.2	-	0.22
SiGe2	10.4	(19.4)	61.9	0.13	0.21
SiGe3	9.9	(19.4)	61.1	0.24	0.18
SiGe4	9.4	(19.4)	61.1	0.63	0.13

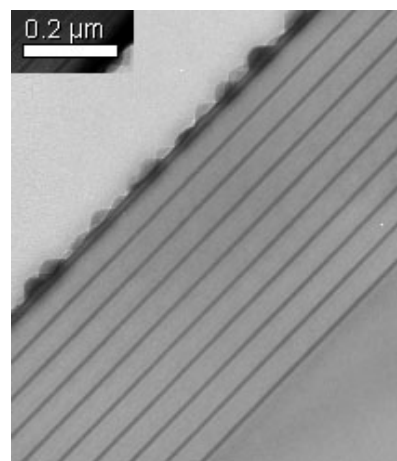
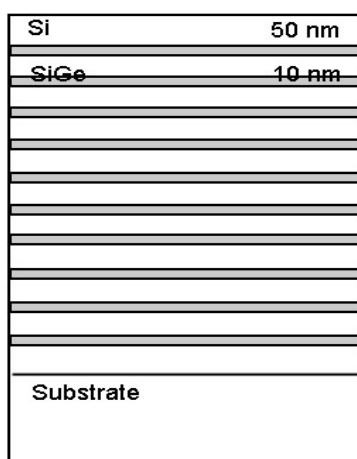


Рис.6.18. Схема структуры и поперечный срез структуры, полученный методом электронной микроскопии, для структуры SiGe1 с максимальными напряжениями в SiGe слоях.

Таблица 6.8. Параметры имплантации ионов высоких энергий. E – энергия иона, R_p – проективный пробег иона, dE_e/dx и N_v – электронные потери ионов и количество созданных вакансий в области ~ 1 мкм вблизи поверхности в расчете на один падающий ион.

Ион	E , МэВ (МэВ/а.е.м.)	R_p , мкм	ΔR_p , мкм	dE_e/dx , кэВ/нм	N_v , нм ⁻¹
Kr	90 (1.1)	16.0	0.68	9	0.4
Xe	130 (1.0)	17,1	0.70	12	0.7
Xe	372 (2.8)	33.8	0.83	16	0.6
Bi	710 (3.4)	44.2	0.95	23	0.8

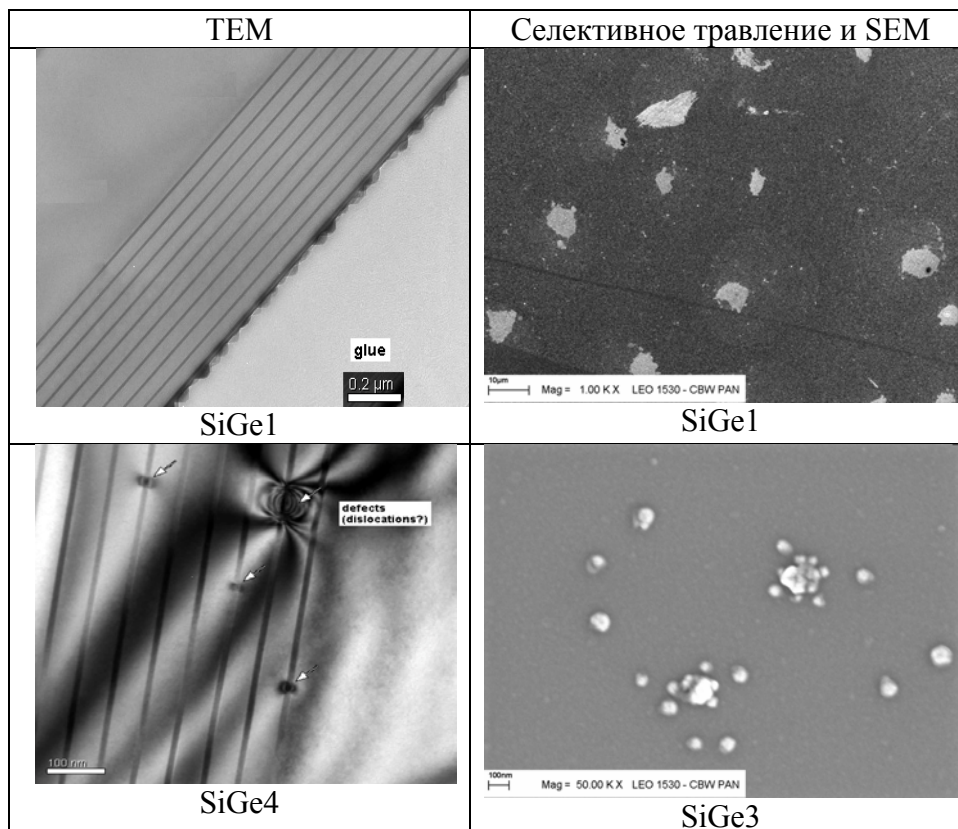


Рис.6.19. Изображения сечения структур SiGe1, SiGe3 и SiGe4, облученных ионами Хе дозой 10^{12} см^{-2} , полученные с помощью просвечивающей микроскопии ТЕМ, а также изображения поверхности этих структур после селективного травления, полученные с помощью сканирующей микроскопии SEM. Селективное травление проводилось в 30% растворе КОН при комнатной температуре.

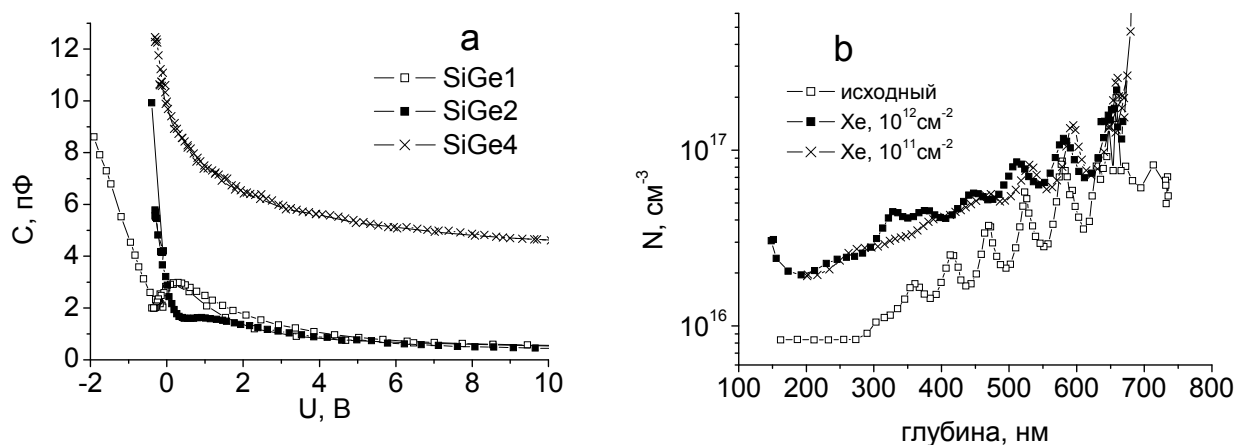


Рис.6.20 (а) C-V характеристики для разных исходных структур. (б) Распределение носителей по глубине образца SiGe4 до и после имплантации Хе с энергией 130 МэВ двумя разными дозами 10^{11} и 10^{12} см^{-2} и отжига 800°C , 30 мин. Измерения проводились с помощью ртутного зонда площадью $3 \times 10^{-4} \text{ см}^2$.

Более мелкие структурные дефекты в слоях SiGe являются, скорее всего, преципитатами. Причем, данные образования распределены вдоль поверхности неоднородно – наблюдаются их скопления. Оценка плотности преципитатов дает величину $10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для дозы 10^{12} см^{-2} . Природа более крупных образований непонятна.

C-V измерения показали, что из исследованных структур первые три имеют относительно низкую концентрацию дырок в кремнии - $2.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$, тогда как, в структуре SiGe4 она составляет $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, на C-V характеристиках напряженных структур (рис.6.20) наблюдались особенности (небольшие пики), связанные с зарядкой центров в структуре. На рис.6.20b. приведено распределение дырок по глубине в исходном кристалле и после имплантации и отжига. В исходной структуре видны пики, связанные с заполнением SiGe ям носителями. После имплантации и отжига пики исчезают особенно в приповерхностной области, при этом концентрация носителей возрастает. Особенно это заметно для дозы имплантации 10^{11} см^{-2} . Если бы имплантация после отжига при 800°C приводила к формированию электрически активных дефектов, которые, как правило, вводят центры с глубокими уровнями, то концентрация носителей должна была бы уменьшаться за счет компенсации этими центрами.

Как было показано в главе 1, в приповерхностной области кристаллов, имплантированных ионами высокой энергии, после термообработки 800°C электрически активные центры с глубокими уровнями не формируются. Вид C-V характеристик и рост концентрации носителей означает отсутствие заряда на поверхности, который мог бы приводить к обеднению некоторого слоя и, соответственно, к опустошению ям. Исчезновение пиков носителей может быть связано с тем, что слои SiGe перестают собирать носители, например из-за заметной диффузии германия из слоев или его кластеризации. Первый вариант противоречит данным SIMS – расширение профилей германия не наблюдается. Формирование кластеров в слоях SiGe (скорее всего, преципитатов Ge) как раз для образца SiGe4 наблюдается по данным микроскопии.

Увеличение энергии и массы имплантированных ионов (372 МэВ Xe, 710 МэВ Bi) привело к тому, что образование структурных дефектов в слоях SiGe уже не наблюдалось. Если сравнить концентрации дефектов N_v , которые вводятся в приповерхностных слоях с ямами (Таблица 6.8) при облучении разными ионами, то количество вакансий варьировалось незначительно, а электронные потери заметно возрастали. Рост электронных потерь, как правило, приводит к существенному уменьшению концентрации вводимых вакансий и подавлению процессов, приводящих к формированию дефектов в слоях SiGe.

Проведены исследования напряжений и толщин слоев SiGe до и после имплантации ионов Kг дозами $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Структуры содержали 1 и 3 слоя SiGe толщиной 14 и 20 нм,

соответственно. Содержание германия в структурах варьировалось от 10 до 30% (B1 – B3). Измерения проводились методом высокоразрешающей дифракции рентгеновских лучей. Из кривых качания $2\Theta/\omega$ (рис.6.21a) с использованием программного обеспечения Philips Eritaxu 4.0 извлекалась информация о величине напряжения в каждом слое, его толщине и содержании в нем германия. Оказалось, что отжиг имплантированных образцов приводил к меньшим толщинам SiGe слоев, чем отжиг без имплантации, и, соответственно, более высокому содержанию в них германия. В результате напряжения в структурах, подвергнутых имплантации и отжигу, были выше, чем напряжения в просто отожженных структурах. На рис.6.21b приведена эта разница напряжений в зависимости от содержания германия в слоях. Причем данный эффект наблюдался только в структурах с содержанием германия более 20%, т.е. когда напряжения в слоях SiGe относительно высокие, и возрастал с ростом содержания германия (напряжения). Причина формирования более тонких и напряженных слоев, скорее всего, связана с формированием в них преципитатов.

Полученные результаты демонстрируют формирование примесных преципитатов в образцах, подвергнутых имплантации и последующему отжигу. Рассмотрим, какие примеси и/или дефекты могут участвовать в формировании преципитатов. В слоях SiGe основной примесью является германий (содержание германия 0.2 соответствует объемной концентрации 10^{22} см^{-3}), за ним следует углерод с максимальной концентрацией $3.1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ для образца SiGe4. Концентрация кислорода в слоях, созданных методом CVD, обычно бывает достаточно высокая и составляет $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Концентрации легирующих примесей в данных образцах не высоки (максимальное значение концентрации бора составляет $6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Более вероятно, что обнаруженные преципитаты связаны с основной примесью в SiGe слоях – собственно с германием. Углерод также, возможно, участвует в формировании преципитатов.

Исследование образцов имплантированных ионами высоких энергий с помощью электронной микроскопии [315,316] показало, что вакансии, введенные имплантацией накапливаются в напряженных SiGe слоях. Присутствие вакансий не только стимулирует перемещение германия, но и может выступать в качестве мест зарождения преципитатов. Существующие представления позволяют оценить концентрацию введенных вакансий (и междоузельных атомов), основываясь на потерях иона, связанных с неупругими соударениями, но не позволяют учесть вклад электронных потерь в концентрацию введенных дефектов, взаимодействие разных типов дефектов между собой и рассчитать результирующую концентрацию вакансий.

В работах [317,318] проведено моделирование распределения избыточных вакансий введенных в структуры, содержащие напряженный слой SiGe при термообработке и

показано, что происходит перераспределение вакансий в результате их диффузии и аккумуляция вакансий в напряженном SiGe слое. Это означает, что в напряженных SiGe слоях (1) вряд ли возможно обнаружить стимулированное вакансиями перераспределение примесей, сохранившее особенности исходного латерально - неоднородного распределения вакансий в имплантированных слоях и (2) эффективность участия вакансий в перераспределении примесей будет существенно более низкой благодаря участию вакансий в снижении напряжений SiGe слоя. В структурах с более низкими напряжениями роль латерально - неоднородного распределения вакансий после имплантации может сказаться на формировании преципитатов. Так, неоднородное распределение преципитатов в структурах с относительно низкими напряжениями (рис.6.19, структура SiGe3) может быть проявлением латерально - неоднородного распределения вакансий, введенных имплантацией ионов высоких энергий.

В целом получено, что наличие напряжений в слоях SiGe, приводит к аккумуляции вакансий, введенных имплантацией, в напряженном слое. В зависимости от количества накопленных вакансий, они могут привести к заметным перераспределениям германия или других примесей в слое вплоть до образования преципитатов. Рост напряжения в SiGe слоях делает их более стабильными по отношению к формированию преципитатов, т.е. требует для этого большего пересыщения по вакансиям. Преимущественное введение дефектов вдоль трека ионов высоких энергий не сохраняется при термообработках в случае наличия напряженных слоев.

6.6. Формирование преципитатов в Si/SiGe/Si структурах, отожженных при высоком давлении

В главе 1 было экспериментально показано, что проведение термообработок кремния при высоком гидростатическом давлении (~1 ГПа) приводит к значительному увеличению концентрации вакансий и уменьшению равновесной концентрации междоузельных атомов. Это означает, что в случае отжига под давлением аналогично имплантации может наблюдаться формирование преципитатов в SiGe слоях. Отжиг проводился при 800°C в течение 5 ч в атмосфере повышенного давления аргона.

Полученные результаты могут быть просуммированы следующим образом. Селективное травление в сочетании с оптической микроскопией показало, что отжики при давлении менее 0.6 ГПа не приводили к введению преципитатов в слоях SiGe. Тогда как отжики при более высоких давлениях сопровождались формированием преципитатов, локализованных именно в слоях SiGe.

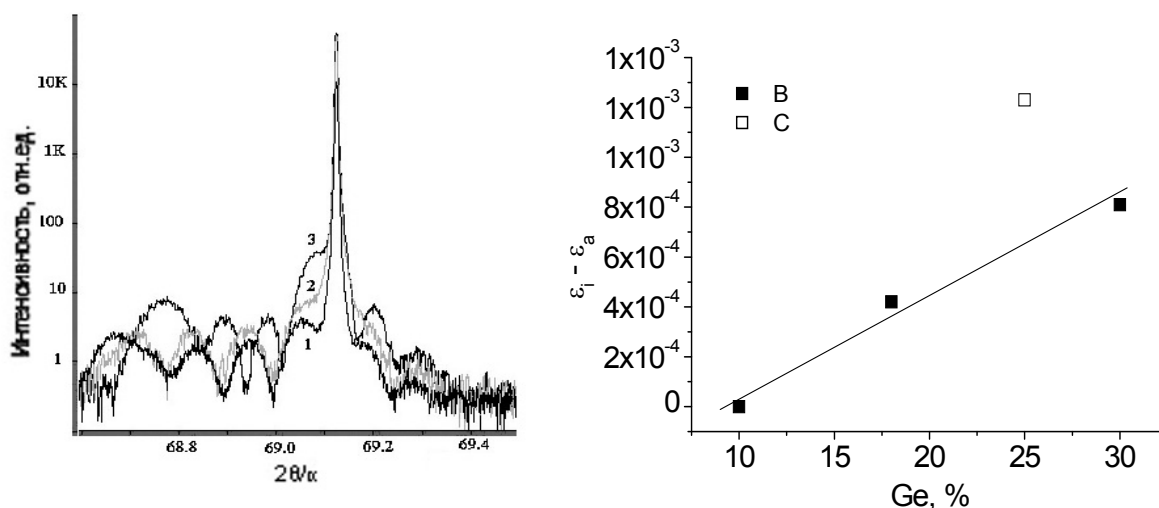


Рис.6.21. (а) Кривые дифракционного (004) отражения, снятые в режиме $2\theta/\omega$ -сканирования для исходной структуры В3 (1), только отожженной (3) и имплантированной (90 МэВ Kr , 10^{12} см^{-2}) и отожженной (2). (б) Разница между величиной напряжения $\epsilon_{\perp}$ в SiGe слоях структур В1-В3 и С1, подвергнутых имплантации и отжигу и только отжигу в зависимости от содержания германия в слоях.

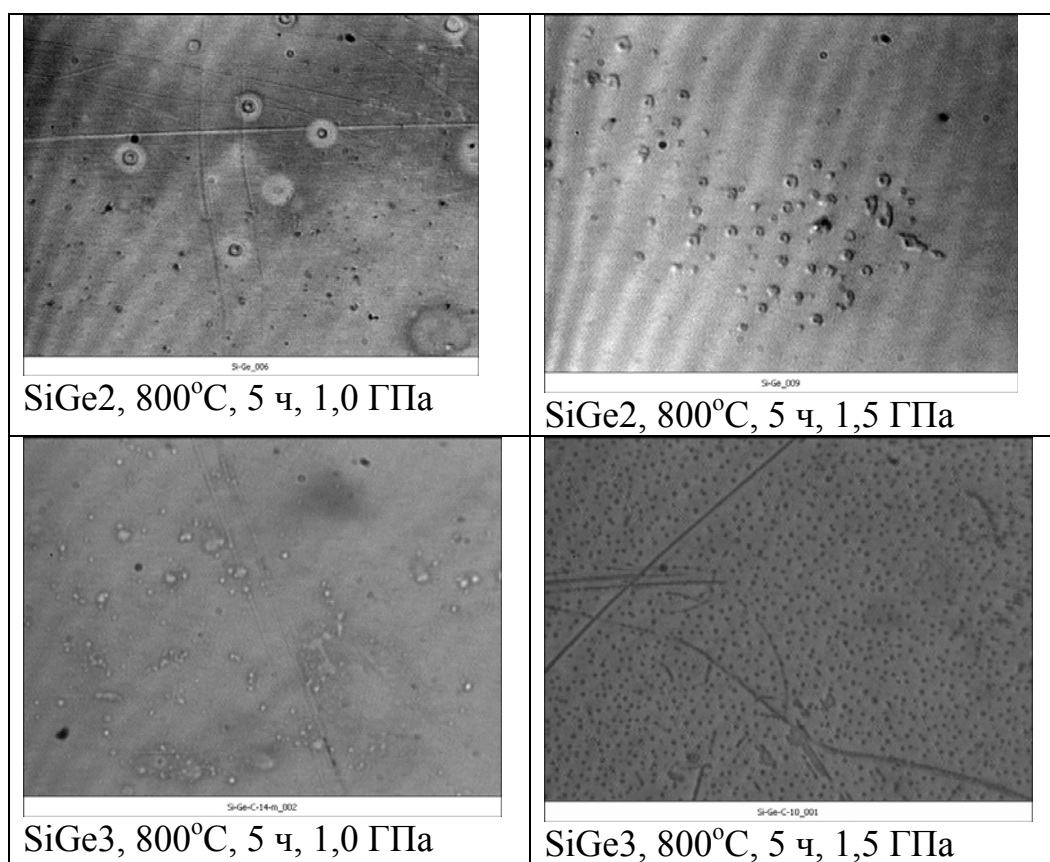


Рис.6.22 Изображения поверхностей двух типов образцов SiGe2 и SiGe3, отожженных при давлениях 1.0 и 1.5 ГПа, подвергнутых селективному травлению.

Плотность преципитатов увеличивалась с ростом давления, а их размеры уменьшились. На рис.6.22 представлены изображения поверхности двух типов образцов SiGe₂ и SiGe₄, отожженных при давлениях 1.0 и 1.4 ГПа. В образце SiGe₁ формирование преципитатов обнаружено не было. Данные SIMS показали, что отжиги под давлением не приводили к уширению распределения германия в SiGe слоях.

Таким образом, показано, что отжиг под давлением приводит к эффектам, аналогичным случаю имплантации ионов высоких энергий в сочетании с последующим отжигом, то есть приводит к формированию преципитатов в напряженных слоях SiGe. Аналогичность воздействий имплантации (в области, где преобладают вакансионные дефекты) и использования давления при отжиге, обнаруженная в напряженных гетероструктурах Si/SiGe/Si, уже обсуждалась в главе 1 для объемного кремния. Отличительной особенностью эффектов, наблюдаемых в гетероструктурах, является перераспределение вакансионных дефектов в соответствии с величинами напряжений в слоях гетероструктуры и, как следствие, накопление высокой концентрации вакансий в тонких нанометровых слоях, способное привести к заметному перераспределению германия (и возможно других примесей) в SiGe слое.

6.7. Выводы к главе 6

1. Обнаружено, что на поверхности напряженных гетероструктур Si/SiGe/Si, покрытых естественным слоем окисла, присутствует большой положительный заряд (до 10^{13} см^{-2}), который связан с сегрегацией германия на поверхность при росте структур. Величина заряда возрастает с ростом содержания германия в SiGe слоях. Пассивация поверхности монослоем 1- октадецена позволяет уменьшить этот заряд до величин $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-2}$, и увеличить проводимость приповерхностных слоев и заполнение квантовой ямы носителями заряда.

2. Второй фактор, определяющий заполнение квантовых ям свободными носителями - это заряд на дефектах на гетерогранице, наличие которых было показано в структурах с толщиной SiGe слоя меньше критического для введения дислокаций. В результате концентрация носителей в яме может значительно меняться под действием приложенного к структуре напряжения. Времена перезарядки дефектов, и, соответственно, характерные времена релаксации проводимости и емкости могут достигать ~ 30 минут для $x = 0.25$, что соответствует сечениям захвата $\sim 10^{-19} \text{ см}^2$. Получено, что времена релаксации уменьшаются, а сечение захвата на интерфейсные состояния возрастает с уменьшением содержания германия.

3. Обнаружено, что энергия основного глубокого уровня, который связывается с состояниями на гетерогранице, возрастает в интервале 0.17 – 0.25 э.В с увеличением содержания германия в слое SiGe от 0.07 до 0.15. Сечение захвата носителей на уровень также возрастает с увеличением содержания германия. Плотность центров, наблюдаемых методом DLTS, составляет $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Предполагается, что состояния на гетерогранице связаны с дефектами, локализованными в плоскости гетерограницы.

4. Установлено, что протекание тока через гетероструктуры Si/SiGe с квантовыми ямами определяется только параметрами ямы и не зависит от наличия глубоких уровней. Температурные зависимости тока позволяют определять глубину квантовой ямы с поправкой на некоторую величину, связанную с туннелированием носителей через узкий треугольный барьер.

5. Определена система энергетических уровней, связанных с квантовой ямой для пассивированных гетероструктур Si/SiGe/Si. Увеличение содержания германия в слое приводит к увеличению глубины ямы и количества уровней в ней из-за снятия вырождения, что коррелирует с увеличением количества расчетных уровней и экспериментально наблюдаемых энергий активации. Установлено, что основную роль в эмиссии носителей из квантовых ям играет термостимулированное туннелирование. Определены характерные времена термостимулированной эмиссии в зависимости от температуры, состава ямы.

6. Показано, что наличие напряжений в слоях SiGe, приводит к аккумуляции вакансий, введенных имплантацией или отжигом под давлением, в напряженном SiGe слое. В зависимости от количества накопленных вакансий, они могут привести к заметным перераспределениям германия или других примесей в слое и формированию преципитатов. Показано, что рост напряжения в SiGe слоях делает их более стабильными по отношению к формированию преципитатов, т.е. требует для этого больших концентраций вакансий.

Глава 7. Вертикально упорядоченные массивы квантовых точек кремния в матрице SiO₂: метод создания, структурные, электрические, оптические свойства

Массивы полупроводниковых нанокристаллов (nc-Si) в диэлектрической матрице привлекают к себе высокое внимание благодаря таким возможным приложениям, как создание светоизлучающих систем на основе кремния, элементов памяти и низкоразмерных приборных структур работающих при высоких температурах [11-14]. Предлагается новый подход, позволяющий создавать пространственно упорядоченные массивы нанокристаллов с использованием облучения ионами высокой энергии.

Среди различных направлений создания наноразмерных структур (развитие нанолитографии, молекулярной наноэлектроники, самоорганизующихся наноструктур и др.) идея использования не перекрывающихся треков тяжелых ионов высоких энергий ($E \geq 1$ МэВ/аеи) в последнее время становится все более и более привлекательной. Одним из перспективных методов применения треков является вытравливание каналов вдоль ионных траекторий в диэлектрических материалах и заполнение их проводящими, полупроводниковыми или магнитными материалами для различных приложений микроэлектроники или спинтроники [319,320]. Пучки быстрых тяжелых ионов могут также эффективно использоваться не только для создания, но и для модификации наноразмерных структур, в частности металлических нанокластеров [321,322]. В последнее время стали появляться работы, в которых исследуется влияние облучения ионами высоких энергий на образование кремниевых наночастиц в диэлектрической матрице [323,324,325]. Было обнаружено, что вследствие высокой плотности ионизации могут формироваться нановыделения кремния в слоях SiO_x без проведения какой-либо послерадиационной термической обработки. При обсуждении причин появления нановыделений кремния, изменения морфологии и распределения металлических нановключений рассматриваются два основных фактора – это кратковременное повышение температуры и анизотропные деформации возникающие в облученном кристалле, причем, именно анизотропные деформации считаются основными [326,327,328]. В данной главе представлены результаты исследований изменения оптических, электрических и структурных свойств слоев SiO_x, подвергнутых облучению высокоэнергетическими ионами криптона, ксенона, висмута, и связанных с модификацией концентрации, размеров и распределения нанокристаллов кремния в матрице SiO_x.

7.1. Сравнение оптических, электрических и структурных свойств массивов кремниевых нанокристаллов в SiO_2 в зависимости от состава слоев

Наиболее известными и активно развиваемыми методами получения нанокристаллов в слое SiO_2 являются методы ионной имплантации кремния или германия [329], плазменного осаждения [330] или со-распыления диоксида кремния и кремния [331]. Проведение высокотемпературной термообработки слоев, созданных всеми этими методами, приводит к формированию нанокристаллов кремния в слое SiO_x и появлению фотолюминесценции. В данном разделе представлены результаты [332,333,334] исследования электронного транспорта и накопления заряда в слое SiO_2 с нанокристаллами в сравнении с фотолюминесценцией данных слоев и в зависимости от исходной концентрации избыточного кремния в окисле.

Рассматриваются слои оксида с латеральным градиентом избыточного кремния в интервале от 4 до 94 объемных процентов, созданные совместным распылением в аргоновой плазме двух источников SiO_2 и Si, находящихся на расстоянии примерно 100 мм друг от друга (рис.7.1.). В качестве подложки были использованы пластины кремния с ориентацией (100) n-типа проводимости с исходной концентрацией электронов $2.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Длина образцов составляла 10-14 см. Высокотемпературный отжиг в атмосфере азота (1150°C , 40 мин) приводил к формированию нанокристаллов кремния (nc-Si) с приблизительно одинаковым размером нанокластеров (3-5 нм в зависимости от конкретных режимов напыления), концентрация которых изменялась вдоль образца в широких пределах (4-5 порядков). Толщины исследуемых слоев составляли 400 – 1000 нм. Для оценки содержания избыточного кремния x в SiO_x было проведено раздельное напыление SiO_2 на кремниевую подложку и Si на кварцевую подложку. Затем с помощью эллипсометрии были измерены толщины этих слоев вдоль образца и рассчитано объемное содержание избыточного кремния в SiO_2 .

Для возбуждения фотолюминесценции использовался импульсный азотный лазер с длиной волны 337 нм, частотой импульсов 100 Гц и средней мощностью 3 мВт. Для измерения фотолюминесценции использовался двойной спектрометр СДЛ-1. Спектральное разрешение в условиях эксперимента составляло 10 А, шаг сканирования был 20 А. Время накопления сигнала составляло 4 с. Все спектры были нормированы на спектральную чувствительность прибора. Для тестирования структур использовались вольт – амперные характеристики, высокочастотные вольт – фарадные (C-V) характеристики и их температурные зависимости. C-V характеристики измерялись с использованием ртутного зонда площадью $3.2 \times 10^{-4} \text{ см}^2$. Для измерений вольт – амперных (I-V) характеристик на

поверхность SiO_x напылялись Al контакты площадью $2.5 \times 10^{-3} \text{ см}^2$. Знак напряжения, указанный на рисунках, соответствует напряжению на Al контактах. Структура образцов анализировалась по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры регистрировались при комнатной температуре при возбуждении КРС Ar^+ лазером ($\lambda = 514.5 \text{ нм}$). Использовалась геометрия квазиобратного рассеяния, вектор поляризации падающего излучения был направлен вдоль кристаллографического направления структур (001), рассеянный свет регистрировался в том же направлении. Выбор такой геометрии обусловлен тем, что она является запрещенной для рассеяния на LO (продольных оптических) фононах от подложки кремния.

Используя стандартные подходы для анализа свойств диэлектрика, из C-V характеристик было рассчитано напряжение плоских зон и напряжение, соответствующее максимальному изгибу зон, с использованием которых был определен заряд в диэлектрическом слое N_{FB} и N_{mg} . Зависимости N_{FB} и N_{mg} от состава слоя представлены на рис.7.2. Как следует из данного рисунка, типичные величины N_{FB} составляют $\sim (2-3) \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а при содержании избыточного кремния 15–30% наблюдается максимум, увеличивающий заряд более чем на порядок. N_{mg} равен величине фиксированного заряда в окисле, а N_{FB} включает в себя фиксированный заряд в окисле и заряд на поверхностных состояниях Q_{ss} на интерфейсе SiO_x с подложкой. В кремнии n-типа заряд Q_{ss} отрицательный и равен примерно $1/3 N_{\text{FB}}$.

Спектры фотолюминесценции для разных точек данного образца представлены на рис.7.3. На спектрах наблюдается пик с максимумом в области $\sim 800 - 830 \text{ нм}$. Зависимость интенсивности этого пика вдоль образца приведена на рис.7.4. Относительно сильная фотолюминесценция наблюдается в узком интервале концентрации избыточного кремния в окисле (10 - 35%), а положение максимума фотолюминесценции совпадает с положением максимума заряда N_{FB} , при 26%.

Удельное сопротивление слоя nc-Si-SiO₂, рассчитанное для напряжения 5 В в приближении, что основная часть напряжения падает на диэлектрике, в зависимости от содержания кремния в окисле (рис. 7.5). Как видно из рисунка, при 34% имеет место резкое уменьшение удельного сопротивления окисла, соответствующего перколяционному переходу, наблюдаемому при составе, соответствующему представлениям теории протекания для трехмерного случая (33%) [335].

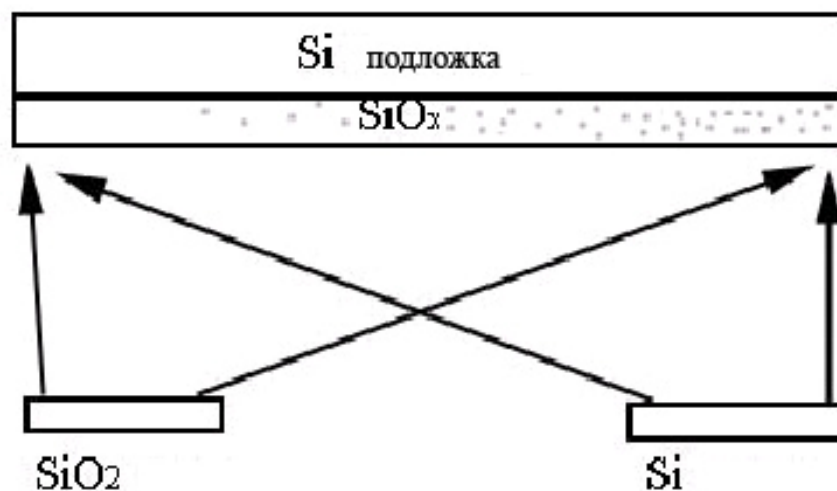


Рис.7.1. Схема напыления на кремниевой подложке слоя оксида с переменным содержанием избыточного кремния .

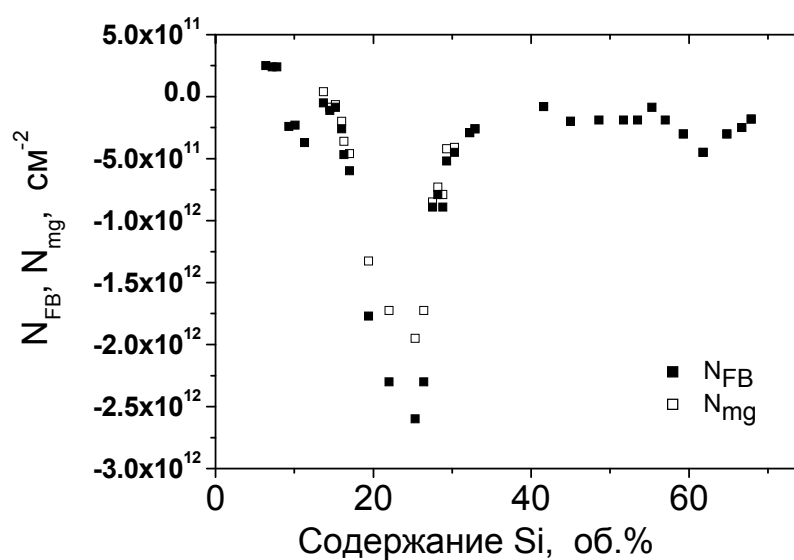


Рис.7.2. Заряд, рассчитанный по напряжению плоских зон и напряжению, соответствующему максимальному изгибу зон, и определенному из C-V характеристик, в зависимости от состава слоя.

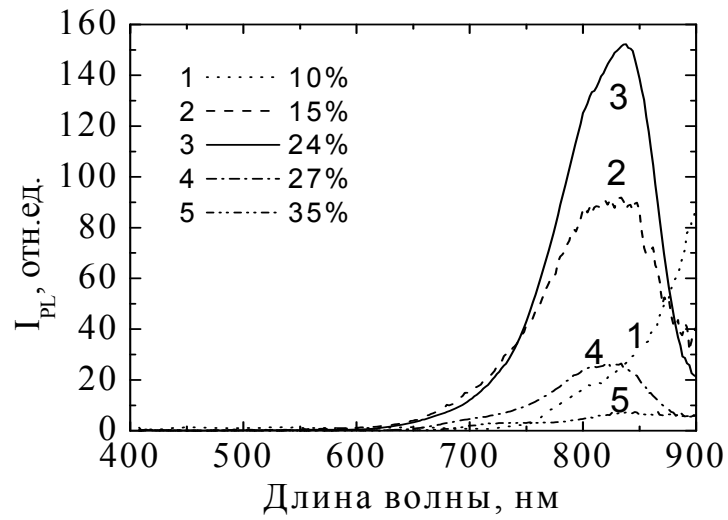


Рис.7.3. Спектры фотолюминесценции, полученные для разных точек вдоль образца. Состав слоя в данных точках приведен на рисунке.

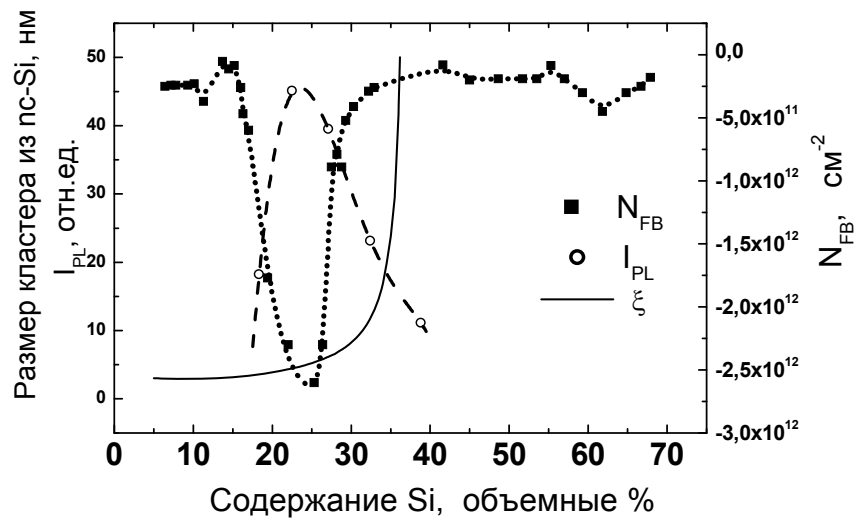


Рис.7.4. Интенсивность фотолюминесценции из слоя SiO_x в зависимости от состава слоя в сравнении с зарядом, рассчитанным по напряжению плоских зон и размером кластера нанокристаллов, рассчитанным по выражению 7.1.

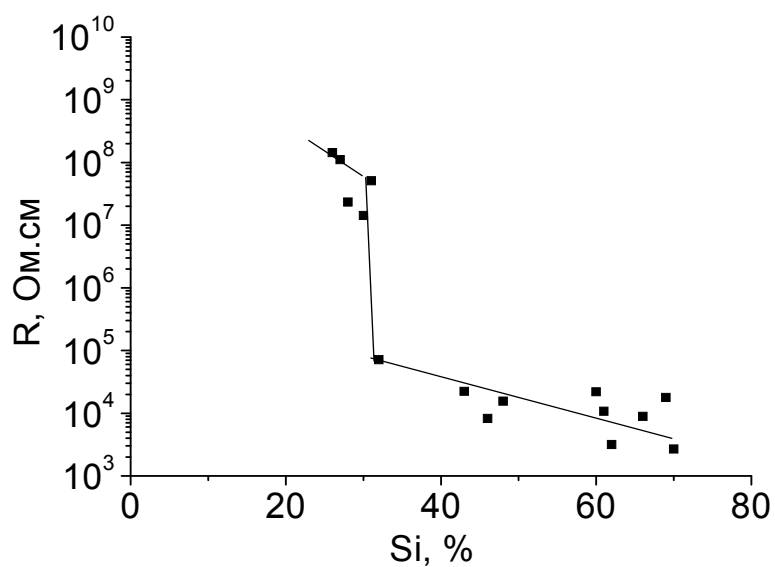


Рис.7.5. Изменение удельного сопротивления слоя nc-Si-SiO₂ в зависимости от состава слоя

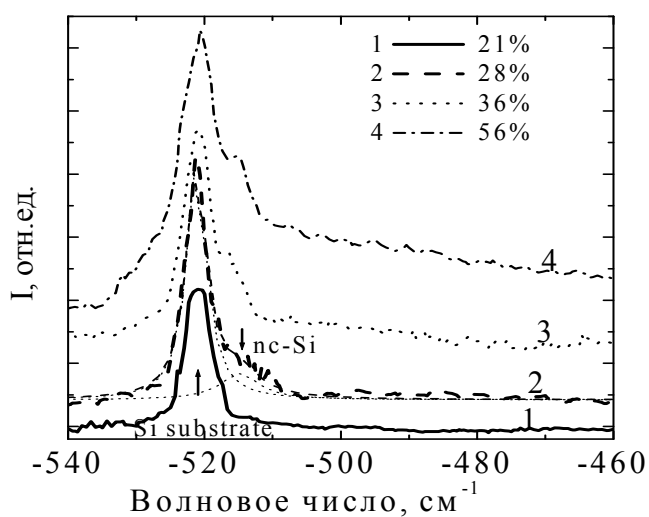


Рис.7.6. Спектры КРС слоев ncSi-SiO₂ с различным содержанием избыточного кремния. Состав приведен на рисунке. На рисунке приведено разложение спектра 2 на пик, связанный с нанокристаллами (515 см⁻¹), и пик от подложки с положением 520 см⁻¹.

На рисунке 7.6 представлены спектры КРС образцов SiO_x с различным содержанием избыточного кремния. В спектре 1 виден пик с положением максимума 520 см^{-1} , связанный с КРС от подложки кремния, который проявляется и в запрещённой геометрии вследствие не идеально-обратной геометрии рассеяния. Следует отметить, что в разрешенной геометрии данный пик примерно на два порядка больше. Сигнал от нанокристаллов не заметен в спектре 1. В спектре 2 на фоне пика от подложки наблюдается пик с положением примерно 515 см^{-1} , который обусловлен КРС от нанокристаллов кремния. На рисунке приведено также разложение спектра 2 на пик, связанный с нанокристаллами (515 см^{-1}) и пик от подложки (520 см^{-1}). Вследствие отсутствия трансляционной симметрии оптические переходы в нанокристаллическом кремнии не ограничены законом сохранения квазиимпульса, поэтому для нанокристаллов спектр КРС в оптической области характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний, и представляет собой пик с положением максимума, зависящим от размеров nc-Si [336]. По нашим оценкам, размеры nc-Si, от которых виден сигнал ФЛ, составляют 3-4 нм. Ширина пика определяется дисперсией nc-Si по размерам, а также временем жизни фононов. С ростом содержания избыточного кремния в спектрах КРС растёт пик от нанокристаллов (спектр 3), а также появляется заметное низкочастотное плечо. Положение пика КРС от включений аморфного кремния составляет 480 см^{-1} [337]. По-видимому, в областях с большим содержанием избыточного кремния, он содержится как в нанокристаллических, так и в аморфных включениях. Отметим также, что при размерах нанокристаллов от 10 нм и выше пик от них в спектрах КРС практически совпадает с пиком от подложки, и, следовательно, эти пики не разрешимы. Видно, что интенсивность сигнала КРС в районе 520 см^{-1} в спектре 4 более чем в 2 раза больше, чем в спектре 1. Так как при увеличении содержания избыточного кремния плёнки SiO_x становятся менее прозрачными и сигнал от подложки должен только уменьшаться, единственным объяснением наблюдаемого роста интенсивности в спектре 4 может быть то, что в данном случае в плёнках присутствуют включения кристаллического кремния с размерами 10 нм и больше.

Видно, что положение пика заряда в слое SiO_x коррелирует с положением максимума фотолюминесценции. Рост концентрации Si в SiO_x сопровождается ростом концентрации nc-Si, формируемых при отжиге. Соответственно возрастает и величина заряда захватываемого на нанокристаллы. Начиная с некоторого состава, возникают кластеры нанокристаллов, приводящие к уходу заряда с nc-Si. Согласно существующим теориям проводимости нанокомпозитных материалов [338] средний размер ξ кластера из nc-Si в зависимости от состава x можно представить как

$$\xi = d[x - x_c]/x_c]^{-\nu}, \quad (7.1)$$

где $v = 0.88$, x_c – положение порога перколяционной проводимости, d – размер индивидуального нанокристалла, при $x \rightarrow 0$, $\xi \approx d$ и по данным микроскопии [339] для наших образцов $d = 3$ нм. Расчетное значение ξ для исследованного образца для сравнения представлено на рис. 7.4. Видно, что уменьшение заряда и интенсивности ФЛ имеет место как раз в области когда появляются кластеры нанокристаллов. Возможность миграции носителей в рамках одного кластера значительно уменьшает перекрытие волновых функций электрона и дырки, созданных при поглощении излучения лазера при ФЛ измерениях. В результате вероятность излучательной рекомбинации возбужденных носителей резко падает. Таким образом, корреляция двух различных процессов (захвата заряда и фотолюминесценции) определяется делокализацией носителей и появлением возможности их миграции в кластерах.

Спектры КРС показывают наличие большого количества нанокристаллов кремния (наряду с включениями аморфного кремния) и при $x > 34\%$, когда фотолюминесценция отсутствует. Неясным остается факт постоянства размеров нанокристаллов кремния, которое следует из положения пиков, связанных с нанокристаллами, на спектрах КРС и отсутствия существенного изменения энергии максимума фотолюминесценции для разных x .

Таким образом, сравнение фотолюминесценции, связанной с нанокристаллами кремния в слое окисла, с электрофизическими свойствами данных слоев в зависимости от содержания избыточного кремния показало, что заряд, определенный по напряжению плоских зон вольт-фарадных характеристик в зависимости от количества избыточного кремния в окисле имеет максимум при том же составе SiO_x , что и максимум фотолюминесценции, что связано с возникновением кластеров nc-Si.

7.2. Зарядовая спектроскопия слоев с нанокристаллами кремния в матрице SiO_2

Зарядовая спектроскопия Q-DLTS не относится к методикам, широко используемым для диагностики нанокристаллов в диэлектрической матрице. Однако это стандартный метод исследования гетерограницы Si/SiO₂ в структурах с диэлектрическими слоями (металл-диэлектрик полупроводник, МДП и кремний-на-изоляторе). Применение данной методики для диагностики МДП структур, содержащих кремниевые нанокристаллы в слое окисла, показало наличие пиков, предположительно связанных с перезарядкой кремниевых нанокристаллов.

В данном разделе приводятся результаты, полученные методом Q-DLTS, для двух

образцов NC-A и NC-B с толщиной слоев nc-Si-SiO₂ 400 нм. Режим последующего высокотемпературного отжига, приводящего к формированию кремниевых нанокристаллов, был одинаков (1150°C, 40 мин). Образцы отличались интервалом времени между напылением слоя и его отжигом. Образец NC-A был отожжен сразу после напыления, а NC-B через несколько месяцев. Следствием этого было разное положение перколяционного перехода в образце (37 % и 53% для NC-A и NC-B , соответственно) и разные значения удельного сопротивления слоя в области перколяционной проводимости (3×10^7 and 2×10^{11} Ом.см для NC-A и NC-B , соответственно). Такие изменения свидетельствуют, что в образце NC-A доля аморфных включений незначительна, а в образце NC-B она существенно выше.

На рис.7.7. представлена C-V характеристика структуры NC-A, на примере которой поясняется выбор режимов Q-DLTS измерения. В случае использования в качестве амплитуды заполняющего импульса напряжений больше 3 В, мы создаем в кремниевой подложке обогащение и возможность захвата электронов на уровне нанокристаллов (верхняя вставка на рис.7.7), расположенных в туннельной близости от границы SiO₂/Si. При уменьшении напряжения до нуля, в подложке возникает обеднение, и создаются условия для выброса электронов с уровней нанокристалла (нижняя вставка на рис.7.7). Поэтому для амплитуды заполняющего импульса использовалось напряжение 6-10 В, а для постоянного смещения- нулевое напряжение.

Обнаружено наличие одного или двух пиков на спектрах Q-DLTS, концентрация которых растет с увеличением концентрации нанокристаллов (рис. 7.8, 7.9а). В температурном интервале 80 – 300 К этот пик дает от двух до трех наклонов на зависимости Аррениуса (рис. 7.10.). Значения энергий активации, определенные из измерений в точках с разным составом слоев nc-Si-SiO₂, представлены в Таблице 7.1. Зависимости плотности ловушек от длительности заполняющего импульса представлены на рис.7.9б. На данных кривых нет насыщения, да и их вид не согласуется с кинетикой захвата носителей на глубокие уровни в кремнии.

Мы предполагаем, что ловушка с несколькими энергиями активации связана с перезарядкой квантово размерных уровней в нанокристаллах. Следующие аргументы можно привести в пользу данного предположения.:

1. Q-DLTS пик не наблюдается в области малых концентраций избыточного кремния, где нанокристаллы практически отсутствуют.

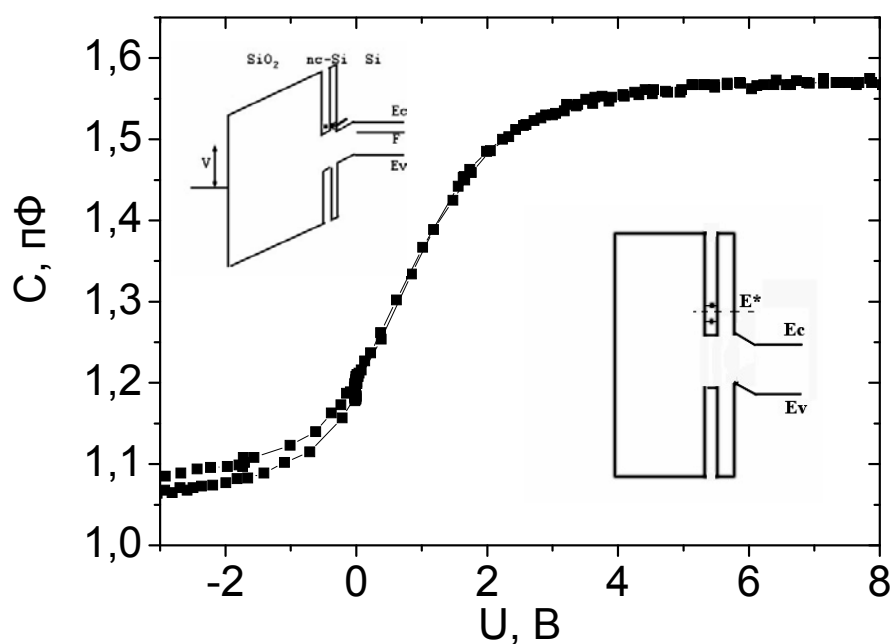


Рис.7.7. C-V характеристика структуры NC-A, на примере которой поясняется выбор режимов Q-DLTS измерения. Верхняя вставка соответствует положительному напряжению более 3 В, нижняя – напряжению менее 1 В.

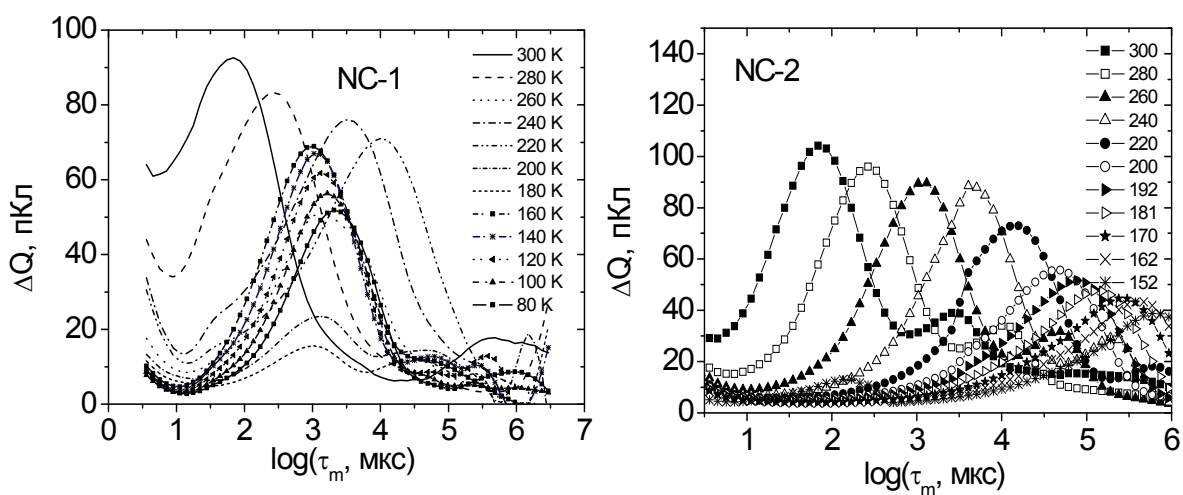


Рис.7.8. Спектры Q-DLTS для образцов NC-A и NC-B, измеренные при разных температурах. Амплитуда заполняющего импульса составляла 6 В, в качестве постоянного смещения использовалось нулевое смещение.

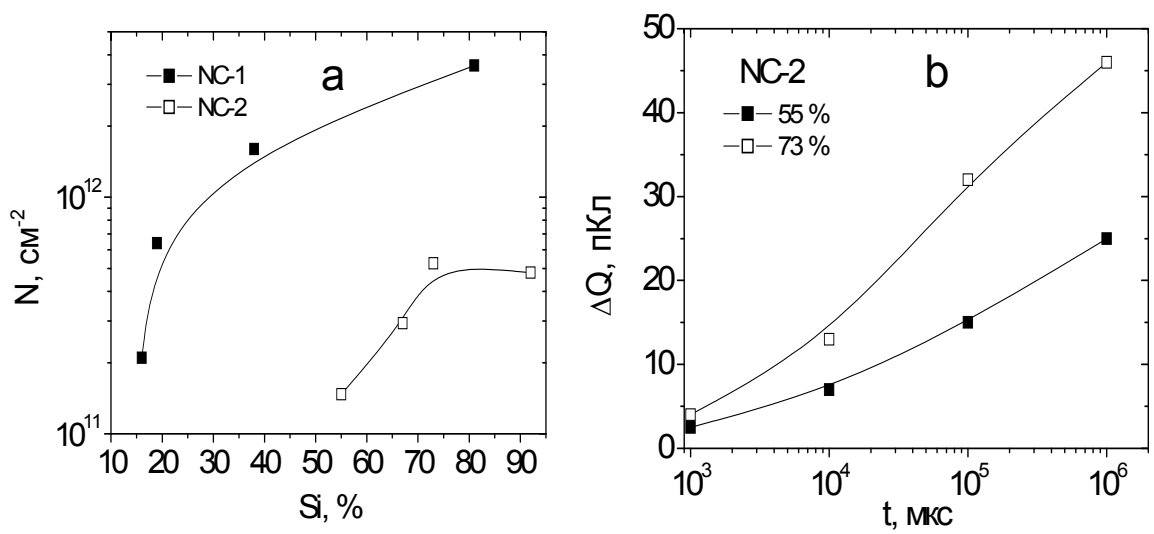


Рис.7.9. (а) Зависимость плотности перезаряжающихся центров от состава слоя для образцов NC-A и NC-B. (б) Зависимость амплитуды пика Q-DLTS от длительности заполняющего импульса.

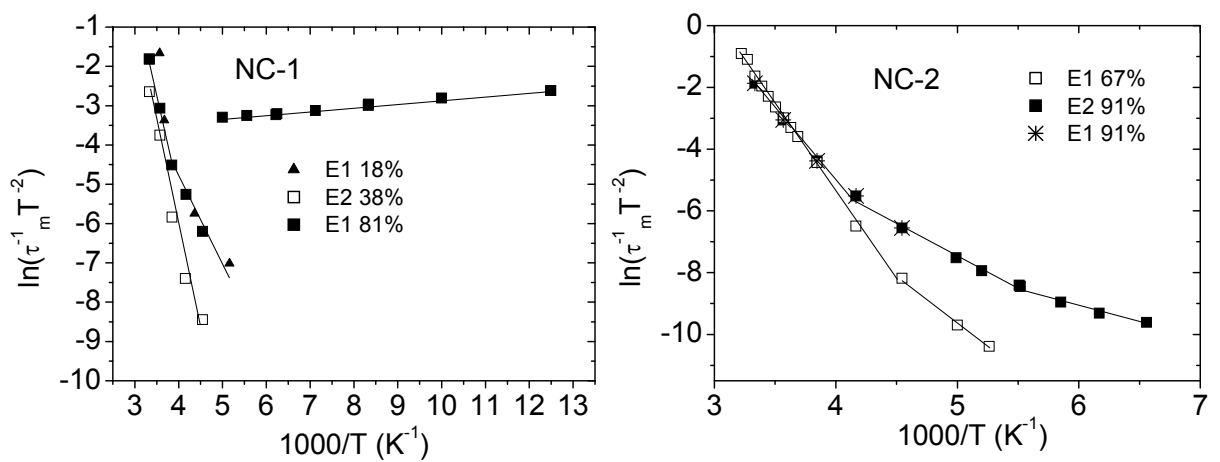


Рис.7.10. Зависимости Аррениуса для точек с разным составом образцов NC-A и NC-B.

Таблица 7.1. Значения энергий активации уровня E_a , полученные для образцов NC-A и NC-B в точках с разным составом слоя, разница между энергиями ΔE в случаях, когда наблюдалось несколько энергий активации и размер нанокристаллов W , оцененный из величины ΔE

Образец	состав, Si %	E_a , эВ	ΔE_i , эВ	W , нм
NC-A	16	0.29 (E1) 0.16 (E1)	0.14	3.6 (5.6)
	19	0.43 (E1) 0.24 (E1)	0.19	3.1 (4.8)
	38	0.43 (E2) 0.23 (E2)	0.20	3.0 (4.7)
	81	0.43 (E1) 0.27 (E1) -0.04 (E1)	0.16 0.27	3.3 (5.1)
NC-B	55	0.45 (E1) 0.29 (E1)	0.14	3.6 (5.6)
	67	0.46 (E1) 0.27 (E1)	0.19	3.1 (4.8)
	73	0.44 (E1) 0.30 (E1)	0.14	3.6 (5.6)
	91	0.42 (E2) 0.17 (E2) 0.08 (E2) 0.42 (E1) 0.23 (E1)	0.25 0.09 0.19	4.0 (6.0) 3.1 (4.8)

Пик появляется на спектрах при составах слоя nc-Si-SiO₂, когда на C-V характеристиках появляются особенности, связанные с наличием nc-Si.

2. Плотность ловушек возрастает с увеличением концентрации избыточного кремния в слое nc-Si-SiO₂ и соответствует ожидаемой концентрации nc-Si вблизи границы с подложкой. Сравнение плотностей наблюдаемых центров в структурах NC-A и NC-B показывает, что более низкие концентрации нанокристаллов в NC-B коррелируют с более низкими значениями центров, наблюдаемых зарядовой спектроскопией.

3. Сечения захвата заряда на ловушки, определенные с использованием стандартного приближения для глубоких центров в полупроводнике, слишком низкие ($\sim 10^{-19} - 10^{-24} \text{ см}^2$) для центров в подложке или состояний на гетерогранице. Такие низкие сечения захвата могут быть связаны с туннелированием носителей при перезарядке центров, а также с более низким значением плотности состояний в разрешенной зоне N_c в нанокристалле.

4. Кинетика заполнения уровней также показывает, что они не являются центрами, локализованными в кремниевой подложке.

5. Последним и основным аргументом в пользу высказанного предположения является корреляция между экспериментально наблюдаемыми уровнями и уровнями размерного квантования в нанокристалле, которое более подробно рассмотрено ниже. Если уровни, определяемые из Q-DLTS измерений, связаны с nc-Si, то расстояние между уровнями должны зависеть от их размера. Как было показано выше, особенностью образцов, использованных для исследований, является одинаковый размер нанокристаллов для любого состава слоя. Q-DLTS измерения также демонстрируют практически одинаковый набор уровней для всех точек обоих образцов. В работе [340] рассчитана зависимость положения основного и первого возбужденного уровня в нанокристалле кремния в матрице SiO₂ от размеров nc-Si. Используя эти расчеты и разницу между уровнями, полученными экспериментально, был оценен размер нанокристаллов W . Результаты приведены в Таблице 7.1. Значения W для исследованных структур составили 3.1 – 4.0 нм. С другой стороны для оценки размеров можно воспользоваться стандартным выражением для расчета уровней в нанокристалле

$$E_n (\text{eV}) = \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{\pi}{W} \right)^2 \cdot n^2 = 0.37 \cdot \left(\frac{m_0}{m} \right) \cdot \left(\frac{n}{W(\text{nm})} \right)^2, \quad (7.2)$$

где m и m_0 эффективные массы электрона в кремнии и в вакууме, а номер уровня $n = 1, 2, \dots$. Значения диаметров нанокристаллов, полученные в этом приближении, приведены в таблице 7.1 в скобках и составляют 4.8 – 6.0 нм.

Можно провести сравнение полученных размеров nc-Si с данными микроскопии и фотолюминесценции. Исходя из положения пика ФЛ для этих же образцов (780 – 790 nm) и данных работы [341] размер нанокристаллов для структур составляет ~3.6 нм. По данным других работ [342,343] такое положение пиков на спектрах ФЛ соответствует размерам nc-Si 5.5 и 4.7 нм. По данным микроскопии размер нанокристаллов в аналогичных образцах составляет 3-5 нм. Как видно, размер nc-Si, оцененный из Q-DLTS измерений согласуется с размерами, определенными другими методами.

На рис.7.9 видно, что по параметрам все зависимости разделились на две группы, условно обозначенные в таблице 7.1. E1 и E2. Причем значения энергий у них близкие, а меняются сечения захвата. Это может быть связано с геометрическими особенностями расположения нанокристаллов в структуре. Еще одна особенность данных, полученных методом Q-DLTS, это наблюдение трех наклонов на зависимостях Аррениуса для высокого содержания кремния в слое. В этом случае. Для структуры NC-A все три наклона хорошо коррелируют с рассчитанной системой уровней в нанокристалле. А для структуры NC-B это нарушается. Имеющиеся экспериментальные данные пока не позволяют объяснить данное несоответствие.

Зонные диаграммы структуры при напряжении заполняющего импульса и при постоянном смещении после окончания импульса, представлены на вставках рис. 7.7. Появление энергии активации при выбросе носителей с уровней в nc-Si может быть реализовано в предположении, что туннелирование происходит с участием дополнительного центра на гетерогранице, условно обозначенного E*. Аналогичную роль может играть и некоторая энергия, оптимальная для туннелирования, т.е. когда вероятность туннелирования максимальна. Например, вероятность туннелирования $D(E)$ экспоненциально возрастает с увеличением энергии туннелирования. Тогда как количество носителей с такой энергией, определенное из $f(E) \sim \exp(-(E-F)/kT)$, экспоненциально уменьшается с энергией. Поток носителей через барьер определяется выражением

$$I = \int_F^\infty f(E)D(E)dE \quad (7.3)$$

и имеет максимум при некотором значении E*. Таким образом, величины энергий, определенные экспериментально, представляют собой разницу энергии (E* – E) нанокристалла и зависят от изгиба зон на границе с подложкой.

7.3. Вертикально упорядоченные массивы нанокристаллов, созданные облучением ионами высоких энергий

Модификация слоев nc-Si-SiO₂ была осуществлена на циклотронах ЛЯР ОИЯИ ИЦ-100 и У-400 ионами Kr, Xe, Bi с энергиями 90 – 670 МэВ и дозами 10^{12} - 10^{13} см⁻² до проведения высокотемпературных обработок, или после формирования nc-Si. Исследования показали, что такая модификация гетеросистемы позволяла кардинально изменять оптические, электрические и структурные свойства слоев. Во всех случаях пробег ионов был существенно больше толщины слоя ncSi-SiO₂ (12 – 43 мкм). Таким образом, радиационные дефекты вводились, главным образом, в подложке и удалялись последующим отжигом при 800°C [344]. Основное воздействие ионов на окисел сводится к потерям энергии ионов на ионизацию. Удельные ионизационные потери ионов 90 МэВ Kr, 130 МэВ Xe и 670 мэВ Bi в слое SiO₂ составляют 9,3, 13,7 и 24 кэВ/нм, соответственно, что намного превышает пороговую плотность ионизации, необходимую для образования латентных треков, равную ~ 2 кэВ/нм [345].

Для диагностики свойств исходных и модифицированных имплантацией nc-Si использовались такие методы как фотолюминесценция, электронная микроскопия, зарядовая спектроскопия, измерение вольт-фарадных характеристик при разных частотах, проводимости, температурных зависимостей тока. Оптические свойства исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ). Для возбуждения фотолюминесценции использовался импульсный азотный лазер с длиной волны 337 нм. Некоторые параметры образцов и режимы облучения и отжига слоев nc-Si-SiO₂ представлены в Таблице 7.2. Количество первичных дефектов, вводимых в слое при облучении всеми ионами (кроме Bi с энергией 65 МэВ) дозой 10^{12} см⁻² составляло 10^{13} – 10^{14} см⁻². Если воспользоваться известным соотношением, что концентрация вторичных дефектов после аннигиляции составляет менее 10^{-2} от концентрации первичных, то ожидаемая плотность дефектов (без учета последующего отжига) не будет превышать 10^{11} – 10^{12} см⁻².

На рис.7.11 представлены результаты расчета по программе TSPIKE-02 [346] локального разогрева трека иона, в предположении, что вся энергия иона, затраченная на ионизацию перешла в тепло. Расчет для наиболее вероятного значения радиуса трека, согласно данным [347], представлен сплошной линией. Как следует из рисунка для двух крайних случаев (минимальные и максимальные потери ионов на ионизацию), температура в треке достигает высоких значений.

Таблица 7.2. Сравнение параметров образцов и режимов облучения разными ионами. R_p – пробег ионов в Si, рассчитанный по SRIM, $\Delta E_e/\Delta x$ – ионизационные потери ионов в SiO_2

Образец, толщина SiO_x , nm	Отжиг после напыления	Ион, энергия, МэВ	Доза, см^{-2}	R_p в Si, мкм	$\Delta E_e/\Delta x$, кэВ./	Отжиг после облучения
NC-1, 700	1140°C, 40мин	Kr, 90	1×10^{12}	16	7.1	800°C, 15 мин
NC-2, 1000	1140°C, 40мин	Kr, 90	1×10^{12}	16	7.1	-
NC-3, 1000	-	Xe, 130	1×10^{12}	17	10.2	1140°C, 40мин
NC-4, 400	1140°C, 40мин	Bi, 65	1×10^{12}	10	8.9	800°C, 40мин
NC-5, 400	1140°C, 40мин	Bi, 130	1×10^{12}	16	13.2	800°C, 15 мин
NC-6, 400	1140°C, 40мин	Bi, 670	1×10^{12}	43	18.0	800°C, 15 мин
NC-7, 400	1140°C, 40мин	Bi, 670	8×10^{12}	43	18.0	800°C, 15 мин

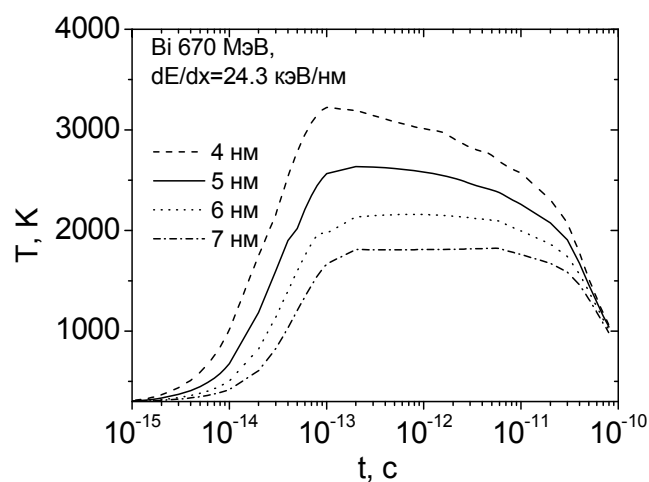
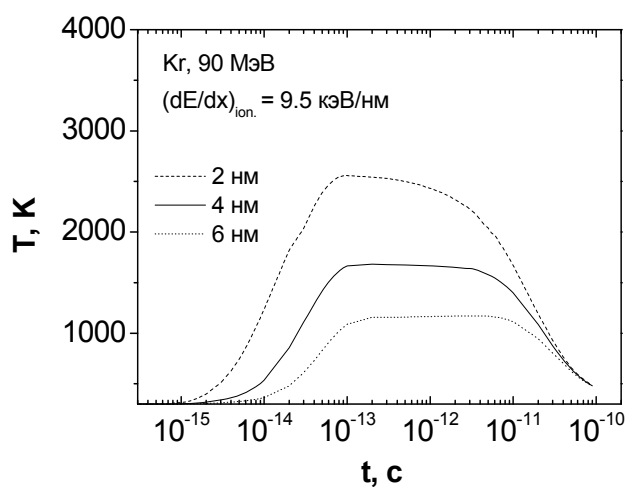


Рис.7.11. Расчет зависимости температуры в треке при облучении кварца ионами Kr (90 МэВ) и Bi (670 МэВ). Радиус трека приведен на рисунке в качестве параметра. Сплошной линией представлен расчет для наиболее вероятного значения трека ионов.

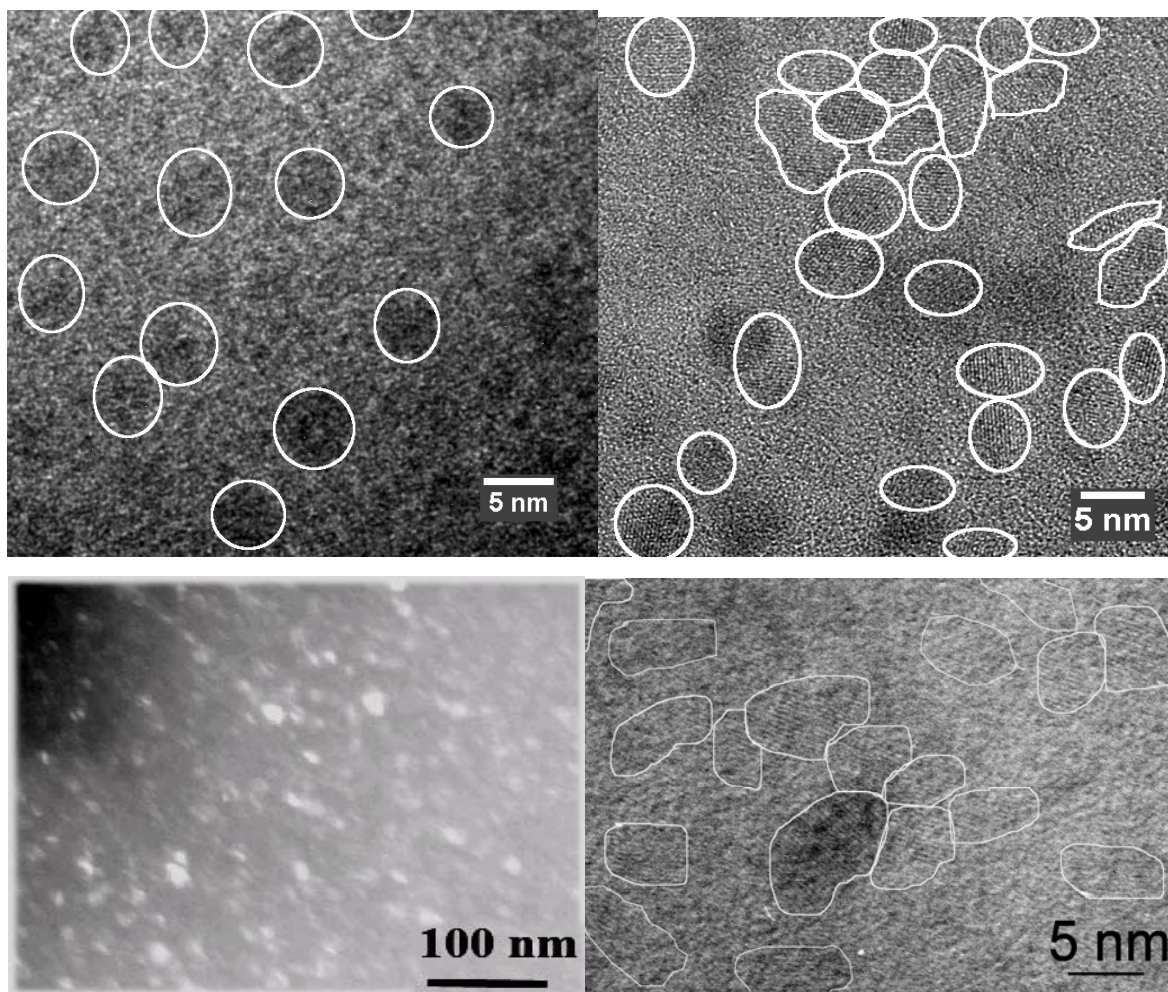


Рис.7.12. Изображения, полученные просвечивающей микроскопией для NC-1 до облучения (верхний ряд) и сечение структуры после облучения ионами Кг (90 МэВ, направление движения ионов – из верхнего левого угла рисунка в правый нижний) (нижний ряд). Состав слоя: верхний ряд, слева - 7%, справа – 25%, нижний ряд - 37% Si.

На рис.7.12 представлены данные микроскопии для исходного и облученного образца NC-1. До облучения размер nc-Si составлял ~ 3 нм и их распределение и ориентация были случайными. После облучения наблюдается упорядоченное распределение nc-Si вдоль треков, изменение морфологии nc-Si (формирование вытянутых нанокристаллов). Кроме того, ориентация атомных плоскостей nc-Si после облучения имеет разброс порядка $\pm 20^\circ$ относительно треков ионов. Нужно отметить, что никаким другим способом невозможно создать массив одинаково ориентированных нанокристаллов в диэлектрической матрице.

7.4. Оптические свойства упорядоченных массивов нанокристаллов [348,349,350]

Спектры фотolumинесценции для разных точек образца NC-2, облученного ионами Kr, представлены на рис. 7.13. В спектрах, измеренных на исходном необлученном образце, наблюдается пик с максимумом в области ~ 780 нм, для всех составов слоя, когда наблюдается ФЛ. После облучения положение пика ФЛ начинает зависеть от состава слоя. Относительно сильная фотolumинесценция регистрируется в некотором узком интервале концентрации избыточного кремния в окисле (20% - 55%) и положение максимума интенсивности фотolumинесценции регистрируется при концентрации избыточного кремния 38% и совпадает с диапазоном составов, при которых наблюдалась ФЛ в исходном образце (рис. 7.14а). Отметим, что после облучения высокоэнергетическими ионами интенсивность ФЛ практически не изменилась. Наблюдаемый сдвиг пика (рис. 7.14б), связанного с nc-Si для относительно высокого содержания кремния ($> 30\%$) соответствует росту нанокристаллов, а для случая низкого содержания кремния, формированию более мелких nc-Si. Если воспользоваться известными зависимостями, связывающими положение пика и размер nc-Si [351], то изменения в размерах составляют $\sim 0,3$ нм при исходном размере нанокристаллов $\sim 3,5$ нм. Кроме пика ФЛ, связанного с nc-Si, после облучения появлялся еще один пик с максимумом ~ 570 нм, предположительно связанный с более мелкими образованиями кремния (цепочками атомов кремния) [352] (см.рис.7.15).

Облучение неотожженного образца NC-3, аналогичного NC-2, ионами Xe с последующим высокотемпературным отжигом привело к еще более интенсивной ФЛ в области состава слоя 15-20% избыточного кремния. На рис. 7.15 для сравнения приведены интенсивности ФЛ в образцах NC-3 и NC-2.

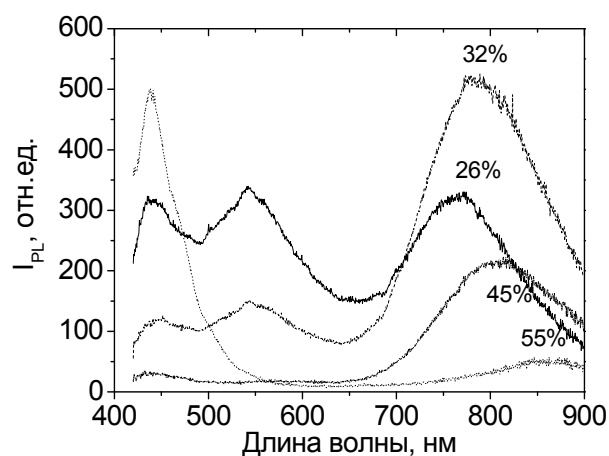


Рис.7.13. Спектры фотолюминесценции, полученные для разных точек вдоль образца NC-2, облученного ионами Kr с энергией 90 МэВ и дозой 10^{12} см^{-2} . Состав слоя в данных точках приведен на рисунке.

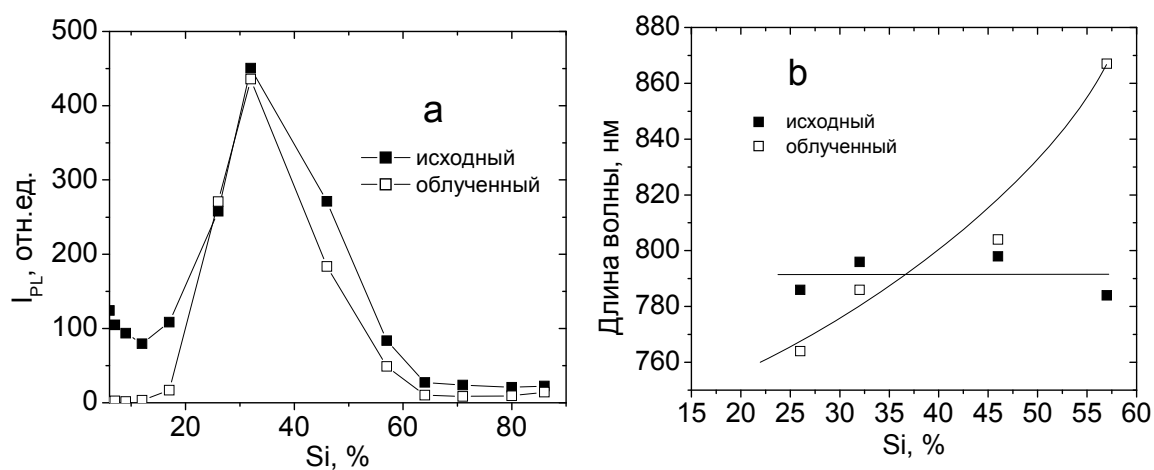


Рис.7.14. (а) Зависимость интенсивности ФЛ от состава слоя nc-Si-SiO₂ для исходного NC-2 и облученного ионами Kr. (б) Зависимости положения пика ФЛ, связанного с нанокристаллами, от состава слоя SiO_x до и после облучения.

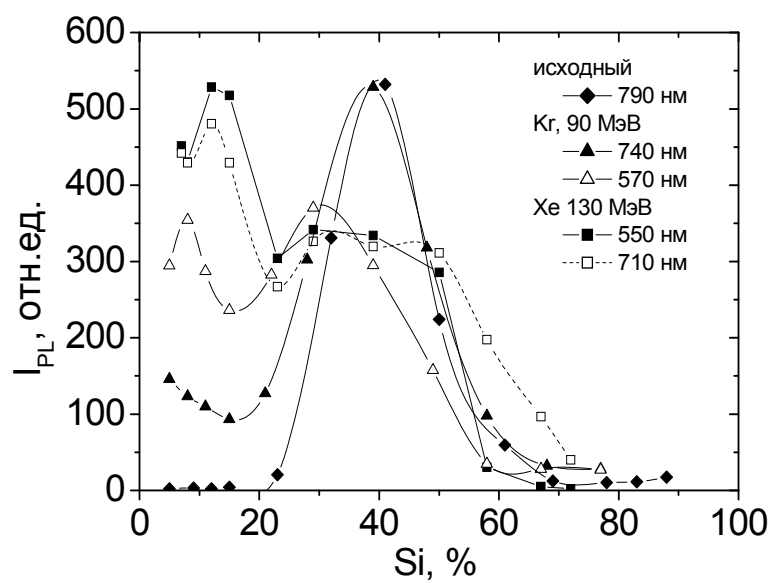


Рис.7.17. (а) Зависимость интенсивности ФЛ от состава слоя nc-Si-SiO₂ для исходного необлученного NC-2-0 и образцов NC-2 и NC-3, облученных ионами до или после высокотемпературного отжига.

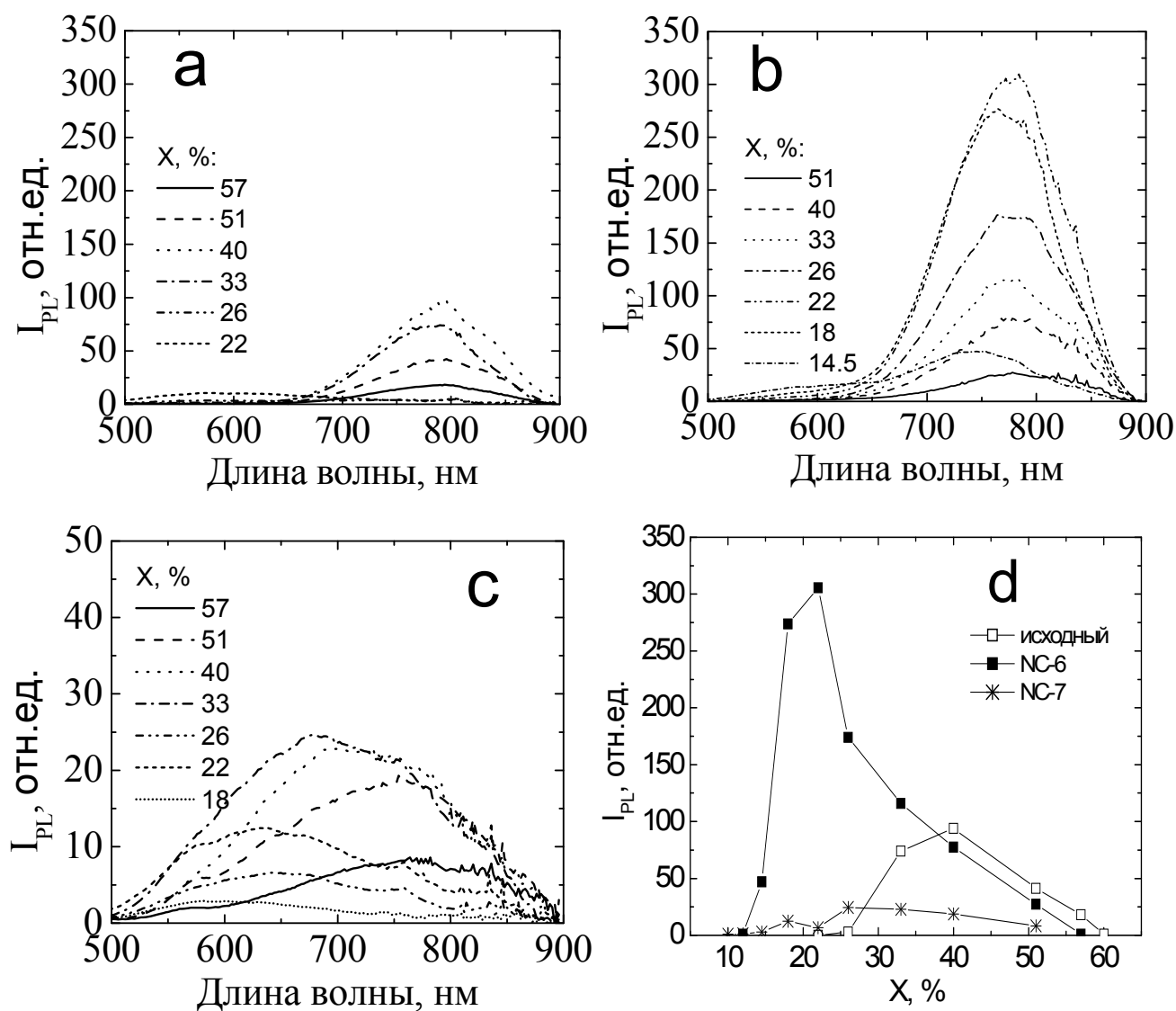


Рис. 7.16. Интенсивность пика ФЛ с максимумом 780 нм в зависимости от содержания избыточного кремния в объемных процентах. Толщина слоя SiO_x составляла 400 нм. Облучение проводилось ионами Вi с энергией 670 МэВ. (а) –исходный необлученный образец, (б) и (с) – образцы NC-6 и NC-7, облученные до доз 10^{12} и $8 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}$, соответственно.

Положение пика ФЛ, связанного с нанокристаллами, от состава слоя SiO_x для первых трех точек образца NC-3 составляло 440, 660, 710 нм и далее практически не менялось. Если интерпретировать этот сдвиг в рамках модели изменения размеров nc-Si, то получается, что после облучения, двигаясь вдоль образца в сторону большей концентрации кремния, происходит формирование все более крупных нанокристаллов кремния, пока их размер не достигает некоего оптимального размера, связанного с процессами самоорганизации. Дальнейшее увеличение кремния в слое будет изменять уже не размер, а концентрацию нанокристаллов. Как и в случае облучения слоя с уже сформированными nc-Si (NC-2) на спектрах образца NC-3 наблюдается пик ФЛ с положением максимума 550 нм, распределение которого вдоль образца имеет два максимума, совпадающие с максимумами пика 710 нм.

В случае облучения ионами Bi невысокой дозой (10^{12} см^{-2}) положение пика ФЛ еще не зависит от состава слоя (рис. 7.16а и b). После облучения диапазон составов, при которых наблюдается фотолюминесценция, расширяется в сторону более низкой концентрации кремния, а интенсивность ФЛ возрастает. Увеличение дозы облучения ионами приводит к появлению зависимости положения пика ФЛ на спектре от состава слоя, появлению двух максимумов на зависимости интенсивности от состава и к ослаблению интенсивности ФЛ (рис. 7.16с и d). Если учесть данные по накоплению заряда в облученном слое, изложенные в следующем разделе, то можно утверждать, что и в случае высокой дозы наблюдается стимулированное облучением введение нанокристаллов.

Все приведенные результаты свидетельствует о дополнительном введении нанокристаллов вдоль треков ионов. Это подтверждают и данные эллипсометрии: до облучения слой ncSi-SiO₂ представлял собой смесь SiO_x , аморфного и кристаллического кремния, а после облучения происходит разделение фазы SiO_x на SiO₂ и кремний. В случае относительно низких ионизационных потерь, размер формируемых nc-Si (исходя из положения пика ФЛ) увеличивается с увеличением концентрации избыточного кремния. Формирование более мелких нанокристаллов в области с относительно низкой концентрацией кремния может происходить двумя путями – формирование новых нанокристаллов в процессе облучения и уменьшение размеров уже существующих ncSi, например, за счет их окисления. Растворение металлических нановключений (в частности, Au) при облучении ионами высоких энергий было показано в работах [353,354]. Интенсивность ФЛ при этом не меняется или возрастает. Постоянство интенсивности ФЛ в данном случае означает, что увеличение количества nc-Si сопровождается ростом числа нанокристаллов, не дающих вклад в ФЛ. Рост ионизационных потерь ионов приводит к

более эффективному формированию nc-Si и расширению диапазона составов слоя, при которых наблюдается ФЛ. Интенсивность ФЛ, модифицированных таким образом образцов, возрастает более существенно (в 3-4 раза). Увеличение дозы имплантации еще больше расширяет диапазон составов слоя, при которых наблюдается ФЛ, но интенсивность при этом уменьшается. Ослабление интенсивности фотолюминесценции, скорее всего, связано с формированием кластеров nc-Si благодаря их пространственно упорядоченному введению вдоль треков. Возникновение кластеров приводит к возможности миграции носителей внутри кластера, и, соответственно, к уменьшению вероятности их излучательной рекомбинации, благодаря уменьшению перекрытия волновых функций. Кроме того, возможно введение радиационных повреждений nc-Si, уменьшающих квантовую эффективность фотолюминесценции.

7.5. Электронные процессы в слоях nc-Si-SiO₂, модифицированных облучением

Захват заряда на нанокристаллы Как было показано в разделе 7.1, заряд, захватываемый на нанокристаллы, имеет максимум в зависимости от состава слоя nc-Si-SiO₂ и предшествует появлению перколяционной проводимости. Положение максимума при изменении режимов создания структуры может изменяться из-за изменений соотношения в количестве кремния, находящегося в окисле в разных формах (дисперсно растворенный кремний, аморфные нановключения и нанокристаллы). Облучение ионами высоких энергий приводит к тому, что диапазон составов, при которых наблюдается захват заряда на нанокристаллы, расширяется и положение максимума смещается в сторону меньшей концентрации избыточного кремния (рис. 7.17). При увеличении дозы ионов, ионизационных потерь ионов или температуры отжига после облучения величина сдвига максимума возрастает (рис. 7.17a). Так, при облучении ионами Bi дозой 10^{12} см⁻² максимум заряда наблюдается при 20%, а после 8×10^{12} см⁻² появляются два максимума при 15% и 28% (рис. 7.17b). Как и в исходных структурах, положение максимума заряда строго коррелирует с максимальной интенсивностью фотолюминесценции. Рост заряда, захватываемого на nc-Si, и расширение диапазона составов свидетельствует об эффективном введении нанокристаллов в процессе облучения. Появление двух максимумов при большой дозе облучения связано с появлением сквозной проводимости при составе ~20%, что подтверждается измерениями проводимости через слой nc-Si-SiO₂. В облученных структурах наблюдается (рис. 7.17), захват положительного заряда на nc-Si. Это связано с формированием мелких акцепторов (термоакцепторов, см. главу 1 и 4), меняющих тип проводимости подложки.

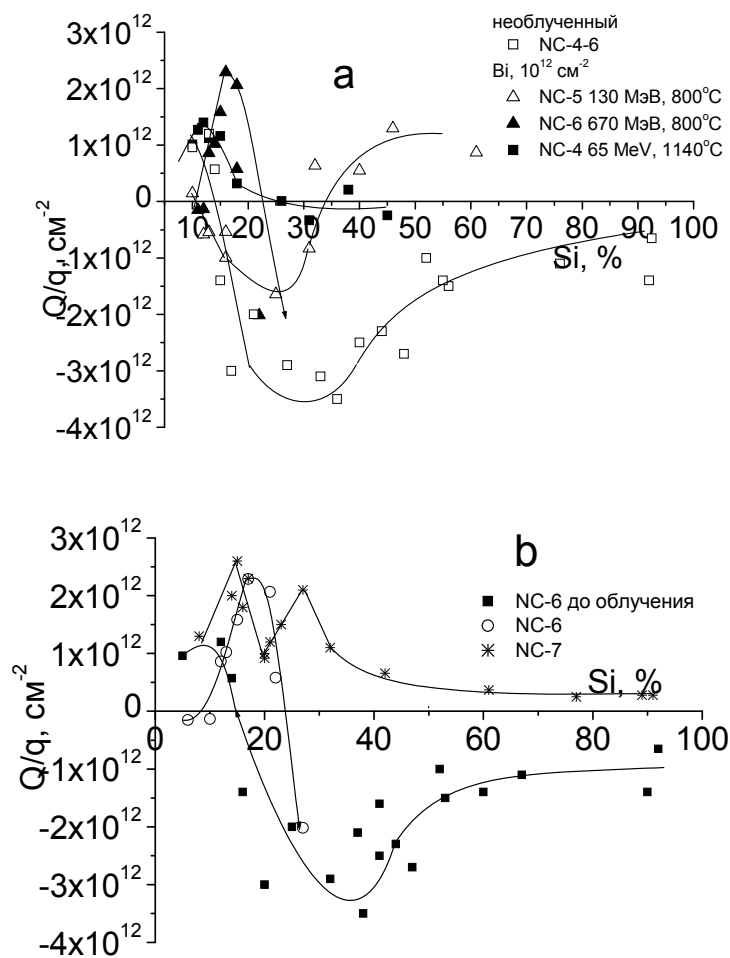


Рис.7.17. Заряд, рассчитанный по напряжениям плоских зон, определенным из C-V характеристик, в зависимости от состава слоя для исходных необлученных структур и структур, модифицированных облучением разными ионами.

Перколяционная проводимость Обнаружено, что порог перколяционной проводимости (состав слоя SiO_x , при котором удельное сопротивление уменьшается на несколько порядков) сдвигается в сторону более высокого содержания избыточного кремния в SiO_x слое по сравнению с необлученной структурой, в случае, если облучение проводилось до относительно высоких доз ($\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$) в образцах, уже содержащих нанокристаллы (рис.7.18). А при меньших дозах облучения имеет место незначительный сдвиг в сторону более низкого содержания кремния в слое с одновременным уменьшением сопротивления слоя. Если облучение проводилось в образцы (рис.7.19), в которых еще не были сформированы нанокристаллы, то наблюдалось появление второго перколяционного порога при существенно более низком содержании кремния. Эти эксперименты подтверждают предложенное объяснение, что облучение ионами высоких энергий стимулирует выделение фазы кремния из SiO_x слоя и этот процесс преобладает в области с относительно низким содержанием кремния. Проводимость слоя с высоким содержанием кремния за перколяционным порогом после облучения часто уменьшалась. В этой части образца преобладает другой процесс – аморфизация части нанокристаллов, что и приводит к уменьшению проводимости. Последнее предположение прямо подтверждается измерениями спектров комбинационного рассеяния света, которые представлены на рис.7.20.

Механизмы проводимости тока через слой nc-Si-SiO₂ Экспериментальные результаты свидетельствуют об изменении механизмов протекания тока в облученных слоях по сравнению с исходными. Было проведено исследование температурных зависимостей тока в интервале 80 – 300 К. В исходных, необлученных структурах, как было показано в [355], на температурной зависимости проводимости через слой nc-Si-SiO₂ наблюдались два основных механизма проводимости после перколяционного перехода: проводимость имеет активационный характер при относительно высокой температуре (выше 230 К), которая сменяется прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка ($\ln I \sim T^{-1/4}$) для более низких температур. В случае высокой концентрации кремния (более 80%) при относительно высоких температурах вместо активационной проводимости наблюдалось туннелирование. После облучения диапазон составов слоя, когда ток не зависит от температуры, расширился, появлялась анизотропия проводимости, резкое уменьшение тока при повторяющемся наборе температур (250, 205 и 140 К) и возрастание тока в интервале температур, при которых в исходных структурах наблюдалась прыжковая проводимость. Аналогичные немонотонные температурные зависимости тока наблюдались при локализации носителей на глубоких центрах в кремниевых вискерах [356].

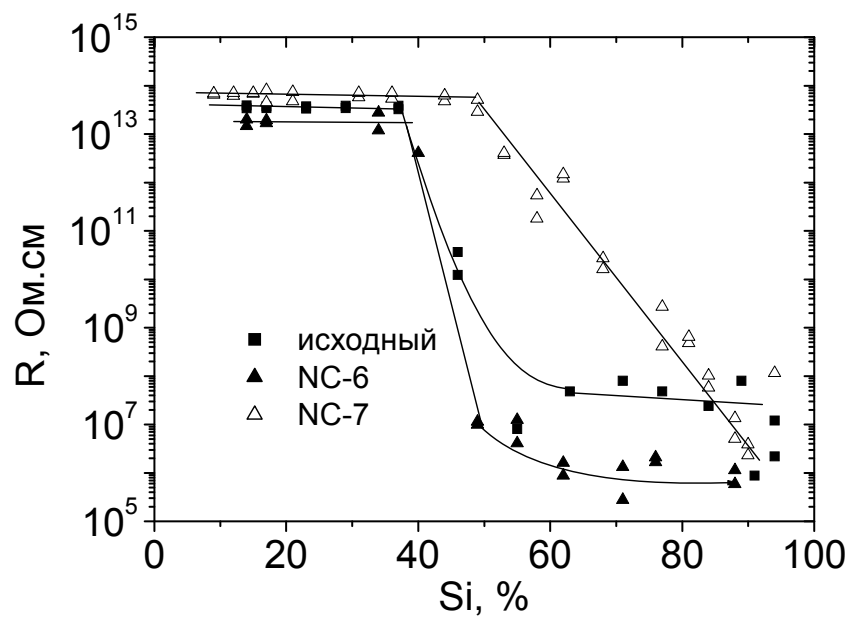


Рис.7.18. Зависимость удельного сопротивления слоя nc-Si-SiO₂ от его состава для исходного необлученного образца и образцов NC-6 и NC-7, облученных разными дозами 670 МэВ ионов Вi после формирования нанокристаллов при высокотемпературном отжиге (см.таблицу 7.2).

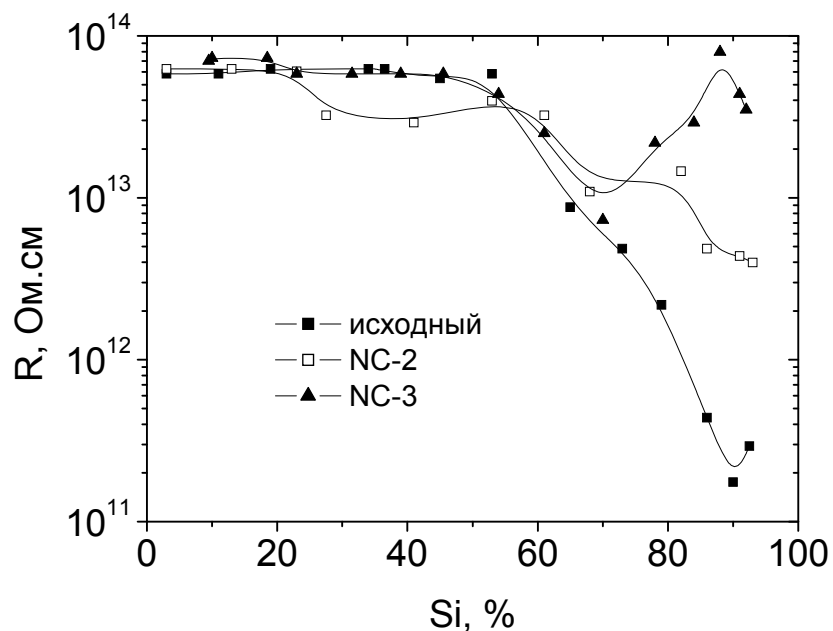


Рис.7.19. Зависимость удельного сопротивления слоя nc-Si-SiO₂ от его состава для исходного необлученного образца и образцов NC-6 и NC-7, облученных разными дозами 130 МэВ ионов Хе до высокотемпературного отжига, при котором формируются нанокристаллы (см.таблицу 7.2).

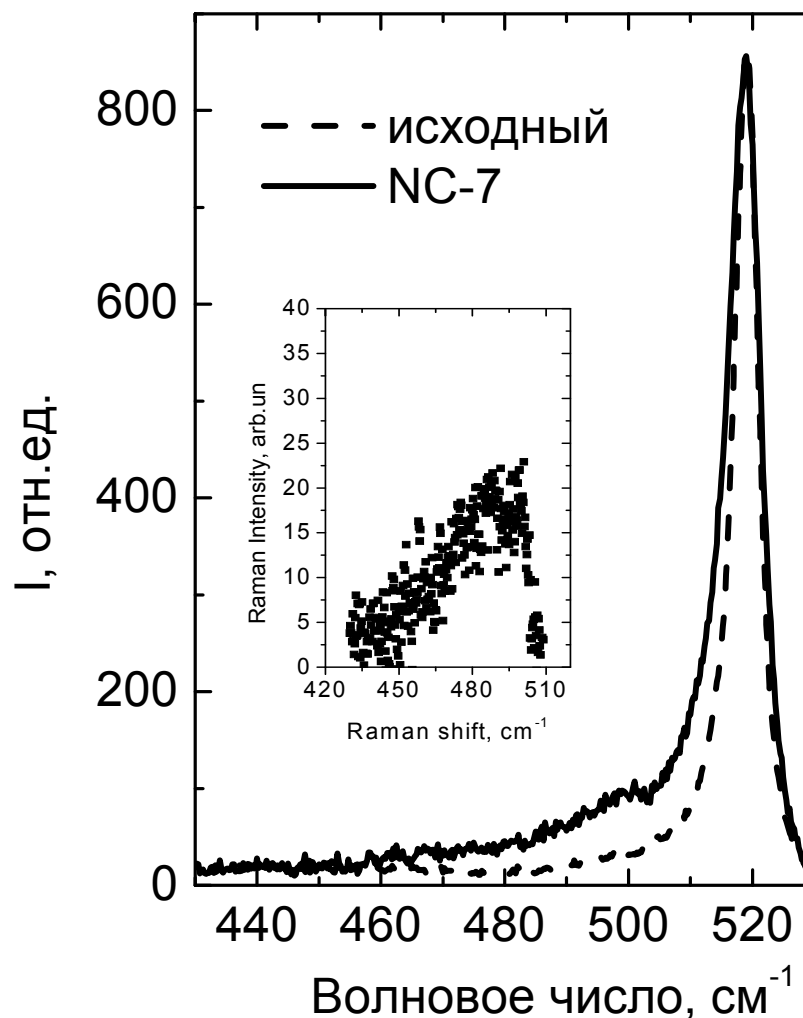


Рис.7.20. Спектры КРС для слоев ncSi-SiO₂ с содержанием избыточного кремния 78% исходного и облученного образца NC-7. Спектр для образца NC-7 умножен на 2.7, после чего амплитуды пика 518 cm^{-1} , связанного с нанокристаллами, до и после облучения ионами становятся одинаковыми. На вставке представлен результат вычитания спектров без их нормировки для демонстрации появления после облучения пика 480 cm^{-1} , связанного с аморфным кремнием.

В контрольном образце, содержащем слой SiO_2 без избыточного кремния, аналогичное облучение лишь незначительно увеличивало ток, протекающий через слой. Полученные результаты дают основание говорить, что облучение стимулировало образование дополнительных нанокристаллов кремния вдоль трека ионов, а для случая относительно высокой концентрации кремния можно предположить формирование в трековых областях цепочек нанокристаллов, что подтверждается данными микроскопии.

Коллективные перезарядки нанокристаллов [357] Исследованы частотные зависимости вольт-фарадных характеристик для исходных слоев и структур, модифицированных облучением ионами высоких энергий (см. рис.7.21). На зависимостях наблюдается система пиков с достаточно большой амплитудой – сотни пФ. Емкость одного нанокристалла обычно составляет ~ 1 аФ [358, 359]. Видимо, в модифицированных слоях складываются условия, приводящие к перезарядке большого количества нанокристаллов при одних и тех же напряжениях. Оптимальная частота, на которой четко просматривается система пиков – 10 кГц и ниже. Такие частоты необходимы для того, чтобы успевали проходить туннельные процессы при перезарядке нанокристаллов. Аналогичные измерения для исходного необлученного образца показали, что в этом случае какие-либо пики на C-V характеристиках отсутствуют.

Зависимость емкости пика от частоты измерения описывается выражением [360, 361]:

$$C(\omega) = \frac{C_{\max}}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}}, \quad 7.4$$

где $\omega = 2\pi f$, $C_{\max}$ – максимальное значение емкости, характерные времена перезарядки нанокристаллов τ , определенные из зависимостей для пиков 1 и 2, представленных на рис. 7.22 составили 1.5×10^{-5} и 5×10^{-6} с, соответственно.

На рис.7.23 представлены мнимая (C) и действительная (G) части комплексной проводимости, также измеренные при разных частотах. На зависимости проводимости от напряжения также наблюдается появление пиков при тех же напряжениях, что и для емкости. Повторные измерения C-V характеристик показали, что видна серия хорошо воспроизводимых пиков, среди которых можно выделить две группы пиков. К первой группе относятся два пика с максимумами при напряжениях - 0.6 и - 0.1 В. Ко второй группе можно отнести три пика с максимумами при 2, 2.5 и 3 В. Характерная особенность положения пиков заключается в том, что интервал напряжений между пиками внутри групп составляет 0.5 В. Между группами интервал напряжения составляет 2.6 В.

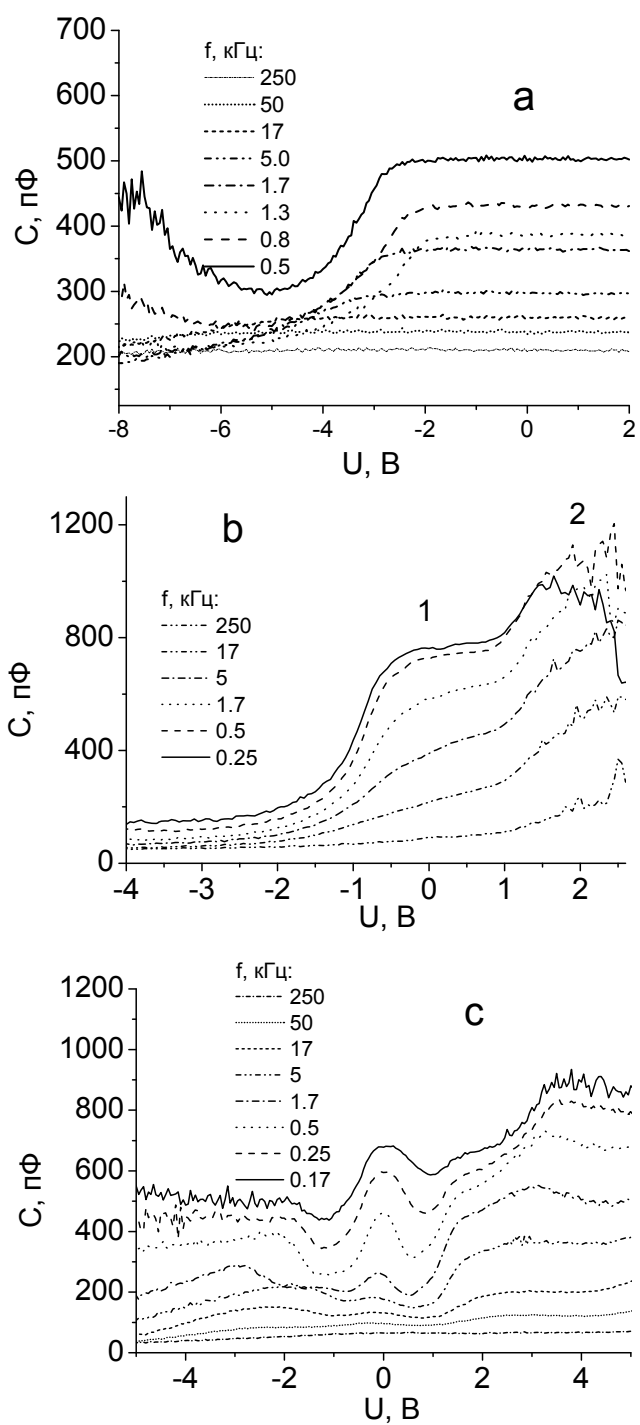


Рис.7.21. Вольт - фарадные характеристики для образца NC-2 исходного (а) и облученного (б,с), измеренные при разных частотах. Избыточная концентрация кремния составляла 60% (а), 73% (б) и 79% (с).

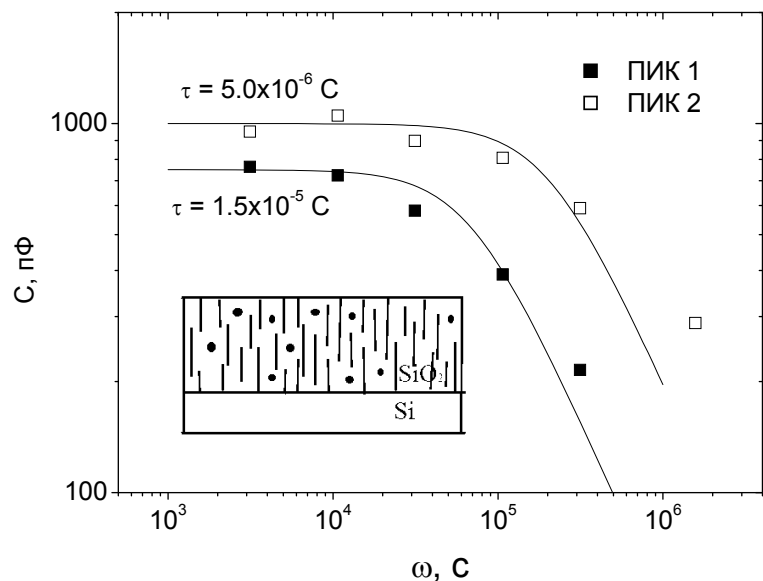


Рис.7.22. Частотные зависимости емкости пиков 1 и 2 для вольт - фарадных характеристик, представленных на рис.7.21б. Сплошные линии – зависимости 7.4 для значений $\tau = 1.5 \times 10^{-5}$ с и $\tau = 5 \times 10^{-6}$ с для пиков 1 и 2, соответственно. На вставке представлена схема цепочек нанокристаллов, формируемых при облучении слоев ncSi-SiO₂ ионами высоких энергий.

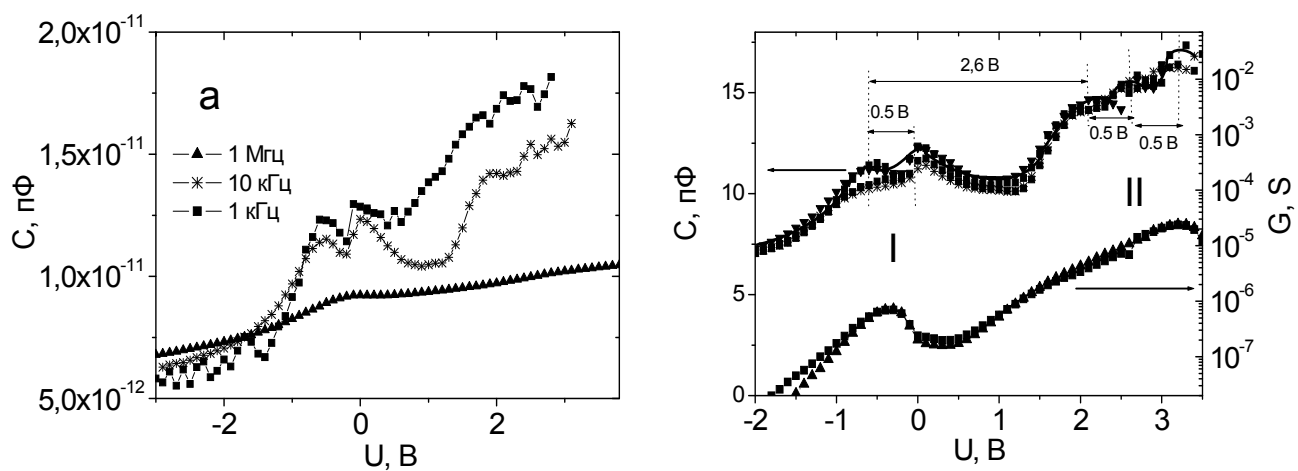


Рис.7.22. (а) Вольт-фарадные характеристики для части образца NC-2 с избыточной концентрацией кремния 63%, измеренные при разных частотах, и (б) характеристики, несколько раз измеренные на частоте 10 кГц.

На зависимости проводимости от напряжения присутствуют два широких пика, не имеющих тонкой структуры и наблюдаемых при тех же напряжениях, что и две группы пиков на C-V характеристиках. До облучения пиков на C-V и G-V характеристиках не было во всех исследованных образцах. По литературным данным появление пиков на C-V, G-V характеристиках обычно наблюдалось только для тонких окислов, содержащих монослой кремниевых нанокристаллов [358,360]. Следуя подходу, используемому в данных работах, предположим, что система пиков связана с захватом нескольких носителей на основной и возбужденный уровни размерного квантования в нанокристалле, и расщеплением уровней размерного квантования за счет зарядки nc-Si. В отличие от работ [358,360], где рассматривались тонкие туннельно прозрачные слои SiO₂ и монослой нанокристаллов между ними, наши структуры имели толщину слоя nc-Si/ SiO₂ сотни нанометров. Появление аналогичных пиков на C-V характеристиках для толстых диэлектрических слоев с нанокристаллами обнаружено впервые. Нужно отметить, что пики на C-V и G-V характеристиках облученных структур наблюдаются для составов 60 – 80% избыточного кремния. Кроме того, положение некоторых пиков повторяется практически при всех составах ncSi-SiO₂ слоя и при разных видах облучения.

Мы предположили, что возникновение таких особенностей на C-V и G-V характеристиках для структур с толстыми диэлектриками связано с формированием в процессе облучения проводящих цепочек нанокристаллов вдоль треков ионов. Такие цепочки образуют в слое проводящую сетку. Заряд может быть захвачен только на изолированные нанокристаллы, расположенные вне проводящей сетки. В этом случае наш диэлектрический слой приобретает свойства двумерного слоя с нанокристаллами, за счет того, что проводящая сетка выполняет роль подложки. Появление пиков на C-V и G-V характеристиках (т.е. наблюдение резонансного туннелирования) означает, что условия для перезарядки изолированных нанокристаллов в разных цепочках имеют место при одних и тех же напряжениях. Причина, скорее всего, заключается в том, что независимо от расположения изолированных нанокристаллов напряжение делится между нанокристаллом и цепочкой в одинаковой пропорции. Можно оценить концентрацию нанокристаллов, дающих вклад в образование пика. Амплитуда пика составляет 6-8 пФ, емкость одного изолированного нанокристалла (оцененная ниже) составляет 8 аФ. Тогда плотность параллельно соединенных нанокристаллов составляет 10⁹ см⁻² (общая плотность нанокристаллов в области составов, где наблюдались пики порядка 10¹² см⁻²).

Вероятность резонансного туннелирования в двух барьерной системе описывается выражением

$$T = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{x_2}^{x_1} p dx\right) \sim \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right), \quad 7.5$$

где $p = \frac{h}{\lambda}$ импульс носителя, $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ длина волны электрона, и $d = x_1 - x_2$ – толщина барьера, через который идет туннелирование. В случае, когда процесс туннелирования описывается характерным временем $\tau \sim T^{-1}$, используя выражение 7.5, можно найти отношение времен для разных уровней нанокристалла τ_1/τ_2 и оно должно описываться выражением

$$\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right) = \frac{h}{d\sqrt{2m}}(E_1^{-1/2} - E_2^{-1/2}). \quad 7.6$$

Воспользовавшись известным выражением 7.2, и в предположении, что толщина туннельного барьера составляет 3 нм, мы получаем, что экспериментально определенные значения τ соответствуют уровням в нанокристалле размером 3.3 нм, что согласуется с данными полученными другими методами.

В случае тонких слоев $\text{SiO}_2/\text{nc-Si}/\text{SiO}_2$ обычно учитывается деление напряжения между нанокристаллом и диэлектриком по формуле $\Delta E = \frac{t_{\text{tun}}}{t_{\text{tot}}} e\Delta V$, где t_{tun} и t_{tot} – толщина туннельного окисла, на котором лежит нанокристалл, и общая толщина слоя, соответственно. А в толстом диэлектрике падение напряжения происходит на нескольких областях – на кластере, на туннельно прозрачных окислах и т.д. Поэтому, по аналогии с тонким $\text{SiO}_2/\text{nc-Si}/\text{SiO}_2$, введем некоторый коэффициент K ($\Delta E = K e\Delta V$), связанный с делением напряжения между областями. Исходя из данных по фотолюминесценции для этой структуры пик ФЛ наблюдается на длинах волн ~ 710 нм. Это соответствует размерам нанокристаллов 3.3 нм. Этот же размер получился и из выражения 7.6. Используем этот размер для оценки разницы между энергиями основного и возбужденного состояний по выражению 7.2 и получаем $\Delta E = 103$ мэВ. Находим величину коэффициента $K = 0.048$. Из формулы для зарядовой энергии $\Delta V = e/C_{\text{nc}}$ находим емкость нанокристалла, нормируя ΔV на тот же коэффициент K . Получаем значение емкости $C_{\text{nc}} = 8.2$ аФ, что по порядку величины согласуется с литературными данными для емкости нанокристаллов. Величина коэффициента K , емкости nc-Si и зарядовой энергий имеют разумные значения, подтверждая применимость предложенной модели.

7.6. Модификация системы нанокристаллов в условиях анизотропных температурных и деформационных полей

Рассмотрим, какие процессы могут отвечать за столь сильные перестройки в системе нанокристаллов при облучении. Нужно сразу отметить, что коэффициент диффузии кремния в SiO_2 описывается выражением $D = 33.2 \exp(-5.34 \text{ eV}/kT) \text{ см}^2\text{с}^{-1}$, что составляет $10^{-21} - 10^{-17} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ для температур $1100 - 1400^\circ\text{C}$, т.е. является достаточно низким [362]. Разброс в значениях коэффициента диффузии, полученными другими авторами, составляют примерно порядок от значений, приведенных выше [363,364]. Данные по коэффициенту диффузии кремния в кремнии (приближение для структур с высоким содержанием кремния) имеют больший разброс в коэффициенте диффузии [365] и существенно большие значения - $10^{-9} - 10^{-7} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ для температур $1100 - 1400^\circ\text{C}$ [366]. Коэффициент диффузии кислорода в SiO_2 , взятый из [367, 368], составляет $5 \times 10^{-8} - 2 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{мин}$. Поэтому при описании процессов формирования нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 говорят о диффузии атомов кислорода из области локализации формирующейся кремниевой наночастицы [369,370]. Моделирование процесса формирования нанокристаллов методом Монте-Карло показало [371], что для низкой концентрации избыточного кремния имеет место зарождение и рост нанокристаллов. Для высокой концентрации избыточного кремния происходит спинодальный распад с выделением фазы кремния и SiO_2 .

В кристаллах, облученных ионами высоких энергий, в результате локального выделения энергии вдоль треков ионов и в соответствии с представлениями, описанными выше, должен происходить уход кислорода из области треков. А из оставшегося в области трека кремния формируются нанокристаллы.

Эти процессы взаимосвязаны с анизотропными деформациями, возникающими за счет ухода атомов из областей треков [326]. Считается, что при облучении материал расширяется в направлении перпендикулярном движению ионов. А в направлении параллельном движению ионов материал сжимается. Этот эффект был наглядно продемонстрирован в работе [327] на примере изменения размеров микроструктур, созданных из кремния. Коэффициент диффузии кислорода в SiO_2 должен возрасти в результате таких деформаций. Деформация ε в зависимости от времени проходит через максимум и выходит на насыщение на некотором уровне ε_{st} [326]. Величина этого стационарного значения деформации может быть оценена из выражения

$$\varepsilon_{\text{st}} = \exp(AF) - 1, \quad 7.7$$

где A – скорость деформации при данном виде облучения, а F – доза ионов. В нашем случае флюенс ионов варьировался в интервале $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Величина A , определенная для SiO_2 , облученного ионами Хе с энергией 360 МэВ (электронные потери 15.1 кэВ/нм) по данным работы [372] составляет $(8.0 \pm 0.5) \times 10^{-16} \text{ см}^2/\text{ион}$. Для кремния, облученного ионами Хе (1 и 3 МэВ) и ионами Си с энергией 30 МэВ было получено [327], что $A = (2.5 \pm 0.2) \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{ион}$. Пороговое значение электронных потерь для кремния составляет 2.0 кэВ/нм, а для кварца с включениями Au или Ag - 3.3 кэВ/нм [373]. Исходя из данных, приведенных выше, величина деформаций в слое может быть оценена как $3 \times 10^{-5} - 8 \times 10^{-3}$ в зависимости от состава слоя и флюенса облучения, причем деформации уменьшаются с ростом содержания кремния. Этот фактор может быть причиной того, что в слоях с высоким и низким содержанием кремния доминируют разные процессы.

В работе [326] предложена теоретическая модель расчета деформаций в облученном кристалле и получено следующее выражение для скорости деформации A из выражения (7.7)

$$A = 0.463 \frac{1 + \nu}{5 - 4\nu} \cdot \frac{\beta \frac{dE_e}{dx}}{\rho C}, \quad 7.8$$

где ν – отношение Пуассона, β – коэффициент термического расширения, ρ – плотность вещества, C – удельная теплоемкость. Согласно этому выражению параметр A пропорционален электронным потерям ионов $\frac{dE_e}{dx}$. При использовании известных констант для SiO_2 $\nu = 0.2$, $\beta = 5.5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, $\rho = 2.2 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$, $C = 10^3 \text{ Дж/(кг·K)}$ получается значение, совпадающее с экспериментальными данными работы [372]. Результаты расчета зависимости деформаций, возникающих в слое SiO_2 , от величины электронных потерь ионов представлены на рис. 7.23.

Эффекты, наблюдаемые при взаимодействии ионов высоких энергий с нанокристаллами, уже существующими в SiO_2 , определяются соотношением диаметров нанокристалла и трека иона. Так в работах [374, 375] на примере германиевых нанокластеров показано, что, если размер нанокристалла такой, что при использованной дозе не происходит плавление наночастицы, то ее форма не меняется при низких дозах. С увеличением дозы сферическая форма меняется на эллипсоидальную, причем вдоль направления трека размер наночастицы уменьшается. Механизм такого изменения формы нанокристалла определен и связан с анизотропными деформациями частицы, которые обсуждались выше. При этом происходит аморфизация нанокристалла и его частичное растворение [376].

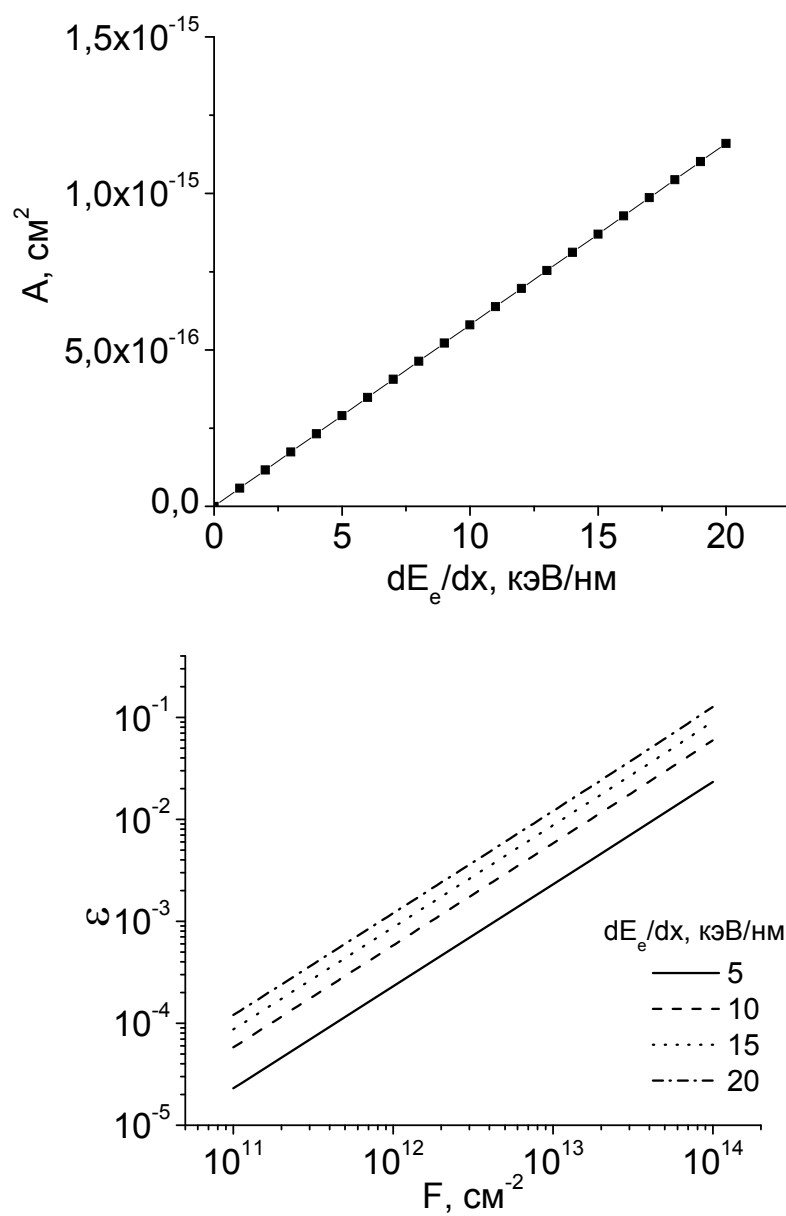


Рис.7.23. Зависимость скорости деформации A из выражения (7.7) от электронных потерь иона и величины деформации, возникающей в слое SiO_2 при облучении дозой F .

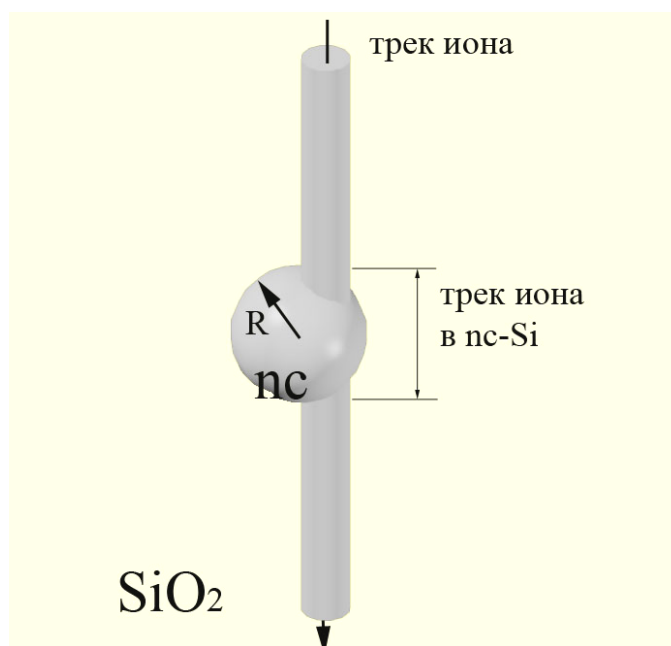


Рис.7.24. Условная схема взаимодействия иона с наночастицей

Таблица 7.3. Параметры облучения и максимальный радиус нанокристаллов кремния, которые должны плавиться при облучении соответствующими ионами.

Ион	Энергия, МэВ	Электронные потери в Si, кэВ/нм	Электронные потери в SiO ₂ , кэВ/нм	R, нм
Kr	90	8.0	7.1	≤40
He	130	12.3	10.5	≤43
Bi	65 - 670	9.1-23	7.9-18	≤50-68

Если размер наночастицы меньше или соизмерим с размерами трека, то нанокристалл вытягивается вдоль трека иона. Считается [347], что пороговое значение электронных потерь, при которых в SiO_2 начинается плавление в треке $\frac{\partial E_e}{\partial x} = 6 \text{ кэВ/нм}$. Условная схема взаимодействия иона с наночастицей представлена на рис.7.24 [370], где изображен трек иона, пересекающийся с нанокристаллом радиуса R , расположенным в слое SiO_2 . Длина области пересечения трека и частицы, обозначенная как $L_{nc} \leq 2R$. Плавление частицы будет происходить, если энергия, выделенная в части трека длиной L_{nc} , будет достаточна для плавления

$$\frac{dE_e}{dx} L_{nc} \geq \frac{4\pi}{3} R^3 H_m \rho_{nc}, \quad 7.9$$

где H_m и ρ_{nc} – теплота плавления и плотность материала наночастицы. Используя выражение 7.9 можно оценить максимальный радиус кремниевой наночастиц, плавление которых будет происходить при использованных нами ионах. Плотность кремния составляет $\rho_{\text{NP}} = 2.33 \text{ г/см}^3$, теплота плавления $H_m = 164 \text{ Дж/г}$, электронные потери использованных ионов и R приведены в таблице 7.3. Видно, что во всех случаях размеры нанокристаллов меньше величин R , приведенных в таблице. Это означает, что именно этот более сложный случай, когда имеет место и плавление локальных областей, и анизотропные деформации реализуется в наших слоях nc-Si/SiO₂. Однако, при увеличении концентрации нанокристаллов и формировании кластеров из нанокристаллов, величина анизотропных деформаций будет уменьшаться и, соответственно, роль плавления возрастать. В результате цепочки нанокристаллов направленные вдоль треков будут сохранять кристалличность, а цепочки, несовпадающие с треками частично аморфизоваться. В целом это будет приводить к общему упорядочению нанокристаллов вдоль ионных треков.

Такая же ситуация гораздо проще создается в случае металлических включений в диэлектрической матрице и, как показано в последнее время [376,377,378], с помощью облучения достаточно большими дозами и энергиями ионов можно формировать в треках длинные нитевидные наночастицы размерами до 200-300 нм с диаметром 3-5 нм [379], что представляет практический интерес. Как показано в нашем случае, что уже при использованных нами режимах облучения упорядоченная система нанокристаллов проявляет низкоразмерные свойства, нехарактерные для трехмерных массивов нанокристаллов.

7.7. Выводы к главе 7

1. В работе проведено сравнение структурных, оптических и электрических свойств слоя диоксида кремния, содержащего нанокристаллы кремния. Окисел, содержащий нанокристаллы кремния, был создан со-распылением диоксида кремния и кремния из источников, разнесенных на расстояние 96 мм, с последующим отжигом для формирования нанокристаллов. В результате содержание избыточного кремния (и, соответственно, концентрация нанокристаллов) в слое SiO_x варьировалась вдоль образца в широких пределах (4-96%). Обнаружено, что величина заряда, захваченного на нанокристаллы, имеет резко выраженный максимум при содержании избыточного кремния приблизительно 25-35% в зависимости от долей избыточного кремния в нанокристаллах и аморфных включениях. Обнаружено, что положение максимума заряда в зависимости от состава слоя строго коррелирует с максимальной интенсивностью фотолюминесценции. Показано, что причиной такой корреляции является формирование кластеров нанокристаллов и делокализации электронов внутри кластеров. При содержании избыточного кремния в окисле 33–45% происходит уменьшение заряда на нанокристаллах и ослабление фотолюминесценции практически до нуля и возникновение перколяционной проводимости.
2. Применение зарядовой спектроскопии позволило наблюдать пик Q-DLTS, который на разных участках температурного интервала 80 – 300 К давал от одного до трех значений энергии активации. Значения энергии активации варьировались вдоль образца в зависимости от величины заряда в диэлектрике и от плотности собственных ловушек в слое SiO_x . Обосновано, что данный пик связан с перезарядкой квантово размерных уровней в nc-Si, а абсолютные значения энергий представляют собой сумму энергии уровня нанокристалла и некоторой добавки, зависящей от изгиба зон на границе Si/SiO₂ с подложкой. Исходя из разницы энергий, экспериментально определенных уровней размерного квантования nc-Si и расчета основных и возбужденных состояний в сферическом нанокристалле, был оценен размер нанокристаллов. Для двух исследованных структур получены значения 2.7 - 4.0 нм и 3.3 - 5.1 нм, что хорошо коррелирует с данными фотолюминесценции и микроскопии.
3. Установлено, что облучение слоев SiO_2 , содержащих избыточную концентрацию кремния, ионами высоких энергий приводит к целому ряду значительных изменений структурных, электрических и оптических характеристик данных слоев. Изменения в распределении и структуре нанокристаллов при облучении ионами с электронными потерями более 6 кэВ/нм заключаются в следующем: (1) формируются вертикально упорядоченные массивы нанокристаллов вдоль треков ионов, (2) меняется морфология nc-Si

слоях. Облучение – это единственный способ, позволяющий получать массивы нанокристаллов с одинаковой ориентацией атомных плоскостей.

4. Исследования фотолюминесценции показали, что после облучения ионами с максимальными ионизационными потерями энергии (Bi) наблюдается: (1) расширение диапазона составов слоя (значений избыточных концентраций кремния), при которых наблюдается фотолюминесценция, (2) усиление интенсивности фотолюминесценции при относительно низких дозах ионов, или ее ослабление при высоких. Показано, что расширение диапазона составов слоя и рост интенсивности фотолюминесценции связаны с формированием дополнительных нанокристаллов при облучении. Увеличение дозы имплантации приводит не только к росту концентрации nc-Si, но и к формированию их кластеров. В случае более низких электронных потерь ионов (Kr), вместо перечисленных выше, обнаружены изменения положения максимума пика на спектрах фотолюминесценции, свидетельствующие об изменении размера нанокристаллов в зависимости от концентрации избыточного кремния.

5. После воздействия ионов высоких энергий на вольт-фарадных характеристиках, измеренных при разных частотах, появляется система пиков, амплитуда которых растет с уменьшением частоты измерения. Такое проявление резонансного туннелирования по литературным данным наблюдают только для системы, состоящей из слоя одинаковых по размеру nc-Si, расположенных между двумя туннельно-прозрачными слоями окисла. В нашем случае аналогичные зависимости обнаружены для толстых слоев SiO_x , после возникновения упорядоченного распределения нанокристаллов и наблюдаются впервые. Предлагается модель, позволяющая объяснить возникновение пиков (коллективные перезарядки нанокристаллов), выполнены оценки емкости nc-Si и размера nc-Si из напряжений, при которых наблюдаются пики. Получено хорошее согласие с данными микроскопии и фотолюминесценции.

6. Кроме изложенного выше, в облученных структурах обнаружено (1) сдвиг порога перколяции, или появление второго порога при более низком содержании избыточного кремния (2) изменение механизмов проводимости через слой nc-Si : SiO_2 . Установлено, что изменения, происходящие под действием ионов, зависят от состава слоя. В случае невысокого содержания избыточного Si (менее 40%) было обнаружено значительное увеличение концентрации nc-Si. В случае высокого содержания Si (более 40%) наряду с модификацией нанокристаллов проявляются эффекты, связанные с аморфизацией

7. Полученные результаты демонстрируют новый подход создания вертикально упорядоченных массивов одинаково ориентированных нанокристаллов, обладающих уникальными электронными и квантовыми свойствами, которые не могут быть получены с помощью других известных технологий.

Основные результаты и выводы

В результате комплексных исследований установлены закономерности введения локализованных состояний, определяющих электронные свойства гетеросистем на основе кремния, в пространственно неоднородных деформационных полях и в условиях гидростатического сжатия. Изучены электронные свойства и условия введения активных центров, определены электронные спектры состояний на гетерограницах, спектры уровней квантовых точек и квантовых ям в нанометровых слоях гетероструктур. Найден и разработан ряд новых подходов и технологических процессов, способных направленно модифицировать свойства гетеросистем на основе кремния. Найдены пути создания новых наноструктурированных гетеросистем, обладающих уникальными электронными и квантовыми свойствами, которые не могут быть получены с помощью других известных технологий. Выполненный комплекс исследований позволил установить общую картину протекающих процессов и дать рекомендации для решения ряда прикладных задач.

1. Установлено, что гидростатическое сжатие ($\sim 1 - 1.5$ ГПа) объемного кремния или гетероструктур на его основе значительно меняет результат их термообработок из-за изменения энергий активации различных процессов. Энергия активации диффузии кислорода уменьшается почти в 3 раза при использовании давления, уменьшаются диффузионные параметры ряда других примесей. На несколько порядков изменяются равновесные концентрации дефектов, активных центров, размер и концентрации примесных включений. Концентрация активных комплексов, содержащих вакансии, на 1-2 порядка возрастает. В результате использование давления позволяет направленно менять набор и концентрацию активных центров и тем самым определять электронные свойства кремния и гетеросистем на его основе.

2. Обнаружено, что внутренние деформации в отсеченном слое кремния структур КНИ стимулируют введение центров с мелким донорным или акцепторным уровнем и концентрацией $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В результате проводимость слоя кремния определяется не исходным легированием материала, а данными центрами. В случае использования термообработок под давлением концентрация центров возрастает еще на 1-2 порядка. Установлено, что центры включают в себя радиационные дефекты, введенные во время имплантации ионов, используемых для создания структур. Предложена модель донорного центра, согласно которой он представляет собой мультивакансионный комплекс с участием междоузельного атома в качестве активирующего элемента.

3. Показано, что при введении пар Френкеля в слои с анизотропными деформационными полями возрастает эффективность разделения их компонентов.

4. Экспериментально показано, что использование давления во время отжига гетероструктур позволяет управлять типом аккумулируемых дефектов и эффективностью геттерирования. Эффект зависит от соотношения модулей упругости различных слоев. В структурах кремний-на-изоляторе высокое давление эффективно удаляет дефекты из отсеченного слоя кремния при относительно низких температурах ($\geq 1000^\circ\text{C}$), благодаря геттерированию междоузельных атомов в скрытый окисел. Тогда как, в случае отжига при атмосферном давлении эти междоузельные атомы образуют крупные структурные дефекты в отсеченном слое кремния. Эффект давления становится значительным начиная с величин ~ 0.6 ГПа.

5. Благодаря возможности внешним давлением менять тип дефектов, геттерируемых в диэлектрик многослойных структур, установлена зависимость между видом дефектов, и величиной заряда в диэлектрике и на границе с полупроводником. Геттерирование междоузельных атомов оставляет оба заряда практически постоянными даже в случае формирования на гетерогранице толстого (до 70 нм) обогащенного дефектами переходного слоя. Геттерирование вакансий сопровождается сильным на 1-2 порядка ростом заряда в диэлектрике и на интерфейсных состояниях.

6. Водород, введенный в напряженные структуры с гетерограницами, частично удерживается в них даже после высокотемпературных (до 1200°C) термообработок благодаря геттерированию водорода на границах раздела и в напряженных слоях. В результате в многослойных структурах эффекты пассивации проявляются и после высокотемпературных отжигов. В структурах КНИ присутствие водорода примерно в 3 раза уменьшает плотность состояний на границе Si/SiO₂ и на 2-3 порядка снижает концентрации активных центров в запрещенной зоне всех слоев структур.

7. Установлено, что при формировании границы Si/SiO₂ методом сращивания деформации на границе уменьшаются при высокотемпературных термообработках примерно в 30 раз. Энергетический спектр состояний на такой границе Si/SiO₂ радикально отличается от известного энергетического спектра состояний на границе, созданной термическим окислением. Состояния локализованы в узкой полосе энергий (в интервале от 0.15 до 0.33 эВ от зоны проводимости), характеризуются сильными (~ 0.3 эВ) флуктуациями потенциала на гетерогранице и сдвигом энергетического спектра состояний к меньшим значениям энергий

8. Предложен и реализован подход, создающий условия для проведения исследований электронных свойств тонких нанометровых слоев гетеросистем на основе кремния. Найдено пассивирующее покрытие (монослой 1-остадецена толщиной 2 нм), совокупность свойств которого обеспечивает не только электрическую пассивацию, но и длительную химическую стабилизацию поверхности кремния, германия или SiGe гетероструктур, и может быть использовано в качестве изолирующего слоя при создании барьеров или МДП структур. Проведено экспериментальное исследование системы уровней размерного квантования в пассивированных структурах Si/SiGe/Si с квантовыми ямами SiGe различного состава и, соответственно, с различной величиной деформации. Результаты сопоставлены с расчетом энергетического спектра квантовых ям SiGe и установлено, что основную роль в эмиссии носителей из квантовых ям играет термостимулированное туннелирование. Определены характерные времена термостимулированной эмиссии в зависимости от температуры, состава ямы.

9. Установлено, что при формировании кремниевых нанокристаллов в слоях SiO_x ($0 < x < 2$) в условиях анизотропных температурных и деформационных полей, возникающих в треках ионов высоких энергий, можно создавать вертикально упорядоченные массивы одинаково ориентированных нанокристаллов кремния. В результате значительно изменяются электрические и оптические свойства слоев с нанокристаллами. Найдены режимы облучения, когда (1) перколяционная проводимость вертикально упорядоченных массивов становится на 1-2 порядка выше, чем проводимость в случае случайного распределения и (2) наблюдается усиление в несколько раз фотолюминесценции, связанной с нанокристаллами. Обнаружено, введение дополнительных нанокристаллов под действием облучения и, соответственно, снижение избыточной концентрации кремния, при которой после облучения наблюдается фотолюминесценция и захватывается заряд.

Заключение

Данная работа была выполнена в Институте физики полупроводников СО РАН. Она начиналась в Лаборатории радиационной физики (зав. лаб. д.ф.-м.н. Л.С.Смирнов), а с 1993 г. в Лаборатории физических основ материаловедения кремния (зав. лаб. д.ф.-м.н. В.П.Попов) и затем продолжена в лаборатории физики и технологии трехмерных наноструктур (зав. лаб. д.ф.-м.н., профессор В.Я.Принц).

Автор искренне благодарен д.ф.-м.н. Л.С.Смирнову, д.ф.-м.н. В.П.Попову и д.ф.-м.н. В.Я.Принцу за поддержку и интерес к работе на всех этапах ее выполнения.

Автор искренне благодарен научному консультанту член.-корр. РАН, профессору А.В.Двуреченскому за полезное обсуждение и помощь при подготовке работы.

Автор признателен сотрудникам Института физики полупроводников СО РАН С.С.Шаймееву, к.ф.-м.н. О.В.Наумовой, к.ф.-м.н. В.Ф.Стасю, Л.В.Мироновой, Н.В.Дудченко, к.ф.-м.н. В.И.Ободникову, к.ф.-м.н. А.К.Гутаковскому, к.ф.-м.н. А.Е.Плотникову, к.ф.-м.н. Л.Н.Сафронову, д.ф.-м.н. П.А.Бородовскому, Р.А.Соотс за плодотворное сотрудничество, помощь и поддержку в работе. Автор особо благодарен д.ф.-м.н. З.Ш.Яновицкой за полезные дискуссии и помощь при подготовке работы.

Автор благодарен аспирантам - к.ф.-м.н. Е.П.Неустроеву, Якутский государственный университет, доктору Й.Стано, Циклотронный центр, Словакия, Д.В.Николаеву Институт физики полупроводников СО РАН, и М.Б.Гуляеву, Якутский государственный университет совместная работа с которыми позволила охватить широкий спектр исследований и привела к успешному продвижению работы.

Автор также благодарен к.ф.-м.н. В.А.Скуратову, Объединенный институт ядерных исследований, д.ф.-м.н. М.С.Кагану, к.ф.-м.н. В.И.Полякову, Институт радиотехники и электроники РАН, к.ф.-м.н. С.А.Смагуловой, Якутский государственный университет, проф. А.Мисюку, Институт электронной технологии, Варшава, Польша, проф. Я Бак-Мисюк, Институт физики ПАН, Польша, проф. Х.Лондосу, Афинский университет, Греция, проф. А.Романо-Родригес, Барселонский университет, Испания, доктору П. Форманеку, Институт физики структур, Германия, проф. И.Бальбергу Иерусалимский университет, за успешное сотрудничество при выполнении совместных работ.

,

Литература

1. Desmon-Colinge C.A., Gosele U., Wafer Bonding and Thinning Technologies, MRS Bulletin, 1998, v.12, p.30-34.
2. Collinge J.-P., Silicon-on-Insulator Technology: Materials to VLSI, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1997, - 272 p.
3. Hemment P.L.F., The SOI odyssey, Proceeding of Intern. Symp. Silicon- on-insulator Technology and Devices XI, ed. S.Cristoloveanu, 2003, v.2003-05, p.1-12.
4. Orouji A.A., Kumar M.J., Nanoscale SOI MOSFETs with electrically induced source/drain extension: Novel attributes and design considerations for suppressed short-channel effects, Superlattice and Microstructures, 2006, v.39, N5, p. 395-405.
5. ECS Transactions, SiGe and Ge: Materials, Processing, and Devices, Editor(s): D. Hareme, Boquet J., Caymax M., Cressler J., Iwai H., Koester S., Masini G., Murota J., Reznicek A., Rim K., Tillack B., Zaima S 2007, v.3, N7.
6. Zhang X., Unelind P., Kleverman M., Olajos J., Optical and electrical characterization of SiGe layers for vertical sub-100 nm MOS transistors, Thin Solid Films, 1998, v.336, p.323-325.
7. Kagan M.S., Altukhov I.V., Chirkova E.G., Sinis V.P., Troeger R.T., Ray S.K., Kolodzey J., THz lasing of SiGe/Si quantum-well structures due to shallow acceptors, Phys. Stat. Sol. (b) 2003, v. 235 p.135-140.
8. Sun J., Soref R.A., Silicon-based quantum staircase terahertz lasers, Microelectronic J., 2003, v.34, p.391-393.
9. Dovrat M., Goshen Y., Jedrzejewski J., Balberg I., Sa'ar A., Radiative versus nonradiative decay processes in silicon nanocrystals probed by time-resolved photoluminescence spectroscopy, Phys. Rew. B v.69, p.155311, 2004.
10. Yano K., Ishi T., Hashimoto T., Kobayashi T., Murai F., Seki K., Room temperature single electron memory, IEEE Trnas. Electron Dev. v.41, N9, p, 1994.
11. Dutta A., Oda S., Fu Y., Willander M., Electron transport in nanocrystalline Si based single electron transistors, Jpn. J. Appl. Phys., 39, pp.4647-4650, 2000.
12. Oda S., NeoSilicon materials and silicon nanodivices, Materials Science and Engineering B, v.0 pp.1-5, 2003.
13. Wijaranakula W., Oxygen distribution in a thin epitaxial silicon layer, J. Appl. Phys., 1993, v.73, p.1004 -1006.
14. С.А.Литвиненко, В.Г.Литовченко, В.И.Соколов, Влияние механических напряжений на параметры слоистых гетероструктур SiO₂-Si, Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 1985, т.9, с.39-43.

15. Prinz V.Yu., Precise semiconductor nanotubes and nanocorrugated quantum systems, *Physica E*, 2004, v.24, p.54-62.
16. Принц В.Я. Трехмерные самоорганизующиеся наноструктуры на основе свободных напряженных гетеропленокб Известия ВУЗов «Физика», 2003, т.46, с.35-46.
17. Nakashima S., Izumi K., Analysis of buried oxide layer formation and mechanism of threading dislocation generation in the substoichiometric oxygen dose region, *J. Mater. Res.*, 1993, v.8, pp. 532-534.
18. Izumi K., History of SIMOX material, *MRS Bullitin*, 1998, v.12, pp.20-24.
19. Li W.B., Zhang E.X., Chen M., Li N., Zhang G.Q, Liu Z.L., *Semicond. Sci. Technol*, Formation of total-dose-radiation hardened materials by sequential oxygen and nitrogen implantation and multi-step annealing, 2004, v,19, pp.571 - 576.
20. Abstracts of 203 ESC Meeting, The Seventh International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding Science, Technology, and Applications eds S. Bengtsson, C.E. Hunt, 2003.
21. Bruel M.. Application of Hydrogen ion beams to Silicon On Insulator material technology, *Nucl. Instrum. and Methods, B*, 1996, v.108, p. 313-319.
22. Bruel M. The History, Physics, and Applications of the Smart-Cut Process, *MRS Bulletin*, 1998, n.12, p.35-39.
23. Попов В.П., Антонова И.В., Стась В.Ф., Миронова Л.В., Патент «Способ изготовления структуры кремний-на-изоляторе, N2164719, Приоритет от 28.09. 1999.
24. Krause S., Anc M., Roitman P., Evolution and future trends of SIMOX material, *MRS Bulletin*, 1998, v12, p.25-28.
25. Ogura A., Okabayashi O., Evaluation of commercial ultra-thin Si-on-insulator wafers using laser confocal inspection system, *Thin Solid Films*, v.488, p.189-193.
26. Бир Г.Л., Пикус Г.Е., Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, Наука, 1972, 584 с.
27. Park H., Jones K. S, Slinkman J. A., Law M. E. Effects of Hydrostatic pressure on dopant diffusion in silicon, *J. Appl. Phys.*, 1995, v.78, p.3664-3670.
28. Antonelli A. and Bernholc J., Pressure effect on self-diffusion in silicon, *Phys. Rev. B* 1989, v.40, n.15, 10643 10646.
29. Antonelli A., Kaxiras E., J. Chadi D., Vacancy in silicon revisited: Structure and pressure effects, *Phys. Rev. Lett.* 1998, v.81, n.10, 2088-2091.
30. Misuk A., Jung W.. The Effect of Pressure on the Concentration of Thermal Donors in Czochralski Grown Silicon *Phys. Stat. Sol(b)*, (1996), v.198, p.565-568.
31. Emtsev V. V., Andreev B. A., Misiuk A., W. Jung, Schmalz K. Oxygen aggregation in Czocralski-grown silicon heat treatment at 450⁰C under compressive stress, *Appl. Phys. Lett*,

- 1997, v.71, p.264-266.
32. Anc M. in Ion Implantation - Science and Technology, ed. by J.F.Ziegler, Ion Implantation Technology Co., Maryland, U.S.A., 2000, p. 687.
 33. Данилин А.Б., Ионный синтез скрытых слоев в кремнии и его перспективы в современной микроэлектронике, Электронная промышленность, 1990, в.4, с.55-61.
 34. Борун А.Ф., Бузылев Н.В, Данилин А.Б., Мордкович В.Н., Темпер Э.М., Ионный синтез при одновременной имплантации азота и кислорода в кремнии, Электронная техника, сер.3, Микроэлектроника, 1989, в.1, с.30-41.
 35. Paul D.J., Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits, Semicond.Sci.Technol., 2004, 19, R75-R108.
 36. Van Dillen T., Polman A., Onck P.R., Van der Giessen E., Phys. Rev. B, 2005, 71, 024103.
 37. Van Dillen T., de Dood M.J.A., Penninkhof J.J., Polman A., Roorda S., Vredenberg A.M., Appl. Phys. Lett., 2004, v.84, p.3591-3593.
 38. H.Iechi, S.Saoh, Interrelation of Si Internal Stress and Si/SiO₂ Interface Stress, Jpn. J. Appl. Phys., 1984, v.23, p.L743.
 39. Misiuk A., Karwasz G.P., Cazzanelli M., Jung W., Pavesi L., in MRS Symp. Proceed. "Defects and diffusion in silicon processing", ed. T.D. de la Rubia et al., MRS Pittsburg, Pennsylvania, 1997, v. 469 p. 245-250.
 40. Заводинский В.Г., Гниденко А.А., Мисюк А., Я.Бак-Мисюк, Влияние давления и водорода на образование вакансий и дивакансий в кристаллическом кремнии, ФТП, 2004, т.38, в.11, с.1281-1284.
 41. Воронков В.В., Воронкова Г.И., Батунина А.В., Головина В.Н., Мильвидский М.Г., Гуляева А.С., Тюрина Н.Б., Арапкина Л.В., Генерация термодоноров в кремнии: влияние собственных междоузельных атомов, ФТТ, 2000, т.42, в.11, 1969-1975.
 42. Deak P., Snyder L. C., Corbett J. W. Theoretical studies on the core structure of the 450⁰C oxygen thermal donor in silicon. Phys. Rev. B, 1992, v.45, n.20, p.11612-11625.
 43. Mathiot D., Thermal donor formation in silicon: A new kinetic model based on self-interstitial aggregation, Appl.Phys.Lett., 1987, v.51, p.904-906.
 44. Антонова И.В., Васильев А.В., Панов В.И., Шаймеев С.С., Применение емкостной методики DLTS к исследованию п/п с неоднородным распределением примеси (дефектов), ФТП, 1988, т.22, в.6, с.998-1003.
 45. Антонова И.В., Шаймеев С.С., Температурная зависимость амплитуды пика DLTS в кремнии с глубокими центрами, ФТП, 1991, т.25, в.5, с.847-851.
 46. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф., Кислород в монокристаллах кремния, Киев, Интерпресс ЛТД, 1997. -240с.

47. Borhgesi A., Pivac B., Sassella A., Stella A. Oxygen precipitation in silicon. J. Appl. Phys., 1995, v.77, n.9, p.4169-4244.
48. Newman R.C., The Initial Stage of Oxygen Aggregation in Silicon: Dimmers, Hydrogen, and Self-Interstitials, in Early Stage of Oxygen Precipitation in Silicon, R.Jones (ed.), 1996, Kluwer Academic Publishers , p19-40.
49. Agarwal A., Christinsen K., Venables D., Maher D. M., and Rozgonyi G. A. Oxygen gettering and precipitation at MeV Si⁺ ion implantation induced damage in silicon., Appl. Phys. Lett. 1996, v.69, p.3899-3901.
50. Joly J.P. and Robert V., Influence of the first thermal cycles of an IC process on oxygen precipitation in Cz silicon wafers: a detailed analysis, Semicond Sci.Technol., 1994, v.9, p.105-111.
51. Wagner P., Hage J., Thermal double donors in silicon, Appl. Phys A, 1989, v.49, 123-138.
52. P.Fraundorf, G.K.Fraundorf, and R.A.Craven in VLSI Science and Technology 1985, edited by Bullis W.M and Broydo S., The Electrochemical Society, Pennington,NJ, 1985, p.436.
53. Antonova I.V., Popov V.P. Plotnikov A.E. Misiuk A., Thermal donor and oxygen precipitate formation in silicon during 450C treatments under atmospheric and enhanced pressure, J.Electrochim.Soc., 1999, v.146, p.1575-1578.
54. McQuaid S.A., Binns M.J., Londos C.A., Tucker L.H., Brown A.R., Newman R.C. Oxygen loss during thermal donor formation in Czochralski silicon: New insights into oxygen diffusion mechanisms, J.Appl.Phys., 1995, v.77, n.4, p.1427-1441.
55. Vanhellemont J.,Claeys C , A theoretical study on the critical radius of precipitates and its application to silicon oxide in silicon, J.Appl.Phys. 1992, v.71, p.1073-1079.
56. Vanhellemont J., Diffusion Limited Oxygen Precipitation in Silicon: Precipitate Growth Kinetics and Phase Formation, J.Appl.Phys. 1995, v.78, n.6, p.4297-4299.
57. Inoue N., Wada K., Osaka J.. Time-lag in nucleation of oxide precipitates in silicon due to high temperature preannealing, J.Cryst.Growth, 1987, v.84, 21.
58. Oehrlein G.S., Lindstrom J.L. and Corbett J.W., Carbon-oxygen complexes as nuclei for precipitation of oxygen in Czochralski silicon, Appl.Phys.Lett., 1980, v.40, n.3, p 241-243.
59. Tan T.Y., Kung C.Y., Oxygen precipitation retardation and recovery phenomenon in Cz-Si: experimental observation, J.Appl.Phys., 1986, v.59, n.3, p.917-931.
60. Bouchard R., Schneider J.R., Gupta S., Messolaras S., Stewart R.J., Nadasawa H., Zulehner W., Distribution of the SiO₂ precipitates in large, oxygen rich, Czochralski-grown silicon single crystals after annealing at 750°C, J.Appl.Phys., 1995, v.77, n.2, p.553-562.
61. Schroms M., Brabec T., Budil M., Potzl H., Guerrero E., Huber D., Pongratz P., In: Defect control in semiconductors, Japan, Tokio, 1990, p.239.

62. Harada H., Abe T., Chikawa J., Semiconductor Silicon, eds. H.R.Huff, T.Abe, B.O.Kolbsen The electrochemical Society, Pennington, 1986, p.76.
63. Антонова, И.В., Мисюк А., Попов В.П., Шаймеев С.С., Исследование формирования кислородных преципитатов в кремнии, ФТП, 1997, т.31 в.8, с.852-856.
64. Antonova I.V., Popov V.P., Shaimeev S.S., DLTS investigation of impurity or defect agglomerates in silicon on the example of oxygen precipitates, Proceeding of Conf. Defect Recognition and Image Processing, Templin, Germany, 1997, p.317-320.
65. Antonova I.V., Misiuk A., Popov V.P., Plotnikov A.E., Surma B., Nucleation and formation of oxygen precipitates in Cz grown silicon annealed under uniform stress conditions Physica. B, 1998, v.253, p.131-137.
66. Antonova I.V., Popov V.P., Shaimeev S.S., DLTS study of oxygen precipitate formation in silicon, Physica B, 1998, v.253, n1-2, p.123-130.
67. Omling P., Weber E.R., Montelius Z., Alexander H., Michel J., On the energy spectrum of dislocation in silicon, Phys.Rev. B, 1985, v.32, p.6571-6581.
68. Kveder V.V., Osipyany Yu.A., Schroter W., Zoth G, Electrical properties of dislocations and point defects in plastically deformed silicon, Phys.Stat Sol(a), 1982, v.72, p.701-713.
69. Antonova, I.V., Misiuk A., Popov V., Plotnikov A.E., Surma B., Oxygen precipitate nucleation process in silicon with different oxygen concentration and structural perfection, Solid State Phen. 1997, v.57-58, p.161-166.
70. Antonova I.V., Misiuk A., Popov V., Plotnikov A.E., Surma B., Formation and evolution of the oxygen precipitates in Cz-Si upon high pressure-high temperature treatment, in "Defect and Impurity contamination in Silicon: Their Impact in Device Manufacturing II", ed by B.O.Kolbesen, C.Claeys, 1997, p.98-106.
71. Antonova I.V., Misiuk A., Popov V., Plotnikov A.E., Surma B., Pressure effect on oxygen precipitation nucleation in Cz-Si, its structural evolution and phase transformation, Proceed. XVII Conf. Applied Crystallography, Wisla, Poland, ed. H.Morawiec&D.Stroz, World Scientific, 1998, p.358-361.
72. Lamp C.D., Jeres B.D., Changes in the silicon thermal donor energy level as a function of anneal time, Appl.Phys.Lett., 1991, v.58, n.19, p.2114-2116.
73. Brusa R.S., Karwasz G.P., Tiengo N., Zecca A., Corni F., Calzolari G., Nobili C., He-implantation induced defects in Si studied by slow positron annihilation spectroscopy, J.Appl.Phys., 1999, v.85, n.4, p.2390-2397.
74. Brusa R.S., Karwasz G.P., Zecca A., Corni F., Tonini R., Ottaviani G., Pre-cavities defect distribution in He implanted silicon studied by slow positron beam, Sol.St.Phenomena, 1999, v.69-70, p.385-390,.

75. Antonova I.V., Neustroev E.P., Popov V.P., Stas V.F., Obodnikov V.I., Donor center formation in hydrogen implanted silicon., *Phys.B*, 1999, v.270, n1&2, p.1-5.
76. Антонова И.В., Неустроев Е.П., Попов В.П., Киланов, Д.В., Мисюк А., Формирование донорных центров при различных давлениях в кремнии, облученном ионами кислорода, *ФТП*, 1999, v.33, n10, p.1153-1157.
77. Popov V.P., Antonova I.V., Neustroev E.P., Kilanov D.V., Misiuk A., Enhanced formation of thermal donors in oxygen implanted silicon annealed at different pressures, *Phys.B*, 2000, v.293, p.44-48.
78. Антонова И.В., Неустроев Е.П., Попов В.П., Стась В.Ф., Влияние облучения различными ионами на формирование донорных центров в кремнии., *Перспективные материалы*, 2001, т.1, с.43-48.
79. Neustroev E.P., Antonova I.V., Popov V.P., Stas V.F., Skuratov V.A., Dyduk A.Yu., Thermal donor formation in crystalline silicon irradiated by high energy ions, *NIM B*. 2000, v. 171, n4, p.443-447.
80. Antonova I.V., Neustroev E.P., Stas V. F., Popov V.P., Skuratov V.A., Formation of the Electrically active centers in silicon irradiated by high energy ions and annealed at temperatures 350-1050 C, *Intern. Confer. of Ion Implantation Techno-logy Proceedings* , Austria Eds: H.Ryssel, L.Frey, J.Gyulai, H.Glawischnic. 2000, p115-118.
81. Antonova I.V., Neustroev E.P., Misiuk A., Skuratov V.A., Formation of shallow donors in stress-annealed silicon implanted with high-energy ions, *Solid State Phenomena* 2002, v.82-84, p.243-248.
82. Титов В.В., Роль механических напряжений при легировании материалов с помощью ионных пучков, *Препринт ИАЭ – 3774/11 1983*, М., 48с.
83. Kaniewska M., Antonova I. V., Popov V.P., Study of Complex Free-Carrier Profiles in Hydrogen Implanted and Annealed Silicon, *Phys.Stat.Sol. (c)*, 2003, v.0, n.2, p.715-720.
84. Jung W., Antonova I.V., Popov V.P., Misiuk A., Jun J., Effect of Heat Treatment at Enhanced Pressure on Electrical Properties of Oxygen Implanted Silicon, *Proceed. of IMAPS XXII*, 1998, publ. Krakow 1999, p.191-194.
85. Антонова И.В., Стась В.Ф., Неустроев Е.П., Попов В.П., Смирнов Л.С., Термоакцепторы в облученном кремнии, *ФТП*, 2000, т.34, в.2, с.162 – 167.
86. Смагулова С.А., Антонова И.В., Неустроев Е.П., Скуратов В.А., Релаксация дефектной подсистемы кремния, модифицированной облучением тяжелых ионов высоких энергий, *ФТП*, 2003, т.37, в.5, 565-569.
87. Antonova I.V., Gulyev M.B., Safronov L.N., Smagulova S.A., Competition between Thermal Donors and thermal acceptors in electron irradiated Silicon annealed at temperatures 400-700°C,

88. Agarwal A., Christinsen K., Venables D., Maher D. M., and Rozgonyi G. A. Oxygen gettering and precipitation at MeV Si^+ ion implantation induced damage in silicon., *Appl. Phys. Lett.* 1996, v.69, p.3899-3901.
89. Kalyanaraman R., Haynes T.E., Yoon M., Larson B.C., Jacobson D.C., Grossmann H.-J., Rafferty C.S., Quantitative evolution of vacancy-type defects in high-energy ion-implanted Si: Au labeling and the vacancy implanter, *NIM B*, 2001, v.175-177, p.182-187.
90. Deak P., Snyder L.C., Corbett J.W. Silicon-interstitial – oxygen-interstitial complex as a model of the 450°C oxygen thermal donors in silicon, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, v.66, n.6, p.747-749.
91. Newman R.C., Binns M.J., Brown W.P., Livingston F.M., Messoloras S., Stewart R.J., Wilkes J.G. , *Physica B*, 1983, v.116, p.264-270.
92. Stavola M., Patel J.R., Kimerling L.C., Freeland P.E., Diffusivity of oxygen at the donor formation temperature, *Appl. Phys. Lett.*, 1983, v.42, n.1, 73-75.
93. Романюк Б.Н., Попов В.Г., Литовченко В.Г., Мисиук А., Евтух А.А., Клюй Н.И., Мельник В.П., Механизмы геттерирования кислорода в пластинках кремния с неоднородным распределением механических напряжений, *ФТП*, 1995, т.29, в.1, с.166-173.
94. Antonova, I.V., Misiuk A., Popov V.P., Fedina L.I., Shaimeev S.S., DLTS study of oxygen precipitates in silicon annealed at high pressure, *PhysicaB*, 1996, v.225, n3-4, p.251-257.
95. Антонова И.В., Федина Л.И., Мисюк А., Попов В.П., Шаймеев С.С., Исследование методом DLTS эволюции кислородных преципитатов в Cz-Si при высоких температурах и высоком давлении, *ФТП*, 1996, т.30, в.8, с.1446-1454.
96. Antonova I.V., Misiuk A., Bak-Misiuk J., Popov V.P., Plotnikov A.E., Surma B., Dependence of oxygen precipitate size and strain on external stress at annealing of Cz-Si, *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, v.286, p. 241-245.
97. Antonova I.V., Misiuk A., Zaumseil P., Bak-Misiuk J., Hartwig J. Romano-Rodriguez A., Defects in Pressure-annealed Cz-Si and SiGe/Si, *Proceeding of Conf. Defect Recognition and Image Processing*, Templin, Germany, 1997, p.273-276.
98. Jung J., Lefeld-Sosnowska M., High pressure induced defect formation in silicon single crystals I Characterization of defects and conditions of their creation. *Phil. Mag. A*, 1984, v.50, n.4, p.233-256.
99. Красников Г.Я., Зайцев Н.А., Система кремний – диоксид кремния субмикронных СБИС, *Техносфера*, Москва, 2003, 383 с.
100. Londos C.A., Antonova I.V., Potsidou M., Misiuk A., Bak-Misiuk J., Gutacovskii A.K., A study of the conversion of the VO to the VO_2 defect in heat-treated silicon under uniform stress conditions, *J. Appl.Phys.*, 2002, v.91, n3, p.1198 – 1203.

101. I.V.Antonova, C.A. Londos, J.Bak-Misiuk, A.K.Gutacovskii, M.Potsidou, A. Misiuk, Defects in silicon heat-treated under uniform stress and irradiated with high dose of fast neutrons, *Phys.Stat.Sol.B.*, 2003, v.199, n.2, p.207-213.
102. Jung J. and Lefeld-Sosnowska M., High pressure induced defect formation in silicon single crystals II Mechanism of stress-field formation at precipitates, *Phil.Mag. A*, 1984, v.50, n.4, p.257-274.
103. Romano-Rodriguez A., Bachrouri A., Lopez M., Morante J.R., Misiuk A., Surma B., Jun J., TEM characterization of high pressure – high-temperature treated Czochralski silicon samples, *Mater.Sci.Eng.*, 2000, B73, 250-254.
104. Lindstrom J. and Svenson B., Kinetic study of the 889-cm-1 infrared bands during annealing of irradiated silicon, *Phys.Rev.B*, 1989, v.34, N12, p.8709 – 8717.
105. Londos C.A., Sarlis N.V., Fytros L.G., Infrared studies of defects formed during postirradiation anneals of Czochralski silicon, *J. Appl. Phys.*, 1998, v. 84, p.3569-3573.
106. Misiuk A., Surma H.B., Antonova I.V., Popov V.P., Bak-Misiuk J., Lopez M., Romano-Rodriguez A., Barcz A., Jun J., Effect of External Stress Applied during Annealing on Hydrogen- and Oxygen-Implanted Silicon, *Solid State Phen.*, 1999, v.69-79, p.345-350.
107. А.с. N 2166814 (РФ), 7H01L21/324, Антонова И.В., Попов В.П., Мисюк А., Ратайчук Я., Способ уменьшения структурных нарушений, формирующихся при отжиге кремния, имплантированного кислородом (структуры типа SIMOX)., Оpubл. в БИ, 2001, № 13.
108. Misiuk A., Bak-Misiuk J., Barcz A., Romano-Rodriguez A., Antonova I.V., Popov V.P., Londos C.A., Jun J., Effect of annealing at argon Pressure up to 1.2 GPa on hydrogen-implanted and hydrogen-plasma-etched single crystalline silicon, *Internat.Journ.of Hydrogen Energy*, 2001, v.26, p.483-488.
109. Surma B., Bryja L., Misiuk A., Gawlik G., Jun J., Antonova I.V., Prujarczyk M., Infrared and photoluminescence studies on silicon oxide formation in oxygen-implanted silicon annealed under enhanced pressure, *Crystal Res. Technol.* 2001, v.36 p.943-952.
110. Hulberg T., Lindstrom J.L., Enhanced oxygen precipitation in electron irradiated silicon, *J. Appl. Phys.*, 1992, v.72, p.5130-5138.
111. Bernstein, N., Mehl M.J., Papaconstantopoulos, Papanicolaou N.I., Bazant M.Z., Kaxiras, *Phys.Rev.B*, 2000, v.62, p.4477-
112. Cuendent N., Halicioglu T., Tiller W.A., The energies of microvoid formation in Si as a function of applied hydrostatic stress, *Appl.Phys. Lett.*, 1996, v.69, p.4071.
113. Сафронов Л.Н., Ильницкий М.А., Свойства дефектов в нанокристаллах кремния и свойства нанокристаллов с дефектами, *Микросистемная техника*, 2003, в.9, с.22-26.
114. J.Dzelme Ertsinsh I., B.P.Zapol, A.Misiuk, Structure of oxygen and silicon interstitials in

115. J.Dzelme, Ertsinsh I., B.P.Zapol, A.Misiuk, Structure and diffusion of oxygen and silicon interstitials in silicon, *J. Allows and Compaunds*, 1999, v.286, p.254-257.
116. Blöchl P.E., Van de Walle C. G., Pantelides S. T., First-principles calculations of diffusion coefficients: Hydrogen in silicon, *Phys. Rev. Lett.* 1990, v.64, p.1401 – 1404.
117. Blöchl P.E., Smargiassi E., Car R., Laks D. B., Andreoni W., Pantelides S. T., First-principles calculations of self-diffusion constants in silicon, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, v.70, p.2435 – 2438.
118. Antonelli A., Ismail-Beigi S., Kaxiras E., Pandey K.C., Free energy of the concerted-exchange mechanism for self-diffusion in silicon, *Phys. Rev. B*, 1996, v.53, p.1310-1314.
119. Таланин В.И., Таланин И.Е., О рекомбинации собственных точечных дефектов в бездислокационных кристаллах кремния, *ФТТ*, 2007, т.49, с.450-453.
120. U.Gosele, W.Frank, A.Seeger, *Solid State Commun.* An entropy barrier against vacancy-interstitial recombination in silicon, 1983, v.45, p.31-33.
121. Alouani M., Wills J.M., Calculated optical properties of Si, Ge and GaAs under hydrostatic pressure, *Phys.Rev.B*, 1996, v.54, p.2480-2490.
122. McCluskey M.D., Haller E.E., Interstitial oxygen in silicon under hydrostatic pressure, *Phys.Rev.B*, 1997, v.56, p.9520-9523.
123. Kim S., Herman I.P., Moore K.L., Hail D.G., Bevk J., Hydrostatic pressure dependence of the electronic bound excitons in beryllium-doped silicon, *Phys.Rev.B*, 1996, v.55, p.4434-4442.
124. Kaller W.W. Pressure dependence of oxygen-related defect levels in silicon, *J. Appl. Phys.*, 1984, v.55, p.3471-3476.
125. Антонова И.В., Васильев А.В., Панов В.И., Шаймеев С.С., Применение емкостной методики DLTS к исследованию п/п с неоднородным распределением примеси (дефектов), *ФТП*, 1988, т.22, в.6, с.998-1003.
126. Антонова И.В., Шаймеев С.С., Температурная зависимость амплитуды пика DLTS в кремнии с глубокими центрами, *ФТП*, 1991, т.25, в.5, с.847-851.
127. Астрова Е.В., Лебедев А.А., Новый способ обработки спектров, *ФТП*, 1990, в.24, н.3, 549-552, Астрова Е.В., Лебедев А.А., Емкостные измерения профиля распределения и поверхностной концентрации в тонких легированных слоях, *ФТП*, 1985, в.19, н.8, с.1382-1389.
128. Griado J., Gomes A., Calleja E., Munoz E., Novel method to determine capture cross section activation energies by deep level transient spectroscopy techniques *Appl. Phys. Lett.*, 1983, v.52, n.8, p.660-661.
129. Lee W.J., Borrego J.M., Minority-carrier emission effect in deep level transient

130. Hu S.M., Oxygen Precipitation in Silicon, ., in Oxygen, carbon, hydrogen and nitrogen in silicon, ed. Millesen J.C., Pertion S.J., Corbett J.W., Pennycook S.J., Materials Reserch Society, Princeton, NJ, p206-265, 1986.
131. Poggi A., Merii M., Susi E., Angelucci R., Sargo A., Effects of Silicon Ion-Beam Mixing on p+/n Diodes: DLTS Analyses of the Induced Defects, Phys. Stat. Sol. (a), 1990, v. 121, K135-137.
132. Lang V. D. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors. J. Appl. Phys., 1974, v.45, n.7, p.3023-3032.
133. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984, т.1, - 456с.
134. Крузе Г.А., Тетельбаум Д.И., Зорин Е.И., Шитова Э.В., Павлов П.В., Исследование слоев нитрида кремния, синтезированных ионно-лучевым методом, Неорганические материалы, 1975, т.11, в.8, с.1381 – 1384.
135. Yi W.B., Zhang E.X., Chen M., Li N., Zhang G.Q, Liu Z.L., Formation of total-dose-radiation hardened materials by sequential oxygen and nitrogen implantation and multi-step annealing, Semicond. Sci. Technol, 2004, v,19, pp.571 - 576.
136. Danilin A.B., Mordkovich V.N., Heterogeneous Ion synthesis of insulating layers in silicon Inter. Confer. On Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials, 1989, Dresden, GDR, p.803-807.
137. Zheng Z., Liu Z., Zhang G., Li N., Li G., Ma H., Zhang E., Zhang Z., Wang X., Semicond. Sci. Technol., 2005, v.20, N 6, p.481-484.
138. Antonova I.V., Misiuk A., Londos C.A., Electrical Characteristics of SOI-Like Structures Formed in Nitrogen or Oxygen Implanted Silicon Treated under High Pressure, Silicon-on-Insulator Technology and Devices XII, PV-2005-03, Editors: G.K.Celler, S.Cristoloveanu, J.G.Fossum, F.Ganiz, K.Izumi, Y.W.Kim, 2005, p.325-330.
139. Misiuk A., Surma B., Barcz A., Orlinska K., Bak-Misiuk J., Antonova I.V., Dub S., Strain and defect engineering in Si/Si₃N₄/Si by high temperature-pressure treatment, Materials Science & Engineering B, 2005, v.124&125, p.174-178
140. Antonova I. V., Misiuk A., Londos C. A., Electrical properties of multiple-layer structures formed by implantation of nitrogen or oxygen and annealed under high pressure, J. Appl. Phys., 2006. 99, 033506.
141. Андреевский Р.А., Нитрид кремния – синтез и свойства, Успехи химии, 1995, т.64, в.4, 311-329.
142. Nygren E., Aziz M.J., Tumbull D., Effect of pressure on the solid phase epitaxial regrowth rate of Si, Appl. Phys. Lett. 1985, v.47, p.232-233.

143. Lu G.Q., Nygren E., Aziz M.J., Tumbull D., Interferometric measurement of the pressure-enhanced crystallization rate of amorphous Si, *Appl. Phys. Lett.* 1989, v.54, p.2583-2585.
144. Meekison C.D., Booker G.R., Reeson K.J., Hemment P.L.F., Peart R.F., Chater R.J., Kilner J.A., Davis J.R., A transmission electron microscope investigation of the dose dependence of the microstructure of silicon-on-insulator structures formed by nitrogen implantation of silicon, *J. Appl. Phys.*, 1991, v.69, p.3503-3511.
145. Демидов, Е.С., Казаринов В.В., Лабанов Д.А., Марков К.А., Сдобняков В.В., Дальнейшее влияние облучения ионами аргона на синтез стехиометрической фазы нитрида кремния в слоях Si_xN_y , сформированных ионной имплантацией, *ФТП*, 2001, т.35, в.1, 21-24.
146. Казаринов В.В., Марков К.А., Сдобняков В.В., Демидов, Е.С., Изменение свойств ионно-синтезированной гетеросистемы Si_xN_y -Si стационарным постимплантационным отжигом и дальнедействующим ионным облучением, *ФТП*, 2002, т.36, в.9, 1060-1065.
147. Jung J., Lefeld-Sosnowska M., *Philos.Mag. A* , v. 50, p.238-242, 1984.
148. Antonova I.V., Misiuk A., Bak-Misiuk J., Popov V.P., Plotnikov A.E., Surma B., Dependence of oxygen precipitate size and strain on external stress at annealing of Cz-Si , *J. of Alloys and Compounds* v.286, p.241-245, 1999.
149. Antonova I.V., Londos C.A., Bak-Misiuk J., Gutacovskii A.K., Potsidou M., Misiuk A., Defects in silicon heat-treated under uniform stress and irradiated with high dose of fast neutrons *Phys. Stat. Sol.(a)*, v.199, p.207-213, 2003.
150. Захаров Б.Г., Устинов Б.М., *Электронная техника, сер. Материалы*, т.2, с.71 - , 1972.
151. Bjorkman C.H., Fitch G.T., Lucovsky G., Correlation between mid-gap interface state density and thickness-averaged oxide stress and strain at Si/SiO₂ interfaces formed by thermal oxidation of Si, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, v.56, p. 1983-1985.
152. Fitch J.T., Kobeda E., Lucovsky G., Irene E.A., Effects of thermal history on stress-related properties of very thin films of thermally grown silicon dioxide, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1989, v.7, p.153-162.
153. Fitch J.T., Bjorkman C.H., Lucovsky G., Pollak F.H., Yin X., Intrinsic stress and stress gradients at the SiO₂/Si interface in structures prepared by thermal oxidation of Si and subjected to rapid thermal annealing, *J.Vac. Sci. Technol. B*, 1989, v.7, p.775-781.
154. Rubloff G.W., Hofmann, Liehr M., Young D.R., Defect microchemistry at the SiO₂/Si interface, *Phys. Rev. Lett.*, 1987, v.58, p.2379-2382.
155. Tromp R., Rubloff G.W., Balk P., LeGoues F.K., High-temperature SiO₂ decomposition at the SiO₂/Si interface, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, v.55, p.2332-2335.
156. Devine R.A.B., Warren W.L., XuJ.B., Wilson I.H.,Paillet P., Leray J.-L., Oxygen gettering

175-186.

157. Lida T., Itoh T., Noguchi D., Takanashi Y., Takano Y., Kanda Y., Residual lattice strain in thin silicon-on-insulator bonded wafers: Effects on electrical properties and Raman shifts J. Appl. Phys., 2001, v.89, p.2109-2114.
158. Mendicino M., Yang I., Cave N., Veeraraghavan S., Gilbert P., Proceedings of the 1997 IEEE international SOI conference, 1997, p132.
159. Iwamatsu T., Yamaguchi Y., Ipposhi T., Maegawa S., Inoue Y., Nishimura T., IEEE Trans. Electron. Devices, 1997, v.18, p.499.
160. Cho Y., Cheung N.W., Low temperature Si layer transfer by direct bonding and mechanical ion cut, Appl. Phys. Lett., 2003, v.83, p.3827-3829.
161. Ichimura M., Ito S., Arai E., Changes in carrier profiles of bonded SOI wafers with thermal annealing measured by the spreading resistance method, Solid St. Electron., 2002, v.46, p.545-553.
162. Usami A., Kaneko K., Ito A., Wada T., Ishigami S., Deep level transient spectroscopy study of bonded wafers, Semicond. Sci. Technol., 1994, v.9, p.1366-1369.
163. Bruni M., Bisero D., Tonini R., Ottaviani G., Queirolo G., Bottini R., Electrical studies on H-implanted silicon, Phys. Rev. B, 1994, v.49, p.5291-5299.
164. Palmetshofer L., Reisinger J., Defect levels in H^+ -, D^+ -, and He^+ -bombarded silicon, J. Appl. Phys., 1992, v.72, p.2167- 2173.
165. Huang L.-J., Tong Q.-Y., Lee T.-H., Chao Y. L., Gosele U., Onset of blistering in hydrogen-implanted silicon, Appl. Phys. Lett., 1999, v.74, 982-984.
166. Bruel M., Aspar B., Aberton-Herve A.-J., Smart-Cut: A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding, Jpn. J. Appl. Phys., Pt1, 1997, v.36, p.1636-1641.
167. M.BrueI, History, Physics, and Applications of the Smart-Cut Process, MRS Bulletin, 1999, 12, 35-37.
168. Antonova I.V., Popov V.P. Bak-Misiuk J., Domagala J.Z., Characterization of the silicon - on - insulator structures by high-resolution x-ray diffraction, J. Electrochem. Soc., 2002, v.149, n.8, p.490-493.
169. Popov V.P., Antonova I.V., Bak-Misiuk J., Domagala J.Z., Defect transformation study in silicon –on –insulator structures by high- resolution X-Ray diffraction, Materials Science in Semicond. Processing, 2001, v.4, p.35-37.
170. Kimura S., Ogura A., Precise Measurement of Strain Induced by Local Oxidation in Thin Silicon Layers of Silicon-on-Insulator Structures, Jpn. J. Appl. Phys, 1998, v.37, p1282-1284.

171. Cohen G.M., Mooney P.M., Jones E.C., Chan K.K., Solomon P.M., Wong H-S.P. Characterization of the silicon on insulator film in bonded wafers by high resolution x-ray diffraction, *Appl. Phys. Lett.* 1999, v.75, p. 787-789.
172. Popov V.P., Antonova I.V., Stas V.F., Mironova L.V., Gutakovskii A.K., Spesivtsev E.V., Franzusov A.A., Mardegov A.S., Feofanov G.N., Properties of extremely thin silicon layer in silicon-on-insulator structure formed by smart-cut technology, *J. Mater. Sci. Eng. B*, 2000, v.73, p.82–86.
173. Single C., Prins F.E., Kem D.P., Simultaneous operation of two adjacent double dots in silicon, *Appl. Phys. Lett.* 2001, v.78, p.1421-1423.
174. Tabe M., Kumezawa M., Ishikawa Y., Quantum- Confinement Effect in Ultrathin silicon layer of SOI Structure, *Jpn. J. Appl. Phys*, 2001, v.40, p.L131-133.
175. Balasubramanian S., Chang L., Choi Y.-K., Ha.D., Lee J., Ranade P., Xiong S., Bokor J., Hu C., King T.-J.King, Extremaly scaled Fin-Fets and ultra-thin body, *Proceed. of Intern. Symp. Silicon- on-insulator Technology and Devices XI*, ed. S.Cristoloveanu, 2003, v.2003-05, p.197-208.
176. Shroter E., Hopfe S., Tong Q.Y., Gosele.U., Skorupa W., Growth of Buried Oxide Layers of Silicon-on-Insulator Structures by Thermal Oxidation of the Top Silicon Layer, *J. Electrochem Soc.* 1997, v.144, p.2205-2210.
177. Антонова И.В., Стась В.Ф., Бак-Мисюк Я., Ободников В.И., Спесивцев Е.В., Попов В.П., Электрофизические и структурные свойства тонких отсеченных слоев кремния в структурах кремний –на –изоляторе, *Известия АН*, 2003, т.67, в.2, с.175-178.
178. Антонова И.В., Дудченко Н.В., Николаев Д.В., Попов В.П., Способ получения структур кремний- на –изоляторе, патент РФ №2003136457/28 от16.12.2003, публикация БИ от 05.20.2005.
179. Ogura A., Patent US, N518692 / 09, Silicon-on-insulator substrate, 2000.
180. Kissinger G., Morgensten G., Vanhelemont J., Graf D., Lambert U., Richter H., Internal oxidation of the vacancy agglomerates in Czochralski silicon wafers during high-temperature anneals, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, v.72, n.2, p.223-225.
181. Aga H., Nakano M., Mitani K., Study of the HF defects in thin, bonded silicon –on – insulator dependent on original wafers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, v.38, p.2694 – 2698.
182. Schroter E., Hopfe S., Tong Q.Y., GoseleU., Skorupa W., Growth of Buried Oxide Layers of Silicon-on-Insulator Structures by Thermal Oxidation of the Top Silicon Layer, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1997, 2205.
183. Schroter W., Cerva H., Interaction of Point Defects with Dislocations in Silicon and Germanium: Electrical and Optical Effects, *Solid State Phenomena*, 2002, v.185-86, 67-144.

184. Pizzini S., Leoni E., Binetti S., Acciarri M., LeDonne A., Pichaud B., Luminescence of Dislocations and Oxide Precipitates in Si, *Solid State Phenomena*, 2004, v.95-96, 273-282.
185. Зи С.Технология СБИС, М., Мир, 1986, с 202.
186. Nagwa C.S., Hall S., *Semicond. Sci. Technol.* 1994, v.9, p.1069-1072.
187. I.V.Antonova, D.V.Nikolaev, O.V.Naumova, V.P.Popov, Hydrogen-related phenomena in SOI fabricated by using H^+ ion implantation, *Solid State Phenomena* 2002, v. 82-84, p.491-496.
188. Антонова И.В., Стась В.Ф., Попов В.П., Ободников В.И., Гутаковский А.К., Проводимость КНИ структур, полученных сращиванием пластин кремния с использованием имплантации водорода, *ФТП*, 2000, т.34, в.9, с.1054-1057.
189. Cristoloveanu S., Li S.S., *Electrical Characterization of Silicon-on-Insulator Materials and Devices*, Kluwer, Dordrecht (1995).
190. Nagai K., Sekigawa T. and Hayashi Y. Capacitance-voltage characteristics of semiconductor-insulator-semiconductor (SIS) structure. *Solid-State Electronics.*, 1985, v.28, n.8, p.789-798.
191. Antonova I.V., Popov V.P., Stas V.F., Gutakovskii A.K., Plotnikov A.E., Obodnikov V.I., Splitting and electrical properties of the SOI structure formed from the heavily boron doped Silicon with Using of the smart-Cut technology, *Microelectronic Engineering* 1999, v.48, p.383-386.
192. Antonova I.V. Popov V.P., Stas V.F., Mironova L.V., Neustroev E.P., Gutakovskii A.K., Franzusov A.A., Feofanov G.N., Structural and electrical properties of silicon on isolator structures manufactured on Fz- and Cz-silicon by Smart-Cut technology, "Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices, P.L.F.Hemment at al. 2000, p.47-54, Kluwer Academic Publisher, Netherlands.
193. Hara, T., Kakizaki, Y., Oshima, S., Kitamura, T. Annealing effects in the delamination of H implanted silicon, *Electrochem. Soc. Proceedings*, 97-23, 33-38, (1998)
194. Corbett, J.W., Bourgoin, J.C., Ccheng, L.J., Corelli, J.C., Lee, Y. H, Mooney, P. M, Weigel, C. In: *Radiation Effects in Semiconductors. Conf. Ser. N 31*, Inst. of Phys. London – Bristol, 1976, p. 1 – 11.
195. Stain, H.J., Hahn S. Depth Profiles for Hydrogen-Enhanced Thermal Donor Formation in Silicon: Spreading Resistance Probe Measurements, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, v.142, p.1242-1247.
196. Батавин В.В., Сальник З.А., Влияние акцепторов на генерацию термодоноров в кремнии, содержащем кислород, *Электронная техника, Материалы*, 1980, в.5, p.42-45.
197. Antonova I.V., Nikolaev D.V, Naumova O.V., Popov V.P., Hydrogen-related phenomena in SOI fabricated by using H^+ ion implantation, *Solid State Phenomena* 2002, v.82-84, p.491-496.

198. Асеев А.Л., Федина Л.И., Хеэль Д., Барч Х., Скопления междоузельных атомов в кремнии и германии. Новосибирск, Наука, (1991), 149с.
199. Antonova I.V., Nikolaev D.V., Naumova O.V., Popov V.P., Comparison of electrical properties of silicon-on-insulator structures fabricated with use of hydrogen slicing and BESOI, *Electrochem and Electron. Lett.* 2004, v. 7, т.3, p. F21-F23.
200. Astrova E.V., Kozlov V.A., Lebedev A.A., Voronkov V.B., Identification of process induced defects in silicon power devices, *Solid State Phenomena*, 1999, v.69&70, p.539-544.
201. Антонова И.В., Стась В.Ф., Бак-Мисюк Я., Ободников В.И., Спесивцев Е.В., Попов В.П., Электрофизические и структурные свойства тонких отсеченных слоев кремния в структурах кремний –на –изоляторе, *Известия АН*, 2003, т.67, в.2, с.175-178.
202. Yajima Y., Natsuaki N., Yokogawa K. Nishimatsu S., Distribution of paramagnetic defects formed in silicon by MeV ion implantations, *Nucl. Instr. Meth. B*, v.55, N1-4, 607-610.
203. Dumham S.T., Interaction of silicon point defects with SiO₂, *J. Appl. Phys.*, 1992, v.71, n2, p.685-696.
204. Johnson N.M., Energy-resolved DLTS measurement of interface states in MIS structures, *Appl. Phys. Lett.*, 1979, v.34, p.802-804.
205. Cristoloveanu S., Li S.S., Electrical characterization of silicon-on-insulator materials and device, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1995.
206. Astrova E.V., Kozlov V.A., Lebedev A.A., Voronkov V.B., Identification of process induced defects in silicon power devices, *Solid State Phenomena*, 1999, v.69&70, p.539-544.
207. Antonova I.V., Naumova O.V., Stano J., Nikolaev D.V., Popov V.P., Skuratov V.A., Traps at bonded interface in SOI structures, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, v.79, n27, p.4539 –4540.
208. Антонова И.В., Стано Й., Николаев Д.В, Наумова О.В., Попов В.П., Скуратов В.А., Состояния на границах и центры с глубокими уровнями в структурах кремний на изоляторе., *ФТП*. 2001, т.35, с.948-957.
209. Попов В.П., Антонова И.В., Французов А.А., Наумова О.В., Сапожникова Н.В., Кремний-на-изоляторе: материал и приборные структуры, *Микросистемная техника*, 2001, т.10, с.35-40.
210. Farmer J.W., Lamp C.D., Meese J.M., Charge transient spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 1982, v.41, p.1063-1065.
211. Katsube T., Kakimoto K., Ikoma T., Temperature and energy dependences of capture cross sections at surface states in Si metal-oxide-semiconductor diodes measured by deep level transient spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 1981, v.52, p.3504-3508.
212. Hofmann K., Schulz M., Process-induced interface and bulk states in MOS structures, *J.Electrochim. Soc., Sol.-State Science &Technology*, 1985, v.132, p.2201-2207.

213. Kimerling L.C, in Point and Extended defects in Semiconductors, G.Benedek, A.Cavallini, and W.Schroter, Editors, v.202, 1, NATO ASI Series, New York, 1988, p. 127.
214. Н.А. Ярыкин, Е.Б. Якимов, С.В. Ковешников, О.В. Феклисова. Изменение энергетического спектра дислокаций вследствие их взаимодействия с точечными дефектами, Труды 5 Межд. Конф. По свойствам и структуре дислокаций в полупроводниках, Москва, 1986 с.209.
215. Антонова И.В., Качурин Г.А., Тыщенко И.Е., Шаймеев С.С., Формирование электрически-активных центров за областью торможения ионов при высокотемпературной имплантации в кремний. ФТП, 1996, т.30, в.11 с.2017-2024.
216. Kang H.S., Ahn C.G., Kang B.K.. Method for measuring deep levels in thin silicon-on-insulator layer without any interface effects. J. Electrochem. Soc., 1998, v. 145, n. 10, p. 3581-3585.
217. McLarty P.K., Cole J.W., Galloway K.F., Ioannou D.E., Bernacki S.E.. Deep level transient spectroscopy studies of epitaxial silicon layers on silicon-on-insulator substrates formed by oxygen implantation, Apl. Phys. Lett., 1987, v. 51, n. 14, p. 1078-1080.
218. Gray P.V Silicon-dioxide System, IEEE Trans. Electron Device, 1969, v.8, p.88-98.
219. Haller E.E., Hydrogen in Crystalline Semiconductors, Semicond. Sci. Technol, 1991, v.6, n.2, p.73-84.
220. Vanheusden K., Devine R.A.B., The role of interface states in hydrogen-annealing-induced mobile proton generation at the Si-SiO₂ interface, Appl. Phys. Lett. 2000, v.76, p.3109-3111.
221. Afanas'ev V.V., Stesmans A. Positive charging of thermal SiO₂/Si interface by hydrogen annealing, Appl. Phys. Lett., 1998, v. 72, n. 1, p. 79-81.
222. Stesmans A., Nouwen B., Afanas'ev V.V.. Structural degradation of thermal SiO₂ on Si by high-temperature annealing: Defect generation. Phys. Rev. B, 2002, v. 66, n. 04, p.5307-5316.
223. Антонова И.В., Стано Й., Николаев Д.В, Наумова О.В., Попов В.П., Скуратов В.А.. Трансформация при отжиге в водороде состояний на границах раздела КНИ структур ФТП, 2002, т.36 в.1, с.65–69.
224. Antonova I.V., Stano J., Naumova O.V., Popov V.P., Skuratov V.A., DLTS study of bonded interface in silicon-on-insulator structures annealed in hydrogen atmosphere, Microelectronic Engineering, 2003, v.66, n.1-4, p. 547-552.
225. Antonova I.V., Naumova O.V., Popov V.P., Stano J., Skuratov V.A., Modification of the bonded interface in silicon-on-insulator structures under thermal treatment in hydrogen ambient, J. Appl. Phys, 2003, v.93, n.1, p.426-431.

226. Schröter W., Kveder V., Hedemann H., Interaction of Point Defects with Dislocation in Silicon and Germanium: Electrical and optical effects, *Solid State Phenomena*, 2002, v.82-84, p.213-218.
227. Schröter W., Kronewitz J., Gnauert U., Riedel F., Seibt M., Band like and localized states at extended defects in silicon, *Phys. Rev. B*, 1995, v.52, p.13726-13729.
228. Lida T., Itoh T., Noguchi D., Takanashi Y., Takano Y., Kanda Y., Residual lattice strain in thin silicon-on-insulator bonded wafers: Effects on electrical properties and Raman shifts *J. Appl. Phys.*, 2001, v.89, p.2109-2114.
229. Попов В.П., Антонова И.В., Французов А.А., Сафронов Л.Н., Наумова О.В., Киланов Д.В., Свойства структур и приборов на кремний-на-изоляторе, *ФТП*, 2001, т.35, с.1075-1083.
230. Nicollian E.H., Goetzberger A., *Bell Syst. Techn. Journ.*, 1967, v.46, p.055.
231. Полукристаллические полупроводники, под ред. Г.Харбеке, М, Мир, 1989, 341с.
232. Naumova O.V., Antonova I.V., Popov V.P., Sapognikova N. V., Nastaushev Yu. V., Spesivtsev E.V., Aseev A. L., Conductance oscillations near bonded interface in the ultra thin silicon-on-insulator layers at the room temperature, принята в *Microelectronic Engineering*, 2003, v.66, p.457-462.
233. Антонова И.В., Стучинский В.А., Наумова О.В., Николаев Д.В., Попов В.П., Флуктуации заряда на границе срачивания в структурах кремний на изоляторе, *ФТП*, 2003, т.37, в.11, 1341-1345.
234. Antonova I.V., Staño J., Naumova O., Nikolaev D.V., Popov V.P., Skuratov V.A., *Proceedings Intern. Confer. on Ion Implantation Technology*, Eds: H.Ryssel, L.Frey, J.Gyulai, H.Glawischnic., 2000, p.273 - 278.
235. Johnson N.M., Biegeslsen D.K., Moyer M.D., Chang S.T., Caracteristic electronic defects at the Si/SiO₂ interface, *Appl. Phys. Lett.*, 1983, v.43, p.563-565
236. Поляков В.И., Перов П.И., Ермакова О.Н., Ермаков М.Г., Руковишников А.И., Сергеев В.И., Кинетика фотоотклика и спектры Q-DLTS гетероструктур с изолирующим слоем AlGaAs, изготовленных МОС гибридным способом, *ФТП*, 1989, т.23, с.125-130.
237. Антонова И.В., Попов В.П., Поляков В.И., Руковишников А.И., Ловушки с энергиями вблизи середины запрещенной зоны на границе Si/SiO₂, созданной срачиванием, в структурах кремний - на – изоляторе, *ФТП*, 38(12), 1439-1444, 2004.
238. Antonova I.V., Stano J., Naumova O.V., Skuratov V.A., Popov V.P., Radiation Effects in SOI: Irradiation by High Energy Ions and Electrons, in *Science and Technology of Semiconductor-on-insulator Structures and Devices Operating in a harsh environment*, D.Flandre, A.Nazarov (eds), Kluwer Academic Publisher, Netherlands, 2005, p.215-220.

239. Antonova I.V., Stano J., Naumova O.V., Skuratov V.A., and Popov V.P., DLTS study of silicon-on-insulator structures irradiated with electrons or high energy ions, IEEE Trans. Nucl. Science, 2004, v.51, n.3, p.1257-1261.
240. Mangiagalli P., Levalois M., Marie P., A comparative study of induced damages after irradiation with swift heavy ions, neutrons and electrons in low doped silicon, Nucl. Instr. Meth. B, 1998, v.146, p. 317-322.
241. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. М.: Мир, 1972.- 368 с.
242. Физика радиационных явлений и радиационное материаловедение. Под ред. А.М.Паршина, И.М.Неклюдова, Н.В.Камышанченко, Москва-С.Петербург-Белгород, 1998 г. 378 с.
243. Stano J., Skuratov V.A., Ziska M., Radiation Damage in MOS Structures, Irradiated with High- Energy Heavy Ions and Fast Neutrons, with Regard of Charge DLTS and CV-Measurements Solid State Phenomena, 2002, v.82-84, p.453-457.
244. Vuillaume D., Bourgoin J.C., Transient spectroscopy of Si-SiO₂ interface states, Surf. Science 1985, v.162, p 680-686.
245. Wang K.L., Lee Y.H., Corbett J.W., Defect distribution near the surface of electron – irradiated silicon, Appl.Phys.Lett., 1978, v.33, p.547-548.
246. Mordkovich V.N., Pazin D.M. Abstracts of NATO ARW Science and technology of semiconductor-on-insulator structures and devices operating in a harsh environment, Kiev, 2004, p.60-61.
247. Лебедев А.А., Экке В., Исследование плотности глубоких центров в катодно-распыленных пленках SiO₂ в зависимости от степени окисления кремния, ФТП, 1985, т.19, в.6, 1087 - 1092.
248. Pantelides S.T., Long M., The Physics of SiO₂ and its interfaces, Proc. Intern. Conf., Ed. S.T.Pantelides, N.Y., Prganon Press, 1978, p.339.
249. Herman F., Insolating Films on Semiconductors, Proceed.Intern.Conf.Erlanger, FRG, Ed.M.Schulz, G.Pensel, Berlin, Springer-Verlag, 1981, p.2.
250. T.A.Kirichenko, D.Yu, S.K.Banerjee, G.S.Hwang, Silicon interstitials at Si/SiO₂ interface: Density functional calculations, Phys. Rev. B, 2005, v.72, 035345-1-6.
251. Buczko R., Pennicook S.J., Pantelides S.T., Bonding Arrangment at the Si-SiO₂ and SiC-SiO₂ Interfaces and a Possible Origin of their Contrasting Properties, Phys.Rev.Lett., 2000, v.84, p.943-946.
252. Ramamoorthy M., Poindexter E.H., Atomic dynamics and defect evolution during oxygen precipitation and oxidation of silicon, Appl. Phys. Lett., 1999, v.75, p.115-117.
253. Kageshima H. Shiraishi K., First-Principles Study of Oxide Growth on Si(100) Surfaces and

- at $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ Interfaces, Phys. Rev. Lett. 1998, v.81, p.5936-5939.
254. Vdovin V., Zakharov N., Pippel E., Werner P., Milvidskii M., Ries M., Seacrist M., Falster R., 2009, Phys. Stat., Sol.C, v.6, 1929-1934.
 255. Poindexter E.H., Caplan P.J., Deal B.E., Razouk R.R., Interface states and spin resonance centers in thermally oxidized (111) and (100) silicon wafers, J. Appl. Phys, 1981, v.52, p.879-884.
 256. Geraadi G.J., Poindexter E.H., Caplan P.J., Johnson N.M., Interface traps and Pb centers in oxidized (100) silicon wafers, J. Appl. Phys., 1986, v.49, p.348-350.
 257. Stesmans, Afanasiev V.V., Electrical activity of interfacial paramagnetic defects in thermal (100) Si/SiO₂, Phys. Rev. B, 1998, v.57, 10030.
 258. Afanas'ev V.V., Ericson P., Bngtsson S., Andersson M.O., Wafer bonding induced degradation of thermal silicon dioxide layers on silicon, Appl. Phys. Lett., 1995, v.66 n13, 1653-1655.
 259. Kononchuk O., Korablev K.G., Yarykin N., Rozgoni G.A., Diffusion of iron in the silicon dioxide layer of silicon-on-insulator structures, Appl. Phys. Lett., 1998, v.73 n9, 1206-1208.
 260. Nasarov A.N., Lysenko V.S., Collange J.-P., Flandre D., Nature of high temperature change instability in fully depleted SOI MOSFETs, Proceed. of Intern. Symp. Silicon- on-insulator Technology and Devices XI, ed. S.Cristoloveanu, 2003, v.2003-05, p.455-460.
 261. Maszara W.P., Goetz G., Caviglia A., McKitterick J.B.. Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator, J. Appl. Phys., 1998, v.64, p.4943-4945.
 262. Revesg A.G., Hughes H.L., The defect structure of buried oxide layers in SIMOX and BESOI structures. В книге: J.P. Colinge et al. (eds.), Physical and Technical Problems of SOI structures and Devices, Kluwer Academic Publishers, 1995, p.133-156.
 263. Stahlbush R.E., Campisi G.J., McKitterick J.B., Maszara W., Roitman P., Brown G.A., Electron and hole trapping in irradiated SIMOX, ZMR and BESOI buried oxides, IEEE Trans Nucl. Sci. 1992, 39, p. 2086.
 264. Hovel H., Almonte M., Tsai P., Lee J.D., Maurer S., Kienhenz R., Schepis D., Murphy R., Ronsheim P., Domenicucci A., Bettinger J., Sadana D., Status of 300 mm SOI material: comparison with 200mm, in Proceed. of Intern. Symp. Silicon-on-Insulator Technology and Devices XI, ed. S.Cristoloveanu, V2003-05, Electrochem. Society, 2003, p.87-93.
 265. Николаев Д.В., Антонова И.В., Наумова О.В., Попов В.П., Смагулова С.А., Поведение заряда в скрытом диэлектрике структур кремний – на -изоляторе в электрических полях, ФТП, 2002, т.36, в7, с.853-857.
 266. Lenzlinger M. and Snow E.H.. Fowler-Nordheim tunneling into thermally grown SiO₂. J. Appl. Phys., 1969, v.40, n1, pp.278-283.

267. Massimo V. Fishetti. Generation of positive charge in silicon dioxide during avalanche and tunnel electron injection. *J. Appl. Phys.*, 1985, v. 57, n.8, p. 2860-2879.
268. Kobayashi K., Teramoto A., Miyoshi H.. Origin of positive charge generated in thin SiO₂ films during high-field electrical stress. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 1999, v. 46, n.5, p. 947-953.
269. Lu Yi and Sah Chih-Tang. Two pathways of positive oxide-charge buildup during electron tunneling into silicon dioxide film. *J. Appl. Phys.*, 1994, v. 76, n. 8, p. 4724-4727.
270. Fishetti M.V.. Model for the generation of positive charge at the Si-SiO₂ interface based on hot-hole injection from the anode. *Phys. Rev. B.*, 1985, v. 31, n.4,p. 2099-2113.
271. DiMaria D.J., Cartier E., and Buchanan D.A.. Anode hole injection and trapping in silicon dioxide. *J. Appl. Phys.*, 1996, v. 80, n.1, p. 304-317.
272. Mayo S., Suehle J.S., Roitman P.. Breakdown mechanism in buried silicon oxide films. *J. Appl. Phys.* 1993, v.47, n.6, p.4113-4120.
273. Nazarov A.N., Kilchytska V.I., Barchuk I.P., Tkachenko A.S. and Ashok S.. RF plasma annealing of positive charge generated by Fowler-Nordheim electron injection in buried J. *Vac. Sci. Technol.* 2000, v. B18, p.1254-1261.
274. Ngwa C.S. and Hall S.. Electron trapping studies in multiple- and single-implant SIMOX oxides. *Semicond. Sci. Technol.*, 1994, v. 9, p.1069-1079.
275. O'Reilly E.P., Robertson J., Theory of defects in vitreous silicon dioxide, *Phys. Rev. B*, 1983, v.27, n.6, p.3780-3795.
276. Snow E.H., Grove A.S., Deal B.E., and Sah C.T.. Ion Transport Phenomena in Insulating Films. *J. Appl. Phys.*, 1965, v. 36, n.5, p. 1664-1673.
277. Антонова И.В., Стабилизация заряда на границе со скрытым диэлектриком структур КНИ, ФТП, 2005, т.39, п.10, з.1195-1199
278. Antonova I.V., Modification of Si/SiO₂ interface in SOI structures by hydrogen implantation: radiation tolerance, in *Silicon-on-Insulator Technology and Devices XII*, PV-2005-03, Editors: G.K.Celler, S.Cristoloveanu, J.G.Fossum, F.Ganiz, K.Izumi, Y.W.Kim, 2005, p.137-142.
279. Kagan M.S., Altukhov I.V., Chirkova E.G., Sinis V.P., Troeger R.T., Ray S.K., Kolodzey J., THz lasing of SiGe/Si quantum-well structures due to shallow acceptors, *Phys. Stat. Sol. (b)* 2003, v. 235 p.135-140.
280. Kagan M.S., Altukhov I.V., Chirkova E.G., Sinis V.P., Troeger R.T., Ray S.K., Kolodzey J., THz lasing of SiGe/Si quantum-well structures due to shallow acceptors, *Phys. Stat. Sol. (b)* 2003, v. 235, p.135-140.
281. Chattopadhyay S., Kwa K.S.K., Olsen S.H., Driscolla L.S., O'Neil G., C-V characterization

282. Antonova I.V., Kagan M.S., Polyakov V.I., Golik L.L. and Kolodzey J., Effect of interface states on population of the quantum wells in SiGe/Si structures, *Phys. Stat. Sol. C*, 2005, v.2, p.1924-1928.
283. Kreher K., Capacitance – voltage characteristics of a Quantum Well within a Schottky layer, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1993, v.135, p.597-603.
284. Godbey D.J., J.Lill.V., Deppe J., Hobart K.D., Ge surface segregation at low temperature during SiGe growth by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 1994, v.65, p.711-713.
285. Gebel T., Rebohle L., Skorupa W., Nasarov A.N., Osiyuk I.N., Lysenko V.S., Trapping of negative and positive charges in Ge⁺ ion implanted silicon dioxide layer subjected to high-field electron injection, *Appl. Phys. Lett.* 2002, v.81, p.2575-2577.
286. I.V. Antonova, R.A. Soots, M.B.Guliaev, V.Ya.Prinz, M/S. Kagan, J. Kolodzey, Electrical passivation of Si/SiGe/Si structures by 1-octadecene monolayers, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 102116, 2007.
287. Антонова И.В., Соотс Р.А., Селезнев В.А., Принц В.Я. Электрическая пассивация поверхности кремния органическими монослоями 1-октадецена, *ФТП*, 41 (8), 1010 – 1016, 2007.
288. Antonova I.V, Kagan M.S., Obodnikov V.I., Troeger R.T., Ray S.K., Kolodzey J., Capacitance study of SiGe/Si heterostructures, *Semicond. Science and Technology*, 2005, v.20, pp 335-339.
289. Schamlz K., Yasievich I.N., Collart E.J., Gravesteijn D.J., Deep-Level Transient Spectroscopy Study of Narrow SiGe Quantum Wells with high Ge content *Phys. Rev. B*, 1996, v.54, p.16799-16812.
290. Gad M.A., Evans-Freeman J.H., High Resolution Minority Carrier Transient Spectroscopy of Si/SiGe/Si Quantum Wells, *J. Appl. Phys.*, 2002, v.92, p.5252-5254.
291. Souifi A., Bemond G., Benyattou T., Guillot G., Characterization of Si_{1-x}Ge_x/Si (100) Heterostructures by Photoluminescence and Admittance Spectroscopy, *J. Vac. Sci. Technol.*, 1992, B10, p.2002-2007.
292. Zhang X., Unelind P., Kleverman M., Olajos J., Optical and Electrical Characterization of SiGe Layers for Vertical sub-100 nm MOS Transistor, *Thin Solid Films*, 1998, v.336, p.323-325.
293. Kim K., Kim H.S., Lee H.J., Point-Defect Associated Thermionic Hole Emission from Si/Si_{1-x}Ge_x/Si Quantum Well Structures, *J.Solid State Electrochem.*, 1999, v.3, p.417-423.
294. Daami A., Zerrai A, Marchand J.J., Poortmans J., Bremond G., Electrical defect study in

295. Chretien O., Apetz R., Vescan L., Identification of Dislocations in n-Type Si/Si_{0.88}Ge_{0.22}/Si Heterostructures Deep-Level Transient Spectroscopy, by Semicond. Sci. Technol., 1996, v.11, p.1838-1842.
296. Markevich V.P., Peaker A.R., Murin L.I., Abrosimov N.V., Vacancy - Oxygen Complex in Si_{1-x}Ge_x crystals, Appl. Phys. Lett., 2003, v.82, p.2652-2654.
297. Chung S.-Y., Jin N., Rice A.T., Berger P.R., Growth Temperature and Dopant Species Effects on Deep Levels in Si Grown by Low Temperature Molecular Beam Epitaxy, J. Appl. Phys., 2003, v.93, p.9104-1110.
298. Poss D., Determination of the free energy level of deep centers, with application to GaAs, Appl. Phys. Lett., 1980, v.1.37, p.413-415.
299. Schroter W., Cerva H., Interaction of point defects with dislocations in silicon and germanium: electrical and optical effects, Solid State Phenom., 2002. v.85&86, p.64-139.
300. Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П., Чикичев С.И., Кремний - германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных структур, Успехи Физических наук, 2001, т.171, с.689-715.
301. Antonova I.V., Golik L.L., Kagan M.S., Polyakov V.I., Rukavischnikov A.I., Rossukanyi N.M. and Kolodzey J., Quantum well related conductivity and deep traps in SiGe/Si structures, Sol. State Phenomena, 2005, v.108&109 p.489-496.
302. Prokofiev A. A., Odnoblyudov M. A., Yassievich I. N.. Resonant States in Modulation doped SiGe Geterostructures as a Source of THz Lasing, in Towards the first silicon laser,, edited by L. Pavesi, S. Gaponenko, L. Dal Negro, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2003, Netherlands.
303. Kolodzey J., Adam T.N., Troeger R.T., Lv P.-C., Ray S.K., Looney G., Rosen A., Kagan M.S., Yassievich I.N., the design and Operation of TeraHerz Sources Based on Silicon Germanium Alloys, 2003, Proceeding of the 4th IEEE Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems, p.3-6.
304. Debbar N., Biswas D., Bhattacharya P., Conduction-band offsets in pseudomorphic In_xGa_{1-x}As/Al_{0.2}Ga_{0.8}As quantum wells ($0.07 \leq x \leq 0.18$) measured by deep-level transient spectroscopy, Phys,Rev. B, 1989, v.40, p.1058-1063 .
305. Zdansky K., Gorodynskyy V., Kosíková J., Rudra A., Kapon E., Fekete D., Deep level transient spectroscopy of Al_xGa_{1-x}As/GaAs single-quantum-well lasers, Semicond. Sci. Technol., 2004, v.19, p. 897- 901.
306. Fanga Z.-Q. , Look D. C., Kim D. H., Adesida I., Traps in AlGaIn/GaN/SiC heterostructures studied by deep level transient spectroscopy, Appl. Phys. Lett., 2005, v.87,

307. Schmalz K., Yassievich I.N., Wang K.L., Thomas S.G., Localized-state band induced by B δ -doping in Si/Si_{1-x}Ge_x/Si quantum wells, *Phys.Rev. B*, 1998, v.57, 6579-6583.
308. Бир Г.Л., Пикус Г.Е., Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, 1972, Наука, 584 с.
309. Antonova I.V, Gulyaev M.B., Skuratov V.A., Soots R.A, Obodnikov V.I., Misiuk A., Zaumseil P, Pressure- assisted lateral nanostructuring of the epitaxial silicon layers with SiGe quantum wells, *Sol. State Phenomena*, 2006, v.114, p.291-296.
310. Antonova I.V., Bak-Misiuk J., Romanowski P., Skuratov V.A., Zaumseil P., Sustersic N., Kolodzey J., Vacancy - Assisted Redistribution of Ge in SiGe/Si Multilayer Structures Irradiated with High Energy Ions, *IEEE Transactions*, 2006, v.3, N7, "SiGe and Ge: Materials, Processing, and Devices", p.145-153.
311. Griglione M., Anderson T.J., Haddara Y.M., Low M.E., Jones K.S, Van den Bogaard A., Diffusion of Ge in SiGe/Si single quantum wells in inert and oxidizing ambient, *J. Appl. Phys.*, 2000, v.88, p.1366-1372.
312. Sugii N., Thermal stability of the strained-Si/Si_{0.7}Ge_{0.3} heterostructure, *J. Appl. Phys.*, 2001, v.89, p.6459-6463.
313. Taraschi G., Pitera A.J., McGill L.M., Cheng Z.-Y., Lee M.L., Langdo T.A., Fitzgerald E.A., Ultrathin strained Si-on-insulator and SiGe-on-insulator created using low temperature water bonding and metastable stop layers, *J. Electrochem Soc.*, 2004, v.151, p.G47-G56.
314. Zaumseil P, The influence of substitutional carbon on the Si/Ge interdiffusion studied by x-ray diffractometry at superlattice structures, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1999, v.32, p.A75-A80.
315. Gaiduk P.I., Hansen J.L., Larsen A.N., Nanovoids in MBE-grown SiGe allows implanted in situ with Ge⁺ ions, *Phys. Rev. B*, 2003, v. 67, p.235310.
316. Gaiduk P.I., Hansen J.L., Larsen A.N., Self-assembling nanovoids in 800-keV Ge-implanted SiGe multilayered structures, *Phys. Rev. B*, 2003, v. 67, p235311.
317. Nicolaysen S., Ganchenkova M.G., Nieminen R.M., Formation of the vacancies and divacancies in plane-stressed silicon, *Solid State Phenomena*, 2005, v.108&109, p.433-438.
318. Ganchenkova M.G., Borodin V.A., Nicolaysen S., Nieminen R.M., The effect of compound composition and strain on vacancies in Si/SiGe heterostructures, *Solid State Phenomena*, 2005, v.108&109, p.457-462.
319. Fink D., Petrov A. V., Hoppe K., Fahrner W. R., Papaleo R. M., Berdinsky A. S., Chandra A., Chemseddine A., Zrineh A., Biswas A., Faupel F., Chadderton L. T., Etched ion tracks in silicon oxide and silicon oxynitride as charge injection or extraction channels for novel electronic structures *Nucl. Inst. Meth. B*, 2004, v. 218, p. 355-361.

320. Fink D., Chadderton L.T., Hoppe K., Fahrner W.R., Chandra A., Kiv A., Swift-heavy ion track electronics (SITE), Nucl. Inst. Meth. B, 2007, v. 261, P. 727-730.
321. D'Orleans C., Stoquert J.P., Estournes C., Cerruti C., Grob J.J., Guille J.L., Haas F., Muller D., Richard-Plouet M., Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions, Phys.Rev.B, 2003, v. 67, 20101.
322. Klaumunzer S., Modification of nanostructures by high energy ion beams, Nucl. Inst. Meth. B, 2006, v. 244, p. 1-7.
323. Chaughari P.S., Bhawe T. M., Pasricha R., Singh F., Kanjilal D., Bhoraskar S.V., Controlled growth of silicon nanocrystallites in silicon oxide matrix using 150 MeV Ag ion irradiation Nucl. Inst. Meth. B, 2005, v. 239, p. 185-190.
324. Arnoldbic W.M., Tomozeiu N., van Hattum E.D., Lof R.W., Vredenberg A.M., and Habraken F.H.P.M., High-energy ion-beam-induced phase separation in SiO_x films, Physical Review B, 2005, v.71, 125329.
325. Chaughari P.S., Bhawe T. M., Kanjilal D., Bhoraskar S.V., Swift heavy ion induced growth of nanocrystalline silicon in silicon oxide, J. Appl. Phys., 2003, v. 93, p. 3486-3489.
326. Van Dillen T., Polman A., Onck P.R., Van der Giessen E., Anisotropic plastic deformation by viscous flow in ion tracks, Phys. Rev. B, 2005, v.71, 024103.
327. Van Dillen T., de Dood M.J.A., Penninkhof J.J., Polman A., Roorda S., Vredenberg A.M., Ion beam-induced anisotropic plastic deformation of silicon microstructures, Appl. Phys. Lett., 2004, v.84, p.3591-3593.
328. Penninkhof J.J., Polman A., Sweatlock L.A., Maier S.A., Atwater H.A., Vredenberg A.M., Mega-electron-volt ion beam induced anisotropic plasmon resonance of silver nanocrystals in glass, Appl. Phys. Lett. 2003, v.83, p.4137-4139.
329. Shimizu-Iwayama T., Nakao S., Saitoh K., Visible photoluminescence in Si⁺-implanted thermal oxide films on crystalline Si, Appl.Phys.Lett., 1994, v.65, p.1814-1816.
330. Roschac T., Wojdcik J., Comedi D., Flynn M.J., Irving E.A., Zalloum O.H.Y, Mascher P., Optical properties of nanostructures based on silicon rich silicon oxide thin films, PV 2005 Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films and Other Emerging Dielectrics VIII, eds. R. E. Sah, M. J. Deen, J. Zhang, J. Yota, and Y. Kamakura, 2005, p.136-147.
331. Khomenkova L., Korsunska N., Yukhimchuk V., Jumayev B., Torchynska T., Hemandez A.V., Many A., Goldstein Y., Savir E., Jedzejewski J., Nature of visible luminescence and its excitation in Si-SiO_x system, J. Luminescence, 2003, v.102-103, p.705-711.
332. Антонова И.В., Гуляев М.Б., Яновицкая З.Ш., Володин В.А., Марин Д.В., Ефремов М.Д., Goldstein Y., Jedzejewski J., Сопоставление электрических свойств и фотолюминес-

- ценции в зависимости от состава слоев SiO_x , содержащих нанокристаллы кремния, 2006, ФТП, т.40, с.1229-1235.
333. Antonova I.V., Gulyaev M.B., Yanovitskaya Z.S., Goldstein Y., Dependence of charge trapped on nanocrystals and electron transport on excess Si in silicon –rich SiO_2 , 2007, AIP Conference proceedings 893 Physics of Semiconductors, p 785 -786.
 334. Antonova I.V., Gulyaev M.B., Savir E., Jedrzejewski J., Balberg I., Charge storage, photoluminescence and cluster statistics in ensembles of Si quantum dots, Phys. Rev.B, 2008, v.77, 125318.
 335. Шкловский В.И., Эфрос А.Л., Электронные свойства легированных полупроводников (М., Наука, 1979).
 336. Ефремов М.Д., Болотов В.В., Володин В.А., Кочубей С.А., и Кретинин А.В., Образование нанокристаллов кремния с выделенной ориентацией (110) в аморфных пленках Si : H на стеклянных подложках при наносекундных воздействиях ультрафиолетового излучения , ФТП, 2002, т.36, с.109-116.
 337. Фрицше Х.. Аморфный кремний и родственные материалы (М., Мир, 1991).
 338. Stauffer D. and Aharony A., Introduction to Percolation Theory (Taylor and Francis, London, 1992).
 339. Balberg I., Savir E., Jedrzejewski J., Nassiopoulou A. G. and Gardelis S., Fundamental transport processes in ensembles of silicon quantum dots, Phys. Rev. B, 2007, v.75, 235329.
 340. Moskalenko A.S., Beracdar J., Procofiyev A.A., Yassievich I.N., Single particle states in spherical Si/ SiO_2 quantum dot, Phys.Rev.B, 2007, v.76, 085427.
 341. Jambois C., Rinnert H., Devaux X., Vergnat M., Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in SiO_2 thin films, J. Appl. Phys. 2005, v.98, 046105.
 342. Sa'ar A., Reichman Y., Dovrat M., Krapf D., Jedrzejewski J., Balberg I., Resonant Coupling between Surface Vibration and Electronic States in Silicon Nanocrystals at the Strong Confinement Regime, Nano Lett., 2005, v.5, p.2443-2447.
 343. Delerue C., Allan G., LAnnoo M., Theoretical aspect of the luminescence of porous silicon, Phys.Rev.B, 1993, v.48, p.11024-11036
 344. Антонова И.В., Шаймеев С.С., Смагулова С.А., Трансформация при отжиге электрически активных дефектов в кремнии, имплантированном ионами высоких энергий, ФТП, 2006, т.40, в.5, с.557-562.
 345. Meftah A., Phys. Rev. Let., Swift heavy ions in magnetic insulators: A damage-cross-section velocity effect, 1993, v.. 48, p. 920-925.

346. Toulemonde M., Dufour Ch., Methah A., Paumier E., Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline, inorganic insulators, Nucl. Inst. Meth. B, 2000, v.166-167, p.903-912.
347. Methah A., Brisard F., Costantini J.M., Dooryhee E., Hage-Ali M., Hervieu M., Stoguert J.P., Studer F., Toulemonde M., Phys. Rev Let., Track formation in SiO₂ quartz and the thermal-spike mechanism, 1994, v.49, 12457.
348. Антонова И.В., Скуратов В.А., Гуляев М.Б., Марин Д., Jedrzejewski J., Balberg I. Формирование, управление размерами и концентрацией нанокристаллов кремния в матрице SiO₂ при облучении ионами высоких энергий. В сб. «Ядерная физика и нанотехнологии: ядерно-физические аспекты формирования, изучения и применения наноструктур», под ред. А.Н.Сисакяна, Дубна, 2008 г., с. 102-112
349. Antonova I.V., Gulyaev M.B., Skuratov V.A., Marin D.V., Zaikina E.V., Yanovitskaya Z.S., Jedrzejewski J., Balberg I., Modification of silicon nanocrystals embedded in an oxide by high energy ion implantation, Solid State Phenomen, 2008, v131-133, p.541-546,.
350. Antonova I.V., Gulyaev M.B., Savir E., Jedrzejewski J., Balberg I., Modification of Si nanocrystallites embedded in a dielectric matrix by high energy ion irradiation, Phys. Rev.B, 2008, v.77, 125318.
351. Bitten J.S., Lawis N.S., Atwater H.A., Polman A., Size-dependent oxygen-related electronic states in silicon nanocrystals, Appl. Phys. Lett., 2004, v. 84, p.5389-5391.
352. Качурин Г.Ф., Реболе Л., Скорупа В., Янков Р.А., Тысяченко И.Е., Фреб Х., Беме Т., Лео К., Коротковолновая фотolumинесценция слоев SiO₂, имплантированных большими дозами ионов Si, Ge, и Ar, ФТП, 1998, т. 32, с.439-444.
353. Rizza G., Ramjauni Y., Gacoin T., Vieille L., Henry S., Chemically synthesized gold nanoparticles embedded in a SiO₂ matrix: A model system to give insights into nucleation and growth under irradiation, Phys. Rev., B, 2007, v.76, 245414.
354. Rizza G., Chevery H., Gacoin T., Lamasson A., Henry S., Ion beam irradiation of embedded nanoparticles: Toward an in situ control of size and spatial distribution, J. Appl. Phys., 2007, v.101, 014321.
355. Antonova I.V., Gulyaev M.B., Yanovitskaya Z.S., Goldstein Y., Dependence of charge trapped on nanocrystals and electron transport on excess Si in silicon –rich SiO₂, AIP Conference proceedings 893 Physics of Semiconductors, 2007, p 785 -786.
356. Naumova O.V., Y.V.Nastaushev, S.N.Svetasheva, L.V.Sokolov, N.D.Zakharov, T.A.Gavrilova, F.N.Dultsev, A.L.Aseev, Molecular-beam epitaxy-grown Si whisker structures: morphological, optical and electrical properties, Nanotechnology, 2008, v.19, 225708.
357. Antonova I.V., Kagan M.S., Cherkov A.G., Skuratov V.A., Jedrzejewski J., Balberg I.,

358. Yu L.W., Chen K.J., Wu L.C., Dai M., Li W., Huang X.F., Collective behavior of single electron effects in a single layer Si quantum dot array at room temperature, *Phys. Rev., B*, 2005, v.71, 245305.
359. Kou D.M., Guo G.Y., Yia-Chung Chang, Tunneling current through a quantum dot array , *Appl. Phys. Lett*, 2001, v.79, 3851.
360. Shi J., Wu L., Huang X., Liu J., Ma Z., Li W., Li X., Xu J., Wu D., Li A., and Chen K.. Electron and hole charging effect of nanocrystalline silicon in double-oxide barrier structure, *Solid State Commun*, B, 2002, v.123, p.437-441.
361. Wu L., Dai M., Huang X., Li W., Chen K., Size-dependent resonant tunneling and storing of electrons in a nanocrystalline silicon floating-gate double-barrier structure, *J.Vac. Sci. Technol. B*, 2004, v.22, p.678-681.
362. Mathiot D., Schunck J. P., Perego M., Fanciulli M., Normand P., Tsamis C., Tsoukalas D., Silicon self-diffusivity measurement in thermal SiO₂ by ³⁰Si/²⁸Si isotopic exchange, *J. Appl. Phys.*, 2003, v.94, 2136-2138.
363. Tsoukalas D., Tsamis C., Normand P., Diffusivity measurements of silicon in silicon dioxide layers using isotopically pure material *J. Appl. Phys.* 2001, v. 89, p. 7809 – 7813.
364. Takahashi T., Fukatsu S., Itoh K., M., Uematsu M., Fujiwara A., Kageshima H., Takahashi Y., Shiraishi K., Self-diffusion of Si in thermally grown SiO₂ under equilibrium conditions, *J. Appl. Phys.* 2003, v. 93, p. 3674-3676.
365. Eaglesham D. Dopants, defects, and diffusion, *Phys.Wold*, 1995, n.11, p.41-45.
366. Физические свойства. Свойства элементов (ч. 1). Справочник, под ред. В. Самсонова (М., Металлургия, 1976).
367. De Almeida R.M.C., Goncalves S., Baumvol J.R., Stediler F.C., Dynamics of Thermal Growth of Silicon Oxide films on Si, *Phys. Rev., B*, 2000, v.61, p.12992-12999.
368. Александров О.В., Дусь А.И. Модель термического окисления на кремния фронте на фронте объемной реакции, *ФТП*, 2008, т.42, в.11, с. 1400 – 1406.
369. Данько В.А., Индутный И.З., Лысенко В.С., Майданчук И.Ю., Минько В.И., Назаров А.Н., Ткаченко А.С., Шепелявый П.Е., Кинетика фазово-структурных преобразований в тонких пленках SiO_x в процессе быстрого термического отжига, *ФТП*, 2005, т.39, с.1139 – 1245.
370. Khomenkova L. , Korsunska N., Stara T., Venger Ye., Sada C., Trave E., Goldstein Y., Jedrzejewski J., Savir E., Depth redistribution of components of SiO_x layers prepared by

371. Muller T., Heining K.-H., Moller W., Size and location control of Si nanocrystals at ion beam synthesis in thin SiO₂ films, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, v.81, p. 3049-3051.
372. Klaumunzer S., Plastic Flow of Amorphous Materials During Ion Bombardment, in *Multiscale Phenomena in Plasticity*, edited by J. Lepinoux et al., NATO Science Series E, v. 367, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000), p. 451-450.
373. Penninkhof J.J., Van Dillen T., Roorda S., Graf C., van Blaaderen A., Vredenberg A.M., Polman A., Anisotropic deformation of metallo dielectric core – shell colloids under MeV irradiation, *Nucl. Instr. Meth. B*, 2006, v.242, 523 – 529.
374. Schmidt B., Mucklich A., Rontzsch L., Heining K.-H., How do High energy ions shape Ge nanoparticle embedded into SiO₂?, *Nucl. Instr. Meth. B*, 2007, v.257, p.30-32.
375. Schmidt B., Heining K.-H., Mucklich A., Akhmadaliev C., Swift-heavy-ion-induced shaping of spherical nanoparticules into disks and rods, *Abstracts of Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials*, 2008, p.101.
376. Mishna Y.K., Singh F., Avashthi K., Pivin J.C., Malinowska D., Pippel E., Syntensis of elonged Au nanoparticles in silica matrix by ion irradiation, *Appl.Phys. Lett.* 2007, v.91, 063103.
377. Ramjauny Y., Rizza G., Gacoin T., Steady-state size of embedded Au nanoparticles irradiated with MeV ions, *Abstracts of Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials*, 2008, p.359.
378. Silva-Pereyra H.G., Rodriguez-Iglesias V., Arenas-Alatorre J., Rodriguez-Fernandez L., Crespo-Sosa A., Cheang-Wong J.-C., Oliver A., Ion Beam Elongation of Au nanoclusters embedded in Silica: a HRTEM study, *Abstracts of Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials*, 2008, p.364.
379. Dawi E., Rizza G., Vredenberg A., Ion Beam Deformation of 50 and 80 nm coiloids under 54 and 48 Ag irradiation, *Abstracts of Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials*, 2008, p.361.