

Учреждение Российской Академии Наук
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

На правах рукописи

Соболев Николай Алексеевич

Физические основы инженерии дефектов в технологии
кремниевых силовых высоковольтных и светоизлучающих структур

Специальность:
01.04.10 - физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург
2009

Введение.	5
Часть 1. Инженерия собственных точечных дефектов (СТД) в технологии силовых высоковольтных приборов.	12
Глава 1. Анализ процессов генерации и рекомбинации СТД при образовании структурных дефектов во время термообработки и диффузии легирующих примесей.	14
1.1. Микродефекты со свирлевым распределением в бездислокационном кремнии и влияние неравновесных СТД на диффузию легирующих примесей в кремнии (обзор литературы).	14
1.2. Влияние СТД на поведение микродефектов со свирлевым распределением при отжиге толстых пластин бездислокационного кремния.	24
1.3. Влияние СТД на поведение структурных дефектов при отжиге толстых пластин кремния, облученных нейтронами.	32
1.4. Влияние СТД на диффузию алюминия в кремнии.	40
Выводы к главе 1.	51
Глава 2. Характеризация электрически активных центров, сформированных при термообработке с участием СТД.	53
2.1. Электрически активные центры, формирующиеся в кремнии при облучении нейтронами и термообработке (обзор литературы).	53
2.2. Влияние СТД на образование электрически активных центров в нейтронно-легированном кремнии (НЛК).	58
2.3. Влияние СТД на образование центров с глубокими уровнями (ЦГУ).	62
2.3.1. Влияние атмосферы термообработки на образование ЦГУ.	62
2.3.2. Влияние гидростатического давления на параметры ЦГУ.	71
2.3.3. Микроплазменная спектроскопия ЦГУ.	75
2.4. Влияние СТД на образование электрически активных центров в структурах с р-п переходами при термообработке.	78
Выводы к главе 2.	84
Глава 3. Развитие методов управления поведением дефектов, образующихся в кремнии при термообработке с участием СТД, и разработка технологии структур силовых высоковольтных приборов (СВП).	86
3.1. Развитие методов управления поведением дефектов при термообработке в технологии НЛК.	86
3.1.1. Влияние условий отжига в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) на время жизни неосновных носителей заряда в НЛК.	86
3.1.2. Анализ влияния среды отжига на электрофизические параметры НЛК в условиях опытно-промышленного производства и применение термообработки в ХСА в серийной технологии изготовления НЛК.	88
3.2. Эффективность геттерирования дефектов при термообработке в ХСА в технологии СВП.	91
3.2.1. Влияние условий термообработки и среды выращивания кремния на образование структурных дефектов.	91

3.2.2. Влияние условий термообработки в ХСА на образование центров, ответственных за время жизни неосновных носителей заряда и появление микроплазм в структурах с р-п переходами.	95
3.3. Развитие методов управления поведением дефектов при термообработке в технологии структур СВП.	100
3.3.1. Применение термообработки в ХСА при изготовлении структур СВП.	100
3.3.2. Высоковольтные лавинные диодные структуры большой площади.	102
3.3.3. Высоковольтные тиристорные структуры.	106
3.3.4. Применение термообработки в ХСА в серийной технологии изготовления структур СВП.	112
Выводы к главе 3.	115
Часть 2. Инженерия дефектов в технологии светодиодов на основе кремния, имплантированного ионами редкоземельных элементов.	116
Глава 4. Инженерия дефектов в технологии кремниевых светодиодов с электролюминесценцией ионов Er^{3+}.	118
4.1. Кремниевые структуры с люминесценцией ионов Er^{3+} : технология и физические свойства (обзор литературы).	118
4.2. Структурные дефекты в (111)Si:(Er,O) слоях, образовавшиеся в процессе твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации.	132
4.3. Развитие технологии структур светодиодов с электролюминесценцией ионов Er^{3+} в режиме пробоя р-п перехода.	139
4.4. (100)Si:(Er,O) светодиодные структуры с электролюминесценцией ионов Er^{3+} в режиме лавинного пробоя.	140
4.5. Эффективность возбуждения электролюминесценции ионов Er^{3+} в режиме пробоя р-п перехода при комнатной температуре.	145
4.5.1. (111)Si:(Er,O) лавинные светодиоды.	146
4.5.2. (111)Si:(Er,O) туннельные светодиоды.	151
4.6. Температурная зависимость интенсивности электролюминесценции ионов Er^{3+} в (111)Si:(Er,O) светодиодах в режиме пробоя р-п перехода.	158
4.6.1. (111)Si:(Er,O) лавинные светодиоды.	158
4.6.2. (111)Si:(Er,O) туннельные светодиоды.	163
4.7. Влияние дозы имплантации ионов Er на характеристики (111)Si:(Er,O) светодиодных структур, работающих в режиме пробоя р-п перехода.	167
4.8. Механизм возбуждения электролюминесценции ионов Er^{3+} в (111)Si:(Er,O) светодиодах в режиме пробоя р-п перехода.	171
Выводы к главе 4.	174
Глава 5. Инженерия дефектов в технологии кремниевых светодиодов с электролюминесценцией ионов Ho^{3+}.	176
5.1. Светоизлучающие структуры с фотолюминесценцией ионов Ho^{3+} .	177
5.1.1. Обнаружение фотолюминесценции ионов Ho^{3+} .	177

5.1.2. Влияние условий отжига на спектры фотолюминесценции ионов Ho^{3+} .	178
5.1.3. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции ионов Ho^{3+} .	183
5.1.4. Сравнение спектров фотолюминесценции в $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ и Ho_2O_3 .	184
5.2. Светодиоды с электролюминесценцией ионов Ho^{3+} в режиме пробоя р-п перехода.	185
5.2.1. Технология $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ светодиодных структур и их свойства.	185
5.2.2. Эффективность возбуждения электролюминесценции ионов Ho^{3+} .	188
5.2.3. Температурная зависимость интенсивности электролюминесценции ионов Ho^{3+} .	189
Выводы к главе 5.	189
Глава 6. Инженерия дефектов в технологии кремниевых светодиодов с дислокационной люминесценцией (ДЛ).	191
6.1. Кремниевые структуры с ДЛ: технология и физические свойства (обзор литературы).	191
6.2. ДЛ в кремнии, имплантированном ионами редкоземельных элементов.	196
6.2.1. Обнаружение линий ДЛ в кремнии, имплантированном ионами Er .	196
6.2.2. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами Er с неаморфизующими дозами.	198
6.2.3. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами Dy и Ho .	206
6.2.4. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами Er с аморфизующими дозами.	209
6.2.5. Технология и свойства светодиодных структур с ДЛ на основе кремния, имплантированного ионами Er .	214
6.3. ДЛ в кремнии, имплантированном ионами O и Si .	219
6.3.1. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами O .	219
6.3.2. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами Si .	222
6.4. Эффективность возбуждения дислокационной фотолюминесценции в структурах, полученных разными методами.	225
6.5. Природа D1 и D2 оптически активных центров ДЛ.	226
Выводы к главе 6.	227
Заключение.	228
Список литературы.	236
Список используемых сокращений	264

Введение

Актуальность темы. Кремний - основной материал современной полупроводниковой электроники. Технология полупроводниковых приборов базируется во многом на управлении процессами генерации и подавления дефектов.

Для создания нового поколения силовых высоковольтных приборов (СВП) на токи в сотни и тысячи ампер и напряжения 4-10 тысяч вольт потребовалась разработка диффузионной технологии изготовления структур с р-п переходами на основе бездислокационного нейтронно-легированного кремния большого диаметра (до 84 мм), в которых вместо дислокаций доминирующим типом структурных дефектов выступают собственные точечные дефекты (СТД) и их комплексы. Поведение СТД при характерных для СВП температурах и временах не было изучено; и к началу выполнения работы роль СТД в формировании электрически активных центров, ухудшающих параметры СВП, подвергалась сомнениям.

В начале 90-х годов начала активно создаваться кремниевая оптоэлектроника. Из-за того, что кремний является не прямозонным полупроводником, высказывались сомнения о возможности создания интенсивных источников излучения на основе монокристаллического кремния. Демонстрация в 1991г. фотолюминесценции редкоземельных ионов Er^{3+} в кремнии при комнатной температуре показала перспективность развития работ в этом направлении. К началу выполнения работы не были изучены пути повышения интенсивности люминесценции ионов эрбия и эффективности ее возбуждения. В связи с этим было важно изучить процессы образования структурных дефектов, электрически активных и люминесцентных центров при легировании кремния примесью эрбия.

Таким образом, возникла необходимость в развитии физических основ инженерии дефектов в технологии кремниевых СВП и светодиодов. При этом необходимо было развить методики, позволяющие контролировать неравновесные СТД и их поведение на разных стадиях технологического процесса, и провести комплексные исследования, учитывающие взаимосвязь условий изготовления, структурных, оптических и электрофизических свойств в силовых высоковольтных и светоизлучающих структурах и позволяющие контролировать процессы образования и подавления неравновесных СТД и всей системы дефектов, формирующихся на разных стадиях процесса.

Цель диссертационной работы - развитие физических основ инженерии дефектов в технологии кремниевых силовых высоковольтных и светоизлучающих структур, позволяющей изготавливать приборы с высокими параметрами. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

- изучить процессы генерации неравновесных СТД при термических отжигах и диффузии легирующих примесей в режимах, характерных для технологии СВП;
- развить комплекс методов, позволяющих контролировать процессы генерации и подавления неравновесных СТД;
- исследовать электрически активные центры в кремнии, сформированные при термообработках с участием СТД;
- развить методы управления поведением дефектов, образующихся в кремнии при термообработке с участием СТД, и разработать технологию структур СВП;
- идентифицировать систему дефектов, образующихся при формировании слоев кремния, имплантированных ионами редкоземельных элементов, и выяснить возможность использования этих дефектов для улучшения люминесцентных свойств светодиодов;
- исследовать электролюминесценцию ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в имплантируемых $Si:(Er,O)$ и $Si:(Ho,O)$ структурах, приготовленных методом твердофазной эпитаксии;
- развить технологию светодиодов с люминесценцией ионов Er^{3+} и Ho^{3+} и дислокационной люминесценцией и исследовать их свойства.

Научная новизна работы заключается в том, что развит единый подход к изучению физики процессов образования дефектов в технологии кремниевых силовых и светоизлучающих структур; обнаружен и исследован широкий класс новых явлений, происходящих в кремнии с участием собственных дефектов при термическом и радиационном воздействиях; развиты новые экспериментальные методы управления процессами дефектообразования при формировании высококачественного нейтроннолегированного кремния, структур с высоковольтными р-п переходами большой площади и светодиодных структур на основе кремния, имплантированного редкоземельными элементами; предложены методы дифракции γ -излучения (для исследования структурных дефектов) и микроплазменной спектроскопии (для определения параметров центров с глубокими уровнями, ответственных за появление микроплазм в р-п переходах); выявлена существенная роль собственных точечных дефектов решетки кремния в формировании структурных дефектов и электрически и оптически активных центров в процессе термического отжига; определены параметры электрически активных центров, сформированных с участием собственных дефектов,

определяющих свойства силовых структур; впервые наблюдалась люминесценция редкоземельного элемента гольмия в полупроводниках.

Практическая ценность работы заключается в том, что выявлены основные технологические параметры, управляющие процессами дефектообразования при изготовлении приборных структур, и основные электрически и оптически активные центры, определяющие свойства этих структур.

Разработаны процессы термообработки кремния в хлорсодержащей атмосфере, которые способствовали началу производства нового поколения отечественных диодов и тиристоров на напряжения свыше 4 кВ и токи свыше 1000 А.

Создание и исследование структур кремния, легированных редкоземельными элементами, вместе с работами других авторов стимулировало развитие работ по созданию кремниевой оптоэлектроники.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых структур полупроводниковой электроники и при исследованиях физических процессов в научно-исследовательских организациях как в нашей стране, так и за рубежом.

Результаты разработки воспроизведимого получения кремниевых структур с заданными структурными, электрическими и оптическими свойствами заложили научные основы управления процессами дефектообразования при термообработке в технологии кремниевых силовых высоковольтных и светоизлучающих приборов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Контроль пересыщения кремния собственными точечными дефектами при высокотемпературной обработке путем выбора атмосферы позволяет управлять типом и концентрацией образующихся центров с глубокими уровнями.

2. Образование неравновесных собственных точечных дефектов приводит к увеличению концентрации электрически активных атомов алюминия в приповерхностной области пластины кремния и уменьшению скорости диффузии алюминия в инертной атмосфере по сравнению с диффузией в окислительной атмосфере. Концентрационные профили алюминия в условиях пересыщения кремния собственными точечными дефектами описываются в рамках механизмов вытеснения и вакансационного.

3. Направленное и контролируемое введение собственных точечных дефектов путем использования разного состава атмосферы термообработки позволяет управлять дефектной структурой и электрофизическими параметрами нейтронно-легированного кремния и структур с р-п переходами. Проведение диффузии легирующих примесей и

окисления в хлорсодержащей атмосфере позволяет изготавливать силовые высоковольтные приборы с требуемыми значениями пробивного напряжения и времени жизни неосновных носителей заряда.

4. Система дефектов, образующихся при изготовлении структур кремниевых светодиодов методом твердофазной эпитаксии на подложках с (111) ориентацией, обеспечивает эффективную электролюминесценцию редкоземельных ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в режиме пробоя p-n перехода.

5. Температурное возгорание интенсивности электролюминесценции ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в режиме пробоя p-n переходов в (111)Si:(Er,O) и (111)Si:(Ho,O) светодиодах обусловлено перезарядкой центров с глубокими уровнями.

6. Пересыщение кремния собственными межузельными атомами в процессе термического отжига имплантированных слоев кремния в окислительной атмосфере приводит к появлению рекомбинационного излучения, связанного с образовавшимися протяженными дефектами межузельного типа.

Апробация результатов работы. Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались на Всесоюзной научно-технической конференции по проблемам автоматизированного электропривода, силовых полупроводниковых приборов и преобразователей на их основе (Ташкент, 1979), международной конференции по проблемам силовой преобразовательной техники и автоматизированного электропривода (Пояна-Брашов, CPP, 1982), Всесоюзной конференции "Перспективы развития технологического оборудования, новых материалов и технологических процессов для повышения эффективности производства полупроводниковых приборов силовой электроники" (Белая Церковь, 1985), Всесоюзной научно-технической конференции "Создание комплексов электротехнического оборудования высоковольтной, преобразовательной и сильноточной техники" (Москва, 1986), международной конференции «Геттерирование и инженерия дефектов в технологии полупроводников», GADEST (Garzau, GDR, 1987, 1989, Chossewitz, Germany, 1991, Spi, Belgium, 1997, приглашенный доклад, Höör, Sweden, 1999, Catania, Italy, 2001, Erice, Italy, 2007, приглашенный доклад), международной конференции по дефектам в полупроводниках, ICDS (Budapest, Hungary, 1988, Sendai, Japan, 1995, Aveiro, Portugal, 1997, Giessen, Germany, 2001, приглашенный доклад, Albuquerque, New Mexico, USA, 2007, приглашенный доклад), Отраслевом научно-техническом семинаре "Новые силовые полупроводниковые приборы. Проблемы обеспечения качества" (г.Саранск, 1989), V Всесоюзном совещании по материаловедению и физико-химическим основам получения

моноцирсталического кремния (Москва, 1990, пленарный доклад), конференции по изучению дефектов в полупроводниках с помощью позитронов, PSSD (Halle, Germany, 1994), Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных моноцирсталлов кремния, «Кремний-96» (Москва, 1996), конференции материаловедческого общества, MRS (San Francisco, California, USA, 1996, приглашенный доклад, Boston, Massachusetts, USA, 1996, 1997), конференции по фотонике международного общества инженеров по оптике, SPIE (San Jose, California, USA, 1997), конференции Европейского материаловедческого общества, E-MRS (Strasbourg, France, 1998, 2000), Всероссийском совещании «Наноструктуры на основе кремния и германия» (Н.Новгород, 1998), Гордоновской исследовательской конференции «Неравновесные процессы в материалах» (Plymouth, New Hampshire, USA, 1999), Всероссийском совещании «Нанофотоника» (Н.Новгород, 1999, 2000, 2001), II Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния, «Кремний - 2000» (Москва, 2000), Российской конференции по физике полупроводников (Н.Новгород, 2001, Екатеринбург, 2007), Международном совещании "Радиационная физика твердого тела" (Севастополь, Украина, 2001, 2003, 2004, 2007, 2008), Российской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе (Москва, 2003), международной конференции «Протяженные дефекты в полупроводниках», EDS (Bologna, Italy, 2002, Chernogolovka, Russia, 2004, Poitiers, France, 2008), Российском совещании по росту кристаллов и пленок кремния и исследованию их физических свойств и структурного совершенства «Кремний-2006» (Красноярск, 2006), Всероссийской конференции “Физические и физико-химические основы ионной имплантации” (Н.Новгород, 2006, Казань, 2008, приглашенный доклад), международном симпозиуме "Нанофизика и наноэлектроника" (Н.Новгород, 2007, 2008), Российской конференции с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе, «Кремний-2007» (Москва, 2007), международном семинаре по определению микроструктуры полупроводников с помощью пучка лучей, BIAMS (Toledo, Spain, 2008), международной конференции по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2008» (г.Черноголовка, 2008, приглашенный доклад). Результаты работы докладывались и обсуждались на заседании Президиума АН СССР (Москва, 1982),

секции "Материаловедение полупроводников" научного совета АН СССР "Физика и химия полупроводников" (Одесса, 1988), секции "Физика силовых полупроводниковых приборов" научного совета АН СССР "Научные основы электрофизики и электроэнергетики" (Саранск, 1989), а также на научных семинарах ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Физического института им. П.Н. Лебедева, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов (Черноголовка), Научного центра волоконной оптики (Москва), Физико-технологического института (Москва), ГУП "ОРИОН" (Москва), Massachusetts Institute of Technology (США), Lehigh University (Bethlehem, PA, США), North Western University (Chicago, США), North Caroline State University (США), University of Milano-Bicocco (Milan, Италия), University of Catania (Италия), Aix-Marseille III University (Марсель, Франция), Institute for Semiconductor Physics (Frankfurt/Oder, Germany), Институте Физики (Прага, Чехия), Zhejiang University Hangzhou, КНР).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в двух монографиях, 43 статьях (включая 1 обзорную) и 2 авторских свидетельствах СССР на изобретения, список которых приведен в Заключении. По результатам диссертации сделано более 50 докладов на отечественных и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 6 глав, введения, заключения, содержащего основные результаты и список основных работ автора по теме диссертации, и списка цитируемой литературы. Общий объем 264 страницы, включая 123 рисунка и 9 таблиц. Список литературы содержит 347 наименований.

Содержание работы.

Первая глава содержит обзор литературы по экспериментальным методам и результатам исследования поведения структурных дефектов, включая собственные точечные дефекты, в технологии кремниевых микроэлектронных и силовых приборов. Приводятся результаты исследований автора процессов генерации и релаксации СТД при образовании структурных дефектов во время термообработки и диффузии легирующих примесей, в том числе по разработке метода дифракции γ -излучения для исследования структурных дефектов.

Вторая глава посвящена исследованию электрически активных центров, сформированных с участием СТД в процессе термообработки облученных нейtronами пластин кремния и структур с р-п переходами. Проведена идентификация центров с глубокими уровнями, образующихся при высокотемпературной обработке в условиях пересыщения кремния собственными точечными дефектами. Разработан метод

определения параметров центров с глубокими уровнями, ответственных за образование микроплазм.

Третья глава содержит результаты разработки методов управления процессами генерации и релаксации собственных точечных дефектов при изготовлении силовых высоковольтных приборов, продемонстрирована высокая эффективность геттерирования дефектов, ответственных за уменьшение времени жизни неосновных носителей заряда и появление низковольтных микроплазм, при термообработке в хлорсодержащей атмосфере. Приводятся результаты по разработке технологий изготовления нейтронно-легированного кремния (НЛК) и силовых высоковольтных приборов.

В четвертой главе изложены результаты по развитию инженерии дефектов в технологии кремниевых светодиодов с электролюминесценцией ионов Er^{3+} . Глава начинается с обзора литературы по светоизлучающим структурам на основе монокристаллического кремния, подробно рассмотрены методы изготовления таких структур, а также результаты исследования в них структурных, электрофизических и люминесцентных свойств. Приводятся результаты наших исследований по влиянию ориентации поверхности кремния на образование структурных дефектов и люминесцентных центров в структурах $Si:(Er,O)$, изготовленных методом твердофазной эпитаксии. Исследованы эффективность возбуждения электролюминесценции ионов Er^{3+} и температурная зависимость интенсивности электролюминесценции в структурах, изготовленных в разных технологических условиях, в режимах лавинного и туннельного пробоя.

Пятая глава содержит результаты по созданию физических основ инженерии дефектов в технологии кремниевых светодиодных структур с люминесценцией ионов No^{3+} . Исследовано влияние условий имплантации и постимплантационного отжига на формирование оптически активных центров, что позволило впервые создать структуры с фото- и электролюминесценцией ионов No^{3+} и изучить механизмы возбуждения и девозбуждения люминесценции.

Шестая глава посвящена развитию имплантационной технологии светодиодов с дислокационной люминесценцией. Исследовано влияние условий имплантации, в том числе разных типов имплантируемых ионов, и последующей термообработки на формирование структурных дефектов и люминесцентных спектров, изучена их взаимосвязь. Приводятся результаты по разработке имплантационной технологии светодиодов с дислокационной люминесценцией и исследованию их свойств.

Часть 1. Инженерия собственных точечных дефектов (СТД) в технологии силовых высоковольтных приборов.

Инженерия собственных точечных дефектов (СТД) - направление научных исследований, которое начало формироваться в 70-е годы. В его основе лежат представления об участии неравновесных СТД в формировании структурных дефектов, электрически активных центров и диффузии примесных атомов.

Трудности в изучении процессов генерации и рекомбинации СТД при термообработке связаны с двумя обстоятельствами. Во-первых, вакансии и собственные межузельные атомы кремния (СМА) не могут наблюдаться в виде свободных единичных дефектов после высокотемпературных термообработок кремния, а об их существовании приходится судить, исходя из косвенных данных о структурных дефектах, электрически активных центрах и диффузии легирующих примесей. Во-вторых, низкая концентрация образующихся дефектов не позволяет для определения их природы использовать такие методы как электронный парамагнитный резонанс, оптическое поглощение и т.д.

Имеются многочисленные публикации (см. например [1 - 5]), в которых были обобщены результаты исследований влияния СТД на процессы образования окислительных дефектов упаковки и диффузии легирующих примесей в технологии микроэлектронных приборов. Сформировавшиеся представления о роли СТД в процессах дефектообразования явились основой для развития различных методов геттерирования и пассивации дефектов в технологии кремниевых приборов.

Разработанные для микроэлектроники методы геттерирования и пассивации дефектов не могут быть перенесены в технологию силовых высоковольтных приборов без дополнительных исследований. Во многом это связано с тем, что объемы рабочей области силовых высоковольтных приборов на порядки величины превышают таковые для микроэлектронных приборов [6, 7]. При этом рабочая область высоковольтного прибора находится на достаточно большой глубине от поверхности пластины (~100 мкм). Необходимость формирования глубоко залегающих р-п переходов требует проведения длительных процессов (~ 10-40 час.) и более высоких температур (~ 1250°C). Кроме того, параметры кремния, используемого при изготовлении высоковольтных приборов, очень сильно отличаются от параметров кремния, используемого в микроэлектронике. При изготовлении высоковольтных приборов используется высокочистый бездислокационный кремний n-типа проводимости, выращенный методом бестигельной зонной плавки (FZ-Si) с концентрациями легирующей примеси фосфора и примеси кислорода примерно на два порядка ниже,

чем в кремнии, выращенном методом Чохральского (Cz-Si) и используемом в микроэлектронике.

В первой части настоящей работы приводятся результаты наших исследований процессов генерации и релаксации СТД и их участия в формировании структурных дефектов и электрически активных центров в технологии высоковольтных приборов. Частично эти результаты были нами обобщены в монографиях [8, 9]. Изложение будет построено следующим образом. В первой главе приведен обзор литературы по микродефектам, образование которых обусловлено генерацией и рекомбинацией СТД при выращивании бездислокационного кремния и последующей термообработкой, и влиянию СТД на диффузию легирующих примесей в кремнии. Во второй главе анализируются процессы генерации и рекомбинации СТД во время образования структурных дефектов при термических отжигах и диффузии легирующих примесей. В третьей главе приводятся результаты по идентификации в структурах СВП электрически активных центров, сформированных при термообработках с участием СТД. Завершающая, четвертая, глава посвящена разработке методов управления процессами генерации и релаксации СТД при изготовлении НЛК и СВП.

Глава 1. Анализ процессов генерации и рекомбинации СТД при образовании структурных дефектов во время термообработки и диффузии легирующих примесей.

1.1. Микродефекты со свирлевым распределением в бездислокационном кремнии и влияние неравновесных СТД на диффузию легирующих примесей в кремнии (обзор литературы).

Развитие технологии позволило выращивать монокристаллы бездислокационного кремния большого диаметра. Поскольку равновесная концентрация точечных дефектов уменьшается при понижении температуры, то при охлаждении кристаллов из-за отсутствия макроскопических протяженных дислокаций, являющихся эффективными стоками для собственных и примесных точечных дефектов, может возникнуть значительное пересыщение твердого раствора точечными дефектами, которое может приводить к образованию микродефектов. Согласно [1], под микродефектами понимаются любые локальные нарушения периодичности кристаллической структуры размером от десятых и сотых долей до нескольких десятков микрометров, выявляемых с помощью различных методов. Также в литературе используются понятия комплексов и кластеров точечных дефектов. Провести резкую границу между этими понятиями достаточно трудно, тем более, что в литературе часто они употребляются для обозначения дефектов одного и того же вида. Достаточно четкое их определение приведено в работе [10], согласно которой «комплекс - дефект, состоящий из относительно небольшого числа сильно связанных точечных дефектов преимущественно различной природы (например, комплексы вакансий с атомами химической примеси); кластер - дефект, содержащий два или более точечных дефектов одинаковой природы (например, дивакансия)».

В бездислокационном кремнии выявлено четыре типа микродефектов: А, В, С и D [1]. Появление микродефектов определяется условиями роста монокристаллов и зависит, прежде всего, от скорости выращивания [11]. При низких скоростях образуются А и В микродефекты, а при высоких - С и D. В зависимости от размеров, концентрации и характера пространственного распределения при селективном химическом травлении кремния и были выделены эти четыре типа микродефектов. А и В микродефекты распределяются преимущественно по полосам роста, их картина распределения в поперечном сечении слитка имеет вид спирали, поэтому они и получили название свирл-дефектов. С и D микродефекты характеризуются равномерным распределением. Типичная концентрация А и В дефектов составляет 10^6 и 10^7 - 10^8 см $^{-3}$, соответственно. С помощью методов электронной микроскопии удалось

идентифицировать природу А, С и D микродефектов [12, 13]. Оказалось, что все четыре типа имеют межузельную природу. Микродефекты А типа представляют собой скопления дислокационных петель размером 1-5 мкм внедренного типа с вектором Бюргерса $a/2<110>$. Микродефекты D типа являются либо скоплениями мелких выделений, либо мелких дислокационных петель размером $\sim 5-10$ нм. Что касается микродефектов С типа, то поскольку они мало отличаются по размерам и характеру дифракционного изображения от D микродефектов, то их можно рассматривать как особую форму распределения последних, связанную с резким изменением тепловых условий роста кристаллов [13]. Природа микродефектов В типа точно не установлена, но имеются основания предполагать, что они представляют собой трехмерные скопления СМА, в которые могут входить и примесные атомы; возможно, что они представляют собой и частицы новой фазы [14 - 16].

Для объяснения механизма образования микродефектов в кремнии предложен ряд моделей. Общим для всех моделей является рассмотрение процессов образования микродефектов в тесной связи с процессами распада пересыщенных твердых растворов. Отличие моделей основано, прежде всего, на том, какой из двух типов СТД - вакансии или СМА - преобладают в кремнии при температурах, близких к температуре плавления.

Одна из первых моделей образования микродефектов в кремнии была предложена Де Коком [17, 18] и базировалась на представлении, что равновесная концентрация вакансий в кремнии при высоких температурах преобладает выше равновесной концентрации СМА. В модели, предложенной Феллем и Колбезеном [19], предполагалось обратное: доминирующим типом СТД при высоких температурах являются СМА. К моделям, наиболее полно описывающим большинство экспериментальных результатов, следует отнести вакансационно-межузельные модели, которые основаны на предположении о существовании вакансий и СМА при высоких температурах [20 - 22]. Авторы работ [20, 21] считают, что при охлаждении процессы конденсации избыточных вакансий и СМА происходят по независимым механизмам. Рекомбинация избыточных точечных дефектов противоположного знака считается маловероятной вследствие предполагаемого достаточно высокого энергетического барьера. Существенным отличием модели, предложенной в работе [22], является учет взаимной аннигиляции избыточных СТД. Тип точечных дефектов, остающихся в кристалле после рекомбинации, зависит от знака результирующего диффузионного потока избыточных точечных дефектов, который определяется соотношением скорости роста и осевого температурного градиента у фронта кристаллизации. Автор считает,

что чаще при выращивании реализуется случай, соответствующий преобладанию СМА, что и определяет межузельную природу микродефектов в кремнии.

Влияние микродефектов на электрофизические параметры кремния исследовалось в работах [23 - 25]. В [23] показано, что значения времени жизни неосновных носителей заряда и удельного сопротивления уменьшаются в местах расположения полос свирл-дефектов. В [25] обнаружено, что в областях, содержащих различные типы микродефектов, значения времени жизни могут отличаться в несколько раз. Электрическая активность микродефектов А и В типов была исследована с помощью метода наведенного тока (electron beam induced current, EBIC) в работе [24]. Было установлено, что области с высокой концентрацией микродефектов характеризуются пониженными значениями наведенного тока.

Из приведенных результатов следует, что, поскольку свирл-дефекты могут сами являться или образовывать локальные рекомбинационно-генерационные центры в кремнии, они могут оказывать влияние на электрические характеристики структур с р-п переходами. Большинство исследователей, изучающих влияние микродефектов на свойства приборов, пришли к выводу, что изготовление структур с р-п переходами на основе кремния, содержащего микродефекты, приводит к значительному ухудшению параметров приборов [2, 26, 27]. Так, например, в [2] с помощью EBIC метода было показано, что токи утечки в планарных диодах могут изменяться более чем на пять порядков в зависимости от места расположения диода на пластине кремния. Увеличение токов утечки наблюдается в диодах, расположенных в тех областях, где методом селективного травления выявлены микродефекты со свирлевым распределением. В то же время некоторыми авторами не обнаружена связь между наличием микродефектов в кремнии и ухудшением параметров структур с р-п переходами. Так в работе [28] влияние свирл-дефектов на параметры силовых приборов не удалось установить.

Дефектная структура кремниевых пластин после термообработки сильно зависит, с одной стороны, от условий термообработки - температуры, времени, атмосферы, в которой она проводится, а, с другой стороны, от свойств микродефектов в исходном материале, определяемых условиями и методом выращивания. Как установлено в работах [25, 29], термообработки при температурах ниже 800°C не меняют картину распределения свирл-дефектов независимо от атмосферы отжига. В [25] отмечено, что низкотемпературная обработка (450-700°C) усиливает выявляемость микродефектов, что, по-видимому, связано с осаждением примесных и собственных точечных дефектов на микродефектах. При повышении температуры отжига

происходит перераспределение микродефектов, которое сильно зависит от атмосферы отжига. При проведении высокотемпературных отжигов в окислительной атмосфере в областях кремния, содержащих микродефекты со свирлевым распределением, образуются окислительные дефекты упаковки [30, 31], размеры которых увеличиваются с ростом температуры и времени окисления. При температуре отжига 900-1100°С распределение окислительных дефектов упаковки полностью соответствует распределению свирл-дефектов, а, начиная с температуры 1100°С, наблюдается увеличение ширины полос дефектов упаковки по сравнению с шириной полос свирл-дефектов. Предполагается, что зарождение дефектов упаковки на микродефектах со свирлевым распределением связано с конденсацией на них избыточных СМА, образующихся при окислении [2].

Результаты, полученные в различных работах при проведении термообработки в окислительной атмосфере, не всегда соответствуют друг другу. Авторами работы [25] сделан вывод о температурной нестабильности микродефектов В типа. С помощью селективного химического травления они установили, что термообработка при 900-1000°С приводит к укрупнению В микродефектов, а повышение температуры до 1100-1200°С вызывает расширение свирлевых полос. Авторы считают, что в отличие от В микродефектов микродефекты А типа являются более термостабильными, поскольку изменений в распределении А дефектов при высокотемпературных обработках они не обнаружили. С помощью рентгеновской топографии с предварительным декорированием медью и золотом авторы работы [29] получили противоположные результаты. Ими было установлено, что картина распределения В микродефектов в термообработанных пластинах совпадает с исходной, и только на периферии после отжига при 800-1100°С распределение становится однородным в отличие от свирлевого в исходном. В то же время отжиг при высоких температурах (900-1200°С) приводил к радикальным изменениям в распределении А микродефектов, причем во многих пластинах, отожженных при 1200°С, А микродефекты методом рентгеновской топографии не были обнаружены. Отметим, что образование структурных дефектов при термообработке наблюдалось и в тех случаях, когда в исходном материале структурные дефекты методами рентгеновской топографии и селективного травления не были обнаружены. Например, в работе [32] установлено, что после длительной (40-50 час.) термообработки пластин бездислокационного кремния на воздухе при 1250°С на рентгеновских топограммах наблюдались дефекты размером 10-50 мкм с концентрацией 10^6 - 10^8 см⁻³. По данным электронной микроскопии эти дефекты представляли собой колонии мелкодисперсных выделений, содержащие СМА и

примесные атомы кислорода. В работе [33] после отжига бездислокационного кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки, при 1200°C в течение 2 час. методом селективного травления были выявлены большие ямки травления, принадлежащие дефектам типа дислокационных петель с равномерно распределенной концентрацией $\sim 10^6$ см⁻³, и мелкие неоднородно распределенные бугорки, принадлежащие примесным преципитатам. Атмосфера отжига в статье не была указана, хотя отмечалось, что отжиг проводился в стерильных условиях. Рассмотренные примеры свидетельствуют, что трансформация микродефектов в процессе высокотемпературных термообработок может происходить за счет их взаимодействия как с примесными, так и с СТД.

Улучшения дефектной структуры кремния можно добиться на трех этапах: непосредственно в процессе роста монокристаллов, после их выращивания и в процессе изготовления приборов. При выращивании монокристаллов для улучшения дефектной структуры обычно используют регулирование скорости роста и добавления водорода в атмосферу выращивания [2]. Однако эти способы не всегда приводят к положительному результату. Трудности по подавлению микродефектов путем регулирования скорости роста обычно возникают при выращивании кристаллов больших диаметров, поскольку при высоких скоростях роста из-за несоблюдения теплового баланса между теплотой, подводимой к кристаллу, и теплотой, теряемой кристаллом путем теплопроводности и излучения, может нарушиться монокристалличность выращиваемого кристалла. Добавление водорода в атмосферу роста имеет тот недостаток, что при охлаждении водород может выделяться в местах нарушений решетки кремния и создавать водородные поры, которые при термообработке превращаются в более крупные дефекты, получившие название «дефекты аномального травления» [34, 35]. Поскольку образование микродефектов сильно зависит от концентрации и распределения кислорода и углерода в кремнии, для уменьшения концентрации этих примесей и повышения однородности их распределения выращивание слитков проводится в поперечном и продольном магнитных полях [36].

Способ улучшения дефектной структуры путем импульсного нагрева уже выращенных кристаллов был рассмотрен в [37, 38]. Экспериментально было показано, что при нагревании пластин кремния со скоростью выше некоторой критической, можно добиться исчезновения микродефектов. Эффект авторы объяснили с помощью предложенной ими эмиссионной модели аннигиляции микродефектов. Каждому виду микродефектов соответствует определенная кинетически равновесная концентрация

СТД. Число частиц в микродефекте будет изменяться в соответствии с изменением концентрации точечных дефектов в решетке кристалла. При нагревании со скоростью выше критической концентрация точечных дефектов в решетке не будет успевать достигать кинетически равновесного значения для данного микродефекта, и поэтому за счет эмиссии точечных дефектов будет происходить растворение микродефектов. Однако, при использовании этого способа необходимо учесть, что при высоких скоростях нагревания в пластинах кремния будут возникать механические напряжения, которые могут приводить к возникновению микродефектов другого типа. Кроме того, микродефекты часто возникают на этапе охлаждения кремниевых пластин, следовательно, при использовании импульсного нагрева для устранения микродефектов должны применяться специально разработанные режимы охлаждения кристаллов.

При изготовлении приборов в процессе термообработок происходит трансформация микродефектов, имеющихся в исходных кристаллах, и образование новых структурных дефектов, поэтому подавление микродефектов в кремнии на этапе изготовления приборов является чрезвычайно важной задачей. Для приборов микроэлектроники, рабочей областью которых является приповерхностная область кремниевых пластин, разработано достаточно много способов получения бездефектной рабочей области. Их суть заключается в формировании стоков для точечных дефектов в нерабочей части приборов [39 - 42]. Для этого используется создание нарушенного слоя на обратной стороне пластины или нанесение геттерирующих пленок на нерабочую поверхность. Нарушенный слой может быть создан различными способами: абразивной обработкой, лазерным облучением, имплантацией ионов Ar, O, P, As, В и др. [39, 40]. В качестве геттерирующих покрытий используются пленки нитрида кремния, боро- и фосфоросиликатные стекла, пленки поликристаллического кремния [41]. Наиболее широкое распространение получило так называемое «внутреннее геттерирование» [40, 42]. Суть его заключается в том, что в объеме кремниевых пластин формируются стоки для точечных дефектов. Стоками являются кислородные преципитаты. Однако, физические процессы, обуславливающие работу силовых приборов, происходят во всем объеме кремниевой пластины, поэтому применение внутреннего геттерирования в этом случае оказывается неэффективным, ибо наличие структурных дефектов в объеме приборов приводит к деградации их параметров и уменьшению процента выхода годных приборов. Работ, в которых рассматривались способы, обеспечивающие подавление микродефектов во всем объеме кремниевых пластин практически не было.

Для исследования микродефектов в кремнии наиболее широко используются методы селективного химического травления [1,2], рентгеновской топографии с предварительным декорированием медью, золотом и литием [1, 17, 29], а также методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии [2, 12, 13]. Преимущества метода селективного химического травления заключаются в его простоте, быстроте получения результатов и достаточно высокой разрешающей способности (доли микрона). Достоинства метода просвечивающей электронной микроскопии (TEM) состоят в его высокой разрешающей способности и возможности идентификации природы микродефектов. Растворная электронная микроскопия при работе в режиме наведенного тока позволяет исследовать электрическую активность дефектов. Основной недостаток всех перечисленных методов заключается в том, что они являются разрушающими.

Неразрушающим методом является диффузное рассеяние рентгеновских лучей [43], которое использовалось для исследования монокристаллов кремния, содержащих ростовые дефекты [44], кислородные кластеры [45, 46] и радиационные дефекты [47, 48]. Недостатком этого метода является небольшая глубина исследуемого слоя (~ 1 мкм). Применение разных источников монохроматического излучения расширяет экспериментальные возможности (см. работу [49] и список литературы в ней). В 1972 г. для исследования разнообразных физических свойств больших монокристаллов было предложено использовать высокомонохроматическое гамма (γ) - излучение с энергией в диапазоне 100-500 кэВ, характеризующееся слабым поглощением в веществе [50]. Этот метод был успешно применен для исследования мозаичности в объеме кристаллов и точного измерения структурных факторов [50 - 55]. Применяемый в них метод измерения периода биений динамических осцилляций интегрального коэффициента отражения в зависимости от толщины образца позволяет исследовать только высокосовершенные кристаллы. Исследований же по влиянию кластеров точечных дефектов и микродефектов, а также их неоднородного распределения в объеме кристалла на параметры дифракционного процесса (величину интегрального коэффициента отражения, полуширину и форму кривой качания) коротковолнового монохроматического γ -излучения не проводилось.

Диффузия легирующих примесей в кремнии является второй группой явлений, где проявилась существенная роль СТД. Интерес к исследованию легирующих примесей в кремнии появился более пятидесяти лет назад и был обусловлен развитием технологии интегральных схем. К легирующим примесям относятся атомы VA группы таблицы Менделеева P, As и Sb и атомы IIIA группы B, Al, Ga и In, для которых

характерна способность образовывать прочные ковалентные связи с собственными атомами кристаллической решетки кремния, в результате чего они занимают почти исключительно узлы решетки и образуют соответственно мелкие донорные и акцепторные уровни в запрещенной зоне кремния. Если коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующих частиц, то диффузия этих примесей подчиняется закону Фика, и концентрационные профили примесей после диффузии из неограниченного источника будут описываться дополнительной функцией ошибок, а в случае ограниченного источника - функцией Гаусса [56]. Однако, уже в начале 60-годов стало ясно, что ситуация значительно сложнее. Поскольку атомы легирующих примесей занимают узельные позиции в решетке кремния, то только в результате своего взаимодействия с СТД они смогут диффундировать на большие расстояния. Таким образом, понимание процессов диффузии легирующих примесей принципиально основано на понимании процессов взаимодействия легирующих примесей и СТД. Ряд процессов, применяемых для изготовления приборов, приводит к нарушению равновесной концентрации СТД в кремнии [3, 5]. К ним относятся диффузия фосфора при его высоких концентрациях, окисление и ионная имплантация. В общем, неравновесные условия для точечных дефектов проявляются в возрастании или уменьшении коэффициента диффузии примеси замещения даже при малых концентрациях неравновесных СТД.. Поэтому для создания управляемой технологии необходимо знать и хорошо контролировать процессы генерации и рекомбинации неравновесных СТД, происходящие в результате различных технологических воздействий. Рекомбинация неравновесных СТД может происходить как за счет аннигиляции вакансии с СМА, сопровождающейся попаданием атома кремния в свое равновесное узельное положение (так называемая бимолекулярная рекомбинация вакансий и СМА), так и при участии неравновесных СТД в образовании или трансформации более сложных дефектов.

Основные легирующие примеси IIIA и VA групп в кремнии могут диффундировать по вакансационному (vacancy), непрямому межузельному (substitutional/interstitialcy interchange) и смешанному (дуальному) вакансационно-межузельному непрямому механизму (substitutional/interstitial interchange). Это происходит при посредстве СТД: вакансий, СМА или и тех и других, соответственно [5, 57]. При вакансационном механизме перемещение атома замещения из одного узла кристаллической решетки в другой происходит путём его обмена с подошедшей вакансией. При непрямом междоузельном механизме перемещение атома замещения происходит путём его выталкивания подошедшим собственным междоузельным

атомом в неустойчивое для него междоузельное положение, из которого атом примеси переходит в другой (соседний) узел путем выталкивания из него собственного атома кремния в междоузлие.

Принято считать, что основные легирующие примеси в кремнии диффундируют преимущественно по смешанному вакансационно-межузельному непрямому механизму, а относительные доли диффузии примеси посредством вакансий и СМА характеризуются коэффициентами f_V и f_I , соответственно (при этом $f_V + f_I = 1$). Определение коэффициентов f_V и f_I будет дано в главе 3. Было установлено, что значения этих коэффициентов зависят от условий проведения диффузии, в частности от типа примеси и температуры. Интересно, что для примесей В и Р $f_V < f_I$, а для As выполняется обратное соотношение. Это означает, что диффузия В и Р в условиях пересыщения СМА ускоряется, а As - замедляется. Поскольку эти эффекты наблюдались при диффузии в окислительной атмосфере, они получили названия диффузии, ускоренной и замедленной окислением, соответственно. Для примеси Sb в разных экспериментальных условиях реализуется то или иное соотношение, т.е. вклады этих двух механизмов могут меняться. Результаты исследований механизмов диффузии примеси Al в кремнии будут представлены в главе 3.

При исследовании роли СТД в технологии микроэлектронных приборов было установлено, что управлять типом и концентрацией СТД можно за счет выбора состава газовой среды, в которой проводится термообработка. Термообработка в окислительной атмосфере приводит к генерации СМА, термообработка в инертной атмосфере и вакууме сопровождается пересыщением кремния вакансиями, а термообработка в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) позволяет управлять типом доминирующих СТД [9]. СТД при термообработке в различных средах образуются в результате протекающих на поверхности кремниевых пластин химических реакций. Наиболее известным примером таких реакций является термическое окисление кремния:



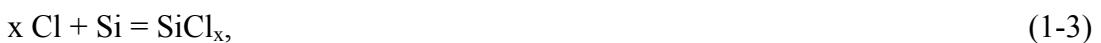
Окисление приводит к пересыщению приповерхностной области СМА. Обусловлено это различием решеток Si и SiO₂: среднее расстояние между атомами кремния в оксиде примерно в 1.3 раза больше, чем в решетке кремния. Существует несколько моделей, описывающих процесс генерации избыточных СМА при окислении [5]. Однако, существующих экспериментальных данных недостаточно для проверки адекватности предложенных моделей.

При отжиге в инертной атмосфере или в вакууме наблюдается пересыщение кремния вакансиями. Это пересыщение связывают с химической реакцией на границе раздела Si-SiO₂ (поверхность кремния практически всегда покрыта тонким слоем природного оксида):



Образовавшаяся моноокись кремния диффундирует сквозь тонкую пленку оксида и испаряется в вакуум или уносится с потоком инертного газа [58]. Уменьшение концентрации атомов кремния сопровождается пересыщением приповерхностной области вакансиями. В дальнейшем, когда природный окисел полностью удаляется с поверхности кремния в соответствии с реакцией (1-2), генерация вакансий происходит в результате испарения атомов кремния. Заметим, что при окислении рассмотренный механизм генерации вакансий малоэффективен, поскольку скорость уменьшения толщины оксида за счет реакции (1-2) на несколько порядков меньше скорости роста оксида кремния за счет реакции (1-1).

Более сложная ситуация возникает при отжиге кремния в XCA. XCA представляет собой поток кислорода, насыщенный парами хлорсодержащих соединений. В результате окисления поверхности кремния в соответствии с реакцией (1-1) в приповерхностной области генерируются избыточные СМА. Введение атомов хлора в атмосферу термообработки сопровождается его накоплением в слое SiO₂ около границы раздела с кремнием. С одной стороны, это приводит к увеличению скорости роста оксида и, следовательно, увеличению степени пересыщения кремния СМА. С другой стороны, на границе раздела Si-SiO₂ протекает химическая реакция



где $x = 1.0-2.1$ [59]. В результате аутдиффузии образующихся хлоридов в приповерхностной области кремния генерируются избыточные вакансии. Таким образом, имеют место два конкурирующих процесса генерации СМА и вакансий. Аннигиляция дефектов-антиподов (вакансий и СМА) приводит к уменьшению концентрации СТД. Изменяя условия отжига (концентрацию хлорсодержащего компонента, время, температуру и т.д.), возможно управлять концентрацией избыточных СТД.

Для создания XCA используются как газообразные (хлор и хлористый водород), так и жидкие при комнатной температуре (трихлорэтилен и четыреххлористый углерод) хлорсодержащие вещества. Другим важным компонентом газовой смеси является кислород, который используется для того, чтобы получить хлорные компоненты, вырастить окисел и избежать травления поверхности кремния. При

высокой температуре в диффузионной трубе происходит взаимодействие подаваемого в трубу хлорсодержащего вещества с кислородом, а состав газовой смеси изменяется по сравнению с исходным. Мы в наших исследованиях работали с жидкими источниками - четыреххлористым углеродом и трихлорэтиленом, поскольку это более технологично и безопасно.

На основании анализа литературных данных были выбраны объекты исследований: микродефекты межузельного типа со свирлевым распределением и их поведение в процессе термообработки толстых пластин бездислокационного кремния в разной газовой атмосфере и широком диапазоне температур и длительности, а также диффузия примеси алюминия в кремний в условиях, характерных для технологии СВП. Для исследования дефектной структуры монокристаллов кремния большого диаметра наряду с традиционными разрушающими методами исследования (селективное химическое травление, рентгеновская топография с предварительным декорированием дефектов медью и золотом, ТЕМ) предстояло изучить возможности использования неразрушающего метода дифракции γ -квантов.

1.2. Влияние СТД на поведение микродефектов со свирлевым распределением при отжиге толстых пластин бездислокационного кремния.

Как было показано в предыдущем разделе, для приборов микроэлектроники, рабочей областью которых является, как правило, приповерхностная область кремния, разработано достаточно много способов, предотвращающих образование микродефектов в процессе их изготовления и заключающихся в формировании стоков для точечных дефектов в нерабочей части приборов [39]. Работ же, в которых бы рассматривались способы, предотвращающие развитие или подавляющие имеющиеся свирл-дефекты в объеме толстых пластин кремния, нам известно не было. Наш выбор свирл-дефектов в качестве объекта исследований основывался на результатах работ [60, 2]. В [60] было показано, что отжиг пластин с полированной поверхностью в среде аргона подавляет свирл-дефекты в тонком приповерхностном слое. Напротив, отжиг в окислительной атмосфере сопровождается увеличением их размеров и концентрации и даже их трансформацией в более крупные структурные дефекты межузельного типа - окислительные дефекты упаковки. Для управления типом и концентрацией генерируемых в процессе термообработки СТД мы проводили отжиги в различных газовых средах. Произошедшие в результате отжигов изменения дефектной структуры кремния исследовались методами селективного химического травления и дифракции γ -излучения. Результаты наших исследований опубликованы в работах [61 - 63].

В работе [61] изучалось влияние атмосферы отжига на поведение свирл-дефектов в объеме толстых (1-5 мм) пластин кремния со шлифованной поверхностью. Исследовались кристаллы бездислокационного FZ-Si диаметром 30-84 мм n-типа проводимости, выращенные в направлении (111). В поперечном сечении кристаллов после селективного травления наблюдалось ярко выраженное свирлевое распределение микродефектов (см. рис. 1-1а). По данным селективного химического травления концентрация микродефектов составляла $4 \times 10^6 - 6 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$, а размер ямок травления 3-10 мкм. Термообработки проводились на воздухе и в ХСА при температурах 900-1250°C в течение 0.5-40 час. В качестве ХСА использовалась смесь кислорода и аргона, насыщенного парами четыреххлористого углерода (молярная концентрация последнего составляла 1 %). Структурное совершенство кристаллов исследовалось методом селективного травления в хромовом травителе Сиртла с предварительным травлением в растворе KOH.

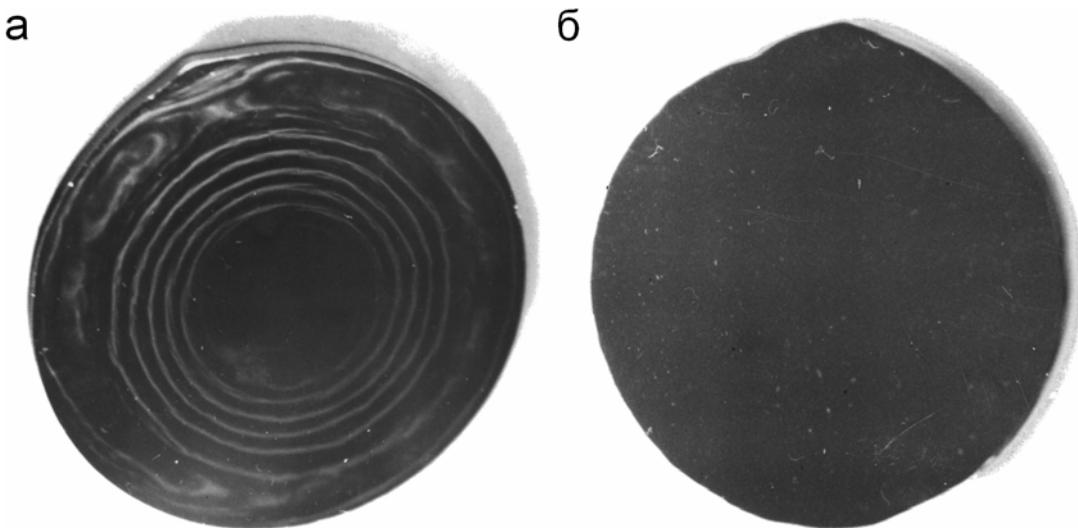


Рис. 1-1. Распределение А-кластеров в исходном кристалле кремния после селективного травления (а) и картина селективного травления пластины кремния после термообработки в хлорсодержащей атмосфере при 1250°C в течение 40 час. (в объеме пластины) (б).

Согласно данным, полученным методом селективного травления, отжиг в хлорсодержащей атмосфере при 1100-1250°C в течение 20-40 часов приводил к уменьшению концентрации микродефектов в 5-250 раз. При этом на части образцов наблюдалось уменьшение размера ямок травления в 2-3 раза. Плотность микродефектов уменьшалась с увеличением температуры и времени отжига. В большинстве исследованных кристаллов микрокартина свирлевого распределения микродефектов исчезала после отжига в хлорсодержащей атмосфере при 1250°C в течение 40 ч. Концентрация свирл-дефектов после отжига на воздухе сохранялась или

незначительно увеличивалась. При этом практически во всех образцах наблюдалось увеличение размеров ямок травления в 2-4 раза.

Механизм подавления микродефектов при термообработке в ХСА заключается в их распаде на точечные дефекты и геттерировании, во-первых, СМА за счет аннигиляции их с вакансиями, которые образуются на границе раздела кремний - двуокись кремния благодаря присутствию хлора в пленке окисла; во-вторых, металлических примесей за счет образования летучих хлорсодержащих соединений металлов или электрически неактивных комплексов в слое двуокиси кремния. В ряде образцов при исследовании распределения микродефектов по толщине кристаллов в приповерхностном слое были обнаружены свирл-дефекты, что свидетельствует о диффузии точечных дефектов к поверхности пластин.

Для семи из девяти исследованных слитков оказалось, что термообработка на воздухе кремниевых пластин сопровождается ростом размеров и концентрации микродефектов, расширением свирлевых полос. Это связано с тем обстоятельством, что сформировавшиеся в процессе роста кристалла кластеры при термообработке выступают в качестве стока для образующихся неравновесных собственных решеточных дефектов и проникающих из окружающей атмосферы и с поверхности пластин примесных точечных дефектов.

При термообработке на воздухе образцов из двух других слитков были обнаружены несколько иные закономерности. В пластинах из первого слитка свирлевая картина сохранилась, однако наблюдалось увеличение размеров и уменьшение концентрации микродефектов. По-видимому, в исходных образцах из этого слитка содержались два различных типа кластеров точечных дефектов, отличающихся, например, энергией связи дефектов в кластерах. В процессе термообработки такого кристалла имеет место как бы «внутренняя перестройка» микродефектов, а именно распадаются дефекты одного типа и растут дефекты другого типа, которые служат стоками для образовавшихся точечных дефектов и проникающих в объем неконтролируемых примесей. В пластинах из второго слитка вне области со свирл-дефектами наблюдались микродефекты с меньшими размерами и большей плотностью. В этом случае, по-видимому, диффундирующие из окружающей атмосферы неконтролируемые примеси высаживаются на имеющихся в исходном кремнии и не выявляемых металлографически ростовых дефектах, например, дефектах С- или D-типа, тем самым осуществляя их декорирование.

В работе [61] не акцентировалось внимание на том, в каком виде вытравливались микродефекты (ямок или бугорков), поскольку этот вид определяется

составом травителя и типом примеси, декорирующей этот дефект. В наших экспериментах не было замечено разницы в поведении дефектов (изменении размеров и распределения), вытравливаемых в виде ямок или бугорков, хотя в большинстве образцов наблюдались ямки травления.

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование ХСА в процессе высокотемпературной обработки подавляет имеющиеся свирл-дефекты в толстых пластинах бездислокационного кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки, позволяя тем самым улучшить структурное совершенство материала.

Первые исследования по влиянию кластеров точечных дефектов и их неоднородного распределения в объеме кристалла на параметры дифракционного процесса (величину интегрального коэффициента отражения, полуширину и форму кривой качания) коротковолнового монохроматического γ -излучения были проведены в наших работах [62, 63]. В этих же работах была показана возможность их использования в оценке эффективности воздействия различных термообработок на концентрацию и распределение дефектов в объеме кристалла.

Преимущество метода дифракции γ -излучения перед другими дифракционными методами связано с высокой проникающей способностью гамма излучения, что дает возможность исследовать монокристаллы кремния большого объема. Метод основан на отражении монохроматического γ -излучения от системы кристаллографических плоскостей. Отражение происходит при углах θ , удовлетворяющих условию Вульфа - Брэгга:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda, \quad (1-4)$$

где d_{hkl} - расстояние между кристаллическими плоскостями, n - порядок отражения, λ - длина волны. Неоднородное распределение микродефектов, выявляемое методами селективного травления и рентгеновской топографии в виде ростовых полос в продольном сечении слитка и спиралей в поперечном сечении слитка, выращенного в направлении (111), вызывает неоднородное распределение упругих напряжений и смещений атомов. Их наличие может приводить к квазипериодическому искажению профиля отражающих кристаллографических плоскостей и изменению размеров когерентных областей, что в значительной степени определяет величину экспериментально измеряемого коэффициента отражения. При исследовании дефектной структуры кристаллов методом дифракции γ -излучения сравниваются экспериментальные и расчетные значения интегральных коэффициентов отражения. При расчете используются два различных приближения теории дифракции излучения: динамическая теория учитывает явления первичной экстинкции, т.е. ослабление

интенсивности первичного отраженного луча за счет его взаимодействия с вторичными отраженными лучами, тогда как кинематическая теория пренебрегает этими процессами [63]. Рассчитанные величины интегральных коэффициентов отражения в динамическом пределе существенно меньше соответствующих величин в кинематическом приближении. Экспериментальные величины интегрального коэффициента отражения R_i находятся между этими двумя крайними пределами $R_{\text{дин}}^{hkl}$ и $R_{\text{кин}}^{hkl}$ на том или ином удалении от них в зависимости от качества кристалла (размера когерентной области, искажения профиля отражающих плоскостей и др.) и условий эксперимента (выбранного дифракционного отражения, толщины кристалла).

Из сравнения экспериментальных и расчетных значений интегральных коэффициентов отражения можно оценить размер области когерентного рассеяния t_0 . В динамической теории дифракции излучения $t_0 / t_{\text{ext}}^{hkl} > 1$, в кинематической - $t_0 / t_{\text{ext}}^{hkl} \leq 1$ (t_{ext}^{hkl} - экстинкционная длина). В реальном кристалле существует некоторый разброс в размерах области когерентного рассеяния, при этом максимальное значение t_0 соответствует длине экстинкции такого отражения, R_i которого совпадает или близок к величине R_i^{hkl} , рассчитанной в кинематическом приближении.

Другим параметром процесса дифракции γ - излучения является полуширина кривой качания ($\omega_{1/2}$). Кривая качания фиксирует изменение в распределении интенсивности отражения в зависимости от угла поворота кристалла. Максимум интенсивности наблюдается, когда кристалл установлен в отражающем положении, и центральный луч падает под Брэгговским углом. Кристалл поворачивают на небольшие углы, пока он не выйдет из отражающего положения. Кривая распределения интенсивности интегрального коэффициента отражения в зависимости от угла называется кривой качания. Поскольку амплитуда искажения профиля отражающих кристаллографических плоскостей, отнесенная к его периоду, пропорциональна полуширине кривой качания, то неоднородное распределение микродефектов (сопровождаемое искажением профиля отражающих плоскостей) будет приводить к увеличению ширины кривой качания.

Величины $R_{\text{кин}}^{hkl}$, $R_{\text{дин}}^{hkl}$, t_{ext}^{hkl} , $2\omega_g$ рассчитываются по следующим формулам [51, 62]:

$$R_{\text{кин}}^{hkl} = \frac{r_o^2 \lambda^3 F_{hkl}^2}{V^2 \sin 2\Theta_{hkl}} \cdot \frac{1}{\cos \Theta_{hkl}} \cdot \frac{1 + \cos^2 \Theta_{hkl}}{2} \cdot e^{-2W_{hkl}}, \quad (1-5)$$

$$R_{\text{дин}}^{hkl} = \frac{r_o F_{hkl}^2 \lambda^3 e^{-W_{hkl}}}{2V \sin 2\Theta_{hkl}} \cdot \int_0^{\frac{2t}{t_{\text{ext}}}} J_o(x) dx, \quad (1-6)$$

$$t_{\text{ext}}^{hkl} = \frac{1}{r_o F_{hkl}} \cdot \frac{V}{\lambda e^{-W_{hkl}}} \cdot \frac{2}{1 + \cos^2 \Theta_{hkl}}, \quad (1-7)$$

$$2\omega_g = \frac{2r_o F_{hkl} \lambda^2 e^{-W_{hkl}}}{\pi V \sin 2\Theta_{hkl}}, \quad (1-8)$$

где $2\omega_g$ - динамическая («дарвиновская») ширина кривой отражения, r_o - классический радиус электрона, F_{hkl} - структурный фактор, V - объем элементарной ячейки, $e^{-W_{hkl}}$ - фактор Дебая - Валлера, $J_o(x)$ - функция Бесселя нулевого порядка.

В таблице 1-1 приведены значения некоторых параметров для ряда отражений, используемых в данной работе. Значения атомных факторов рассеяния f_{hkl} , кроме (222), взяты из [64], F_{222} - из [51], значения фактора Дебая - Валлера рассчитаны на основе [64].

Таблица 1-1.

hkl	f_{hkl}	$e^{-2W_{hkl}}$	$R_{\text{кин}}^{hkl} \cdot 10^6, \text{ см}^{-1}$	$R_{\text{дин}}^{hkl} \cdot 10^6, \text{ см}^{-1}$	$t_{\text{ext}}^{hkl}, \text{ мм}$	$2\omega_g, \text{ угл. с}$
111	10.739	0.977	31.244	0.494	0.317	0.128
222	-	0.918	0.008	-	12.367	-
333	6.429	0.810	3.088	0.090	0.582	0.023
444	4.982	0.687	2.355	0.068	0.575	0.018
555	3.754	0.556	0.433	0.026	1.203	0.007
777	1.950	0.320	0.049	0.004	4.216	0.002

Значение интегрального коэффициента отражения в динамическом пределе ($R_{\text{дин}}^{hkl}$) для кристаллов толщиной $t_0 / t_{\text{ext}}^{hkl} > 1$ не зависит от t (в пренебрежении динамическими осцилляциями, малыми для γ -излучения). Величина интегрального коэффициента отражения в кинематическом пределе ($R_{\text{кин}}^{hkl}$) сложным образом зависит

от толщины кристалла. В пределе тонкого кристалла $R_{i \text{ кин}}$ пропорционален его толщине:

$$R_{i \text{ кин}}^{\text{thin}} = R_{\text{кин}}^{hkl} t \quad (1-9)$$

где $R_{i \text{ кин}}^{\text{thin}}$ - кинематический интегральный коэффициент отражения в пределе тонкого кристалла, $R_{\text{кин}}^{hkl}$ - кинематическая интегральная отражательная способность. Для толстого кристалла зависимость $R_{i \text{ кин}}^{\text{thin}}$ от t более сложная, что обусловлено наличием эффектов вторичной экстинкции [65].

Измерения в наших работах [62,63] проводились на автоматизированном γ -дифрактометре в ПИЯФ г.Гатчина. Источником γ -излучения ($\lambda = 0.003$ нм, $\Delta\lambda/\lambda \leq 10^{-6}$) являлась активированная нейtronами пластина золота; минимальный предел регулируемой горизонтальной расходимости $\sim 4''$, вертикальная расходимость $\sim 30'$. Сечение падающего на образец γ -пучка представляет собой прямоугольник размером $0.1 \times h \text{ мм}^2$, h изменяется от 5 до 18 мм в зависимости от размеров исследуемого образца, чтобы весь пучок проходил через образец. Из-за высокой проникающей способности γ -излучения и малости углов Брэгга (например $16'$ для рефлекса (111) в кремнии) образцы исследовались в геометрии на прохождение путем ϕ -сканирования. При этом мы получали информацию о степени искаженности кристаллической решетки по всей толщине образца в направлении падения γ -пучка, и практически не было ограничений в размерах исследуемых кристаллов.

Результаты исследования эффективности термообработки в ХСА на структуру кристаллов, содержащих свирл-дефекты, приведены в [62, 63]. Исследовался кристалл в форме шайбы толщиною 3 мм и диаметром ≈ 26 мм. Плоские поверхности совпадали с кристаллографической плоскостью (111), и была проведена предварительная обработка поверхностей шайбы, чтобы убрать поверхностные дефекты. С помощью селективного травления на поверхности (111) было выявлено свирлевое распределение микродефектов с характерным расстоянием между спиралями ~ 0.5 мм.

На рис. 1-2 приведены результаты измерений параметров γ -дифракции на этом кристалле, полученные до и после термообработки в ХСА при температуре 1250°C в течение 40 час. На рис. 1-2а (кривая 1) показаны результаты измерений интегрального коэффициента отражения для рефлекса (111) на исходном образце. Видно, что значение R_{111} не зависит от координаты x . Это свидетельствует об отсутствии заметных поверхностных нарушений. Из измеренной величины R_{111} , пользуясь универсальной зависимостью интегрального коэффициента отражения от интегральной отражательной способности, полученной с учетом вторичной экстинкции [65], можно определить

величину «мозаичности», которая оказывается равной (18-24)" в зависимости от x , что согласуется с экспериментально измеренной полушириной кривой качания с учетом углового разрешения установки (рис. 1-2b). Это указывает на то, что для исследованного кристалла эффекты первичной экстинкции отсутствуют, т. е. размер когерентной области меньше 0.3 мм.

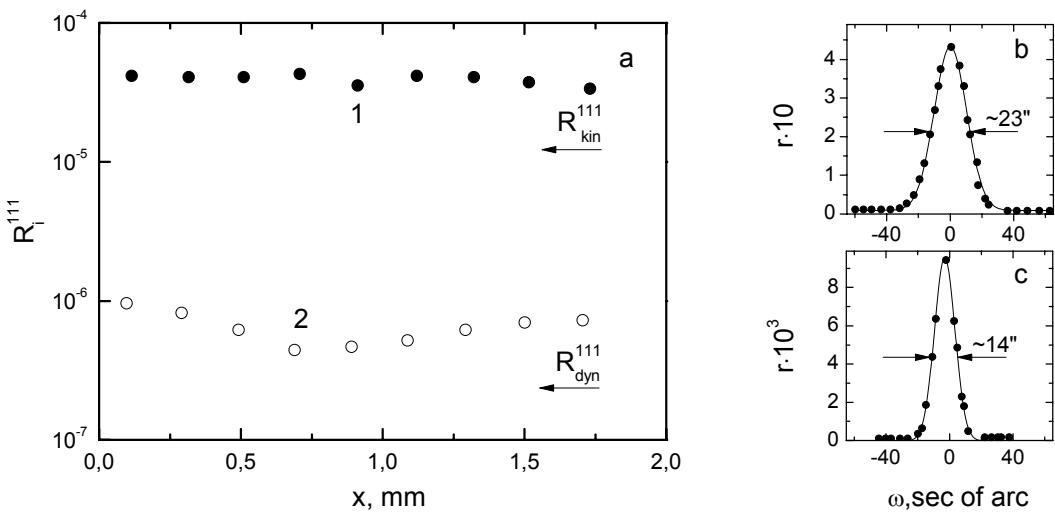


Рис. 1-2. Распределение интегрального коэффициента отражения по толщине слитка (а) и кривые качания (б, с) для отражения (111) в n-FZ-Si. (а, 1) и (б) - перед отжигом, (а, 2) и (с) - после отжига.

На рис. 1-2а (кривая 2) также приведены результаты измерений на кристалле после термообработки в ХСА. Интегральный коэффициент отражения для рефлекса (111) резко уменьшился и стал близким по величине к своему динамическому пределу. Это свидетельствует о снижении уровня локальных напряжений в объеме кристаллов, связанных с уменьшением концентрации микродефектов. Кинематические оценки могут быть применены только для отражения (777). Это говорит о том, что в результате термообработки произошло увеличение когерентной области до размеров $t_o \geq t_{ext}^{777}$. Из этого увеличения можно грубо оценить уменьшение концентрации дефектов, которое $\sim (t_{ext}^{777} \geq t_{ext}^{111})^3 \geq 10^3$. На рис. 1-2с приведена кривая качания для обработанного кристалла. Ее полуширина существенно меньше, чем у исходного образца. Селективное травление обработанного кристалла также не выявило свирлевой картины.

Приведенные результаты представляют практический интерес. Отжиг в ХСА позволяет уменьшить концентрацию ростовых микродефектов со свирлевым распределением в объеме толстых пластин кремния. С другой стороны, измерение дифракции высокогенеретического γ -излучения открывает новые возможности для неразрушающего исследования больших монокристаллов с неоднородным распределением микродефектов.

1.3. Влияние СТД на поведение структурных дефектов при отжиге толстых пластин кремния, облученных нейтронами.

При нейтронном трансмутационном легировании кремния кристаллы подвергаются облучению достаточно большими дозами реакторных нейтронов. Одновременно с образованием атомов легирующей примеси фосфора накапливаются радиационные дефекты. Изучению влияния ростовых дефектов, условий облучения, температуры и времени отжига на структурные и электрофизические свойства нейтронно-легированного кремния посвящено достаточно большое количество публикаций (см. например [66, 67]). Однако, влияние атмосферы отжига на дефектообразование в FZ-Si после облучения нейтронами было изучено значительно меньше. В данном разделе приводятся результаты наших исследований влияния СТД, генерируемых при проведении отжига радиационных дефектов в разных атмосферах, на структурные свойства облученного тепловыми нейтронами FZ-Si [68 - 72].

В нашей работе [68] исследовались структурные дефекты в кристалле, который до облучения нейтронами не содержал А-дефектов, а после облучения нейтронами отжигался в разных средах при 850°C в течение 4 часов. Для исследования дефектов использовались методы рентгеновской топографии по Лангу с предварительным насыщением образцов золотом и просвечивающей электронной микроскопии. Декорирование золотом позволяет выявить микродефекты А-типа. Рентгеновские топограммы таких образцов показывают, что в частях кристалла, подвергнутого отжигу в вакууме и на воздухе, имеются А-дефекты, распределенные по сечению неравномерно (см. рис. 1-3). У края кристалла концентрация микродефектов составляет 10^5 см^{-3} . В средней части после отжига на воздухе она на два порядка меньше, а после отжига в вакууме микродефекты отсутствуют. В образцах, отожженных в ХСА, микродефекты не обнаружены. Структура дефектов изучалась с помощью ТЕМ. В образцах из центральной части после отжига в вакууме обнаружены единичные микродефекты размером около 0.25 мкм, представляющие собой дислокационные петли с вектором Бюргерса $(a/2) <110>$ (А-микродефекты). В образцах из периферийной области обнаружены петли размером 0.2 мкм, концентрация которых достигает 10^6 см^{-3} , а также более крупные петли в значительно меньшей концентрации.

В образцах из части кристалла, отожженной в ХСА, микродефекты не обнаружены. После отжига на воздухе выявлены полные дислокационные петли с размерами 0.45 и 1.1 мкм и дефекты в виде дислокационных геликоидов размером около 2 мкм, в состав которых входят частицы альфа-кристобаллита и альфа-кварца. Концентрация геликоидов меньше 10^6 см^{-3} .

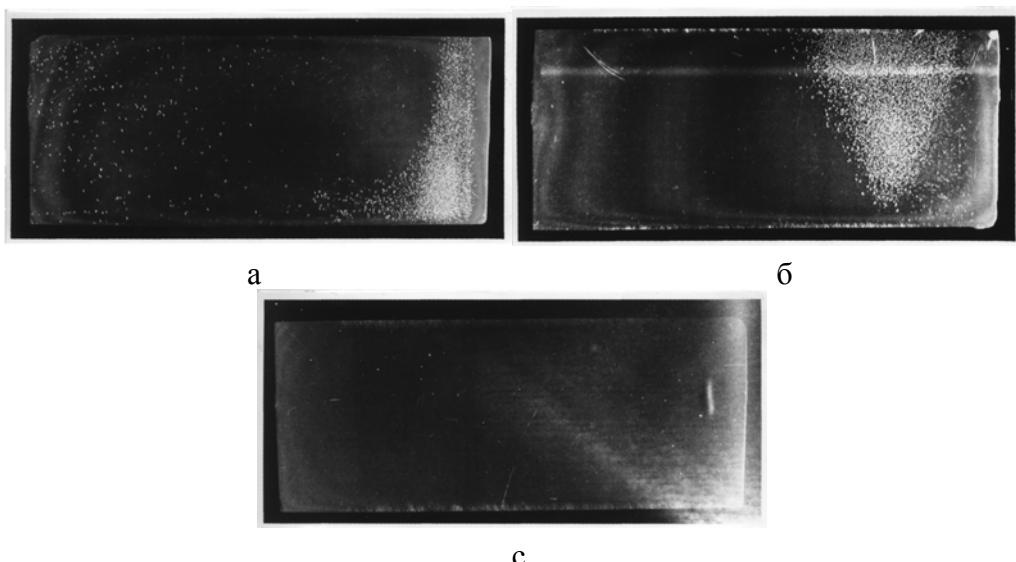


Рис. 1-3. Рентгеновские топограммы образцов, вырезанных параллельно оси роста кристалла, отожженных на воздухе (а), в вакууме (б) и хлорсодержащей атмосфере (с) и декорированных золотом. Левый край соответствует центру слитка, правый - краю.

Размеры и характер распределения микродефектов в объеме кристаллов зависят от радиационных дефектов, среды отжига и ростовых структурных дефектов. Образование микродефектов А-типа в НЛК после отжига в вакууме показывает, что концентрация избыточных собственных межузельных атомов, генерируемых при отжиге, выше концентрации избыточных вакансий, генерируемых за счет химической реакции (1-2). Иными словами, во время отжига в вакууме при 850°C имеет место пересыщение кремния СМА. Отжиг на воздухе увеличивает концентрацию избыточных собственных межузлий в результате химической реакции (1-1). Неоднородное распределение А-дефектов по объему кристаллов после отжига радиационных дефектов связано с наличием ростовых микродефектов. После декорирования медью исходного кристалла на рентгеновских топограммах наблюдалось образование микродефектов в периферийной области. Характер дифракционного контраста не позволяет определить природу этих ростовых микродефектов. Более высокая концентрация А-дефектов у края кристалла после отжига на воздухе и в вакууме обусловлена ростовыми микродефектами, являющимися стоками для избыточных межузлий. Отсутствие микродефектов А-типа после отжига в ХСА связано с генерацией избыточных вакансий в результате реакции (1-3) и их аннигиляцией с избыточными межузлями согласно квазихимической реакции



где V - вакансия, I - СМА, Si_s - узельный атом кремния. Эти процессы приводят к уменьшению степени пересыщения кремния избыточными межузлями. По-видимому,

предотвращение внешнего загрязнения и геттерирование примесных атомов из объема образцов во время хлорного отжига также способствует получению бездефектных кристаллов НЛК.

В наших работах [69 - 72] также представлены результаты исследований структурных дефектов в облученных нейтронами и отожженных в разных атмосферах кристаллах FZ-Si методом дифракции γ -лучей. При исследовании кристалла бездислокационного FZ-Si n-типа проводимости диаметром 76 мм и толщиной 40 мм, выращенного в направлении (111), облученного тепловыми нейтронами с флюенсом $\sim 10^{17}$ см⁻² и отожженного в ХСА (которая представляла собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с молярной концентрацией 1 %) при 1100°C, нами впервые в [70] в приповерхностной области кристалла наблюдалось диффузное рассеяние γ -лучей, связанное с образованием дефектов. В нашей работе [69] приведены результаты сравнительного исследования этого образца с помощью метода диффузного рассеяния рентгеновских и γ -лучей. Целью такого сравнительного исследования было, кроме всего прочего, сопоставление данных, получаемых на γ -дифрактометре, с результатами традиционной рентгеновской дифракции, где методики как эксперимента, так и обработки его результатов хорошо разработаны и трактовка экспериментальных результатов достаточно устоялась. Кроме того, из-за различий между рентгеновской и γ -дифракцией при их совместном использовании возможно получение дополнительной информации. Так, для разного вида излучений существенно отличаются значения экстинкционной длины, т.е. расстояния, на котором происходит один акт рассеяния. Экстинкционная длина вычисляется по формуле (1-7) и в наших экспериментах для отражения (111) равняется для γ -излучения 1.0 мм, а для рентгеновского излучения $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Это может сказываться на чувствительности применяемых излучений к дефектам разных размеров. Кроме того, сильно отличающаяся глубина проникновения также может вызвать различие в получаемых результатах.

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей измерялось на трехкристальном спектрометре путем 2θ - сканирования с использованием симметричного брэгговского отражения (111) от образца на MoK_α - излучении (длина волны $\lambda = 0.0709$ нм, линейный коэффициент поглощения $\mu = 14.6$ см⁻¹). Монохроматором служил n-образный совершенный монокристалл кремния с трехкратным отражением (111) (для подавления интенсивности псевдопиков [73]). Для анализатора было взято обычное симметричное отражение. Такая схема позволяет выделить диффузные пики от когерентных областей при углах близких к центру интерференционной области.

Дифракция γ -лучей от (111) плоскостей измерялась на γ -дифрактометре, описанном в предыдущем параграфе, в геометрии Лауэ путем сканирования при широком окне перед детектором. Источником излучения ($\lambda = 0.003$ нм, $\Delta\lambda / \lambda < 10^{-6}$, $\mu = 0.202$ см $^{-1}$) являлась активированная тепловыми нейтронами пластина золота. Горизонтальная расходимость падающего на образец γ -пучка (приборная полуширина кривой качания) $\approx 10''$, вертикальная расходимость $\approx 30'$.

Исследовавшийся образец был предварительно отобран как высококачественный кристалл с помощью γ -дифрактометрических измерений, которые показали, что интегральный коэффициент отражения от плоскостей (111) равен своему динамическому пределу и отсутствуют диффузные крылья. Далее образец облучался потоком тепловых нейтронов и отжигался в ХСА, что обеспечивало его легирование на номинал удельного сопротивления 200 Ом·см.

Гамма-дифрактометрические исследования показали, что после отжига наблюдается появление диффузного рассеяния в приповерхностной области. На рис. 1-4 приведены распределения вдоль оси кристалла разности коэффициента отражения интенсивности диффузного рассеяния γ -лучей (τ) и гауссиана (амплитуда и полуширина которого равны экспериментальным значениям кривой качания в каждой точке), описывающего когерентную составляющую Брэгговского отражения. Коэффициент отражения определяется зависимостью $r = (I_{exp} - I_b) / I_{tr}$, где I_{exp} - экспериментально измеренная интенсивность рассеяния, I_{tr} - интенсивность трансмиссионного пучка (интенсивность первичного γ -пучка, прошедшего образец, находящийся в неотражающем положении), I_b - измеренная вдали от кривой качания интенсивность фона, что позволяет исключить эффект поглощения излучения в образце, зависящий от его размеров. В приповерхностном слое толщиной 0.3 мм наблюдается большее увеличение интенсивности диффузного рассеяния со стороны углов, меньших угла Брэгга, что связано с возникновением структурных дефектов, вызывающих напряжения растяжения. На глубине от 0.4 до 1.1 мм наблюдалась противоположная картина: большее увеличение интенсивности диффузного рассеяния со стороны углов, больших, чем Брэгговский, что указывает на возникновение напряжений сжатия.

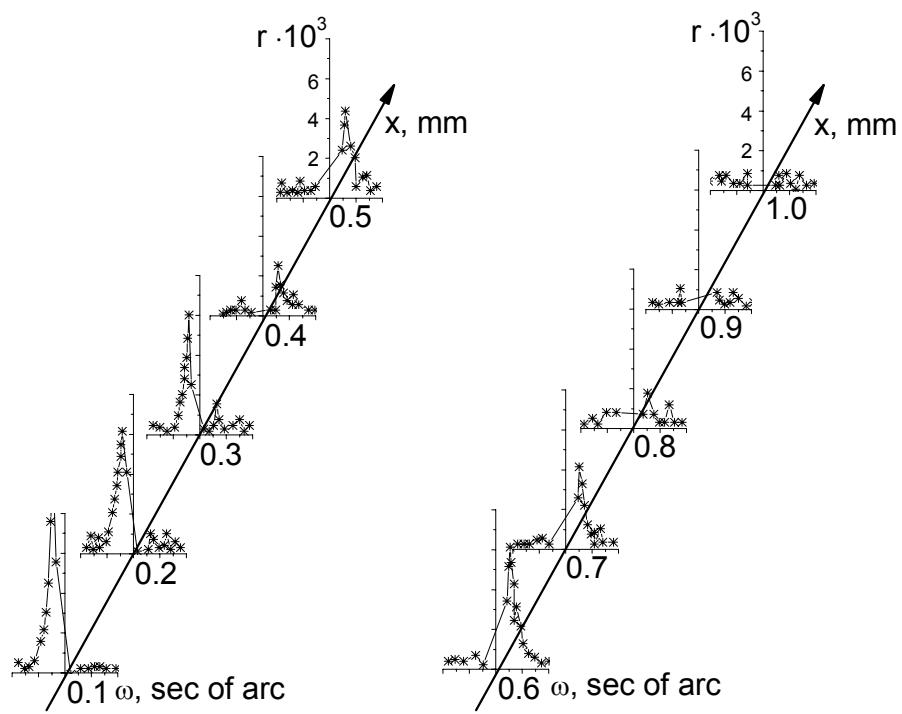


Рис. 1-4. Угловые зависимости коэффициента отражения рассеянной интенсивности γ -лучей, измеренные на различных глубинах от поверхности кристалла. ω - угол поворота образца при пошаговом сканировании, x - расстояние от поверхности образца.

Поскольку, с одной стороны, нами использовался высококачественный (как с точки зрения структурного совершенства, так и чистоты) кристалл и предпринимались специальные меры, предотвращающие его загрязнение примесными атомами в процессе термообработки, а, с другой стороны, из экспериментов по образованию-подавлению окислительных дефектов упаковки и ускорению-замедлению диффузии легирующих примесей известно, что термообработка в ХСА сопровождается генерацией вакансий и межузельных атомов кремния [5], то можно предположить, что в расположенному около поверхности кристалла слое образовавшиеся структурные дефекты представляют собой вакансационные кластеры, или, по крайней мере, вакансии играют решающую роль в их образовании. В слое же, где наблюдаются напряжения сжатия, доминируют дефекты межузельного типа. Следует отметить, что во всех случаях полуширина кривых качания очень незначительно превышала приборную.

На рис. 1-5 приведена типичная зависимость симметричной части коэффициента отражения интегрального диффузного рассеяния γ -излучения (согласно схеме эксперимента на γ -дифрактометре с широким окном перед детектором измеряется диффузная интенсивность, проинтегрированная по сфере Эвальда) от угла отклонения от точного Брэгговского положения. Причем симметричная часть коэффициента отражения есть $r^S = (r^L + r^R)/2$, где r^L и r^R - коэффициенты отражения, измеренные при

одинаковом отклонении от точного Брэгговского положения в областях меньших и больших углов, соответственно. При этом используются интенсивности кривой отражения, из которой вычтена функция Гаусса, характеризующая приборную функцию разрешения.

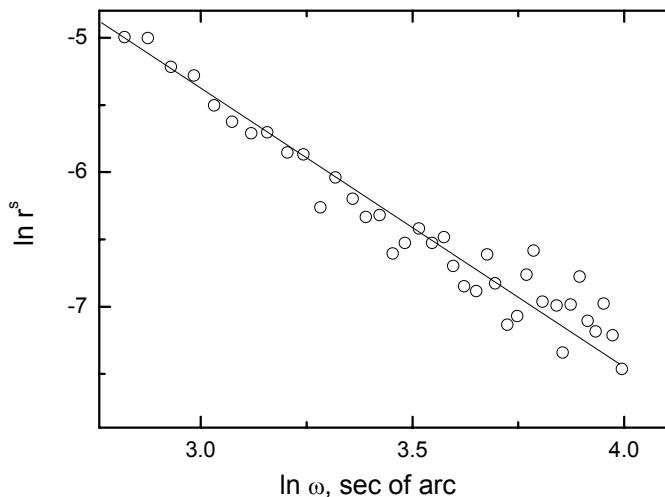


Рис. 1-5. Зависимость симметричной части коэффициента отражения интегрального диффузного рассеяния γ -излучения r^s от угла отклонения от точного брэгговского положения. Расстояние от поверхности образца 200 мкм.

Наклон полученной зависимости близок к значению -2, причем в отличие от асимметричной части диффузной интенсивности (см. рис. 1-4) нет никаких различий в характере данной зависимости в разных по глубине от поверхности областях кристалла. Таким образом, наблюдалась угловая зависимость интегральной диффузной интенсивности, типичная для асимптотической области рассеяния от дефектов кулоновского типа (так называемое Стокс-Вильсоновское рассеяние [47]). Результаты совместного анализа симметричной и асимметричной (появляющейся из-за интерференции между волнами, рассеянными от полей дальнодействующих смещений, и волнами, рассеянными самими дефектами) частей интенсивности интегрального диффузного рассеяния γ -излучения свидетельствуют о наличии в кристалле дефектов, различающихся по типу (вакансационные или межузельные). Для этого же образца на рис. 1-6 представлены кривые распределения интенсивности дифракции рентгеновских лучей от угла поворота анализатора (θ) при фиксированных углах поворота образца α при дифракции до (а) и после (б) удаления поверхностного слоя толщиной 100 мкм. Видно, что диффузное рассеяние асимметрично.

На рис. 1-7а представлены зависимости интегрального диффузного рассеяния рентгеновских лучей, рассчитываемого как площадь под диффузным максимумом, от угла поворота образца (α отсчитывается от центра интерференционной области) в двойном логарифмическом масштабе. Верхние кривые - с поверхности образца, нижние

- после снятия с помощью химического травления около 100 мкм. Глубина выхода диффузного рассеяния определяется фотоэлектрическим поглощением и составляет для симметричного отражения (111) величину порядка 80 мкм. Видно, что при проникновении в более глубокие слои кристалла асимметрия диффузного рассеяния меняет свой знак. Если с поверхностного слоя интенсивность была выше со стороны меньших углов (вакансационные дефекты), то для более глубокого слоя диффузное рассеяние больше со стороны углов, больших брэгговского (дефекты межузельного типа).

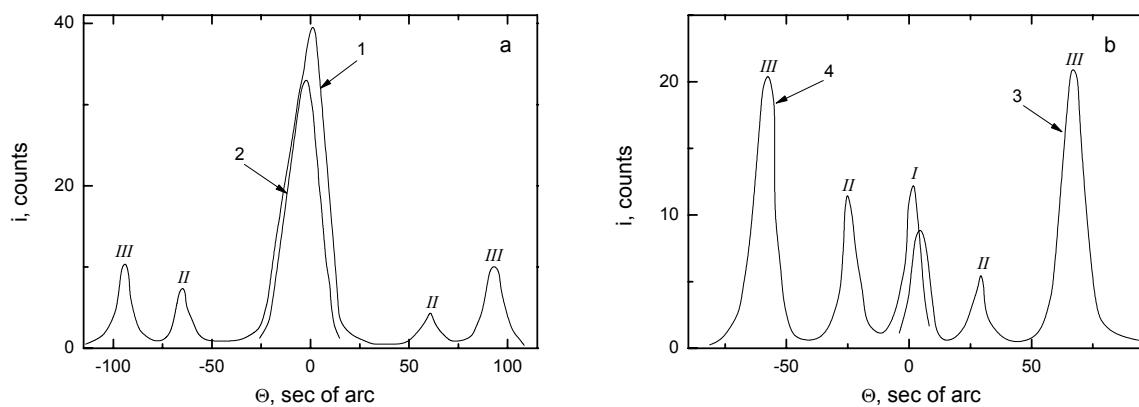


Рис. 1-6. Трехкристальные рентгенодифракционные кривые, измеренные при вращении анализатора при фиксированных углах поворота образца θ , угл. сек.: -70 (1), +70 (2), -30 (3), +30 (4), при дифракции до (а) и после (б) удаления поверхностного слоя. Угол поворота анализатора отсчитывается в сторону увеличения угла падения луча относительно поверхности. Пики: I - диффузные, II - псевдо, III - когерентные.

Зависимость, приведенная на рис. 1-7а, показывает наклон близкий к значению -2 для диффузного рассеяния от поверхностного слоя и гораздо меньший наклон для рассеяния в более глубоких слоях (после стравливания). В первом случае угловой интервал, где проводились измерения, может быть асимптотической областью рассеяния от дефектов кулоновского типа (аналогично наблюдаемой для диффузного рассеяния γ -излучения), во втором - переходной угловой областью от асимптотического к рассеянию Хуанга. В последнем случае построение зависимости интенсивности диффузного рассеяния от угла поворота образца в полулогарифмическом масштабе позволяет оценить эффективный избыток объема, приходящийся на один дефект [47] (из пересечения прямолинейного отрезка с осью абсцисс на рис. 1-7б). Полученное значение $\Delta V \approx (1-2) \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3}$. Разумеется, это не более, чем примерная оценка, дающая лишь порядок величины, так как сам характер угловой зависимости указывает на присутствие дефектов разных размеров. Из тех же общих соображений можно сделать вывод о том, что для дефектов в приповерхностной области величина ΔV должна быть больше.

Для перехода от величины ΔV к размерам дефектов необходимо знать их структуру. К сожалению, измеренное диффузное рассеяние для рефлекса одного порядка не позволяет ответить на этот вопрос. С уверенностью, по форме диффузного максимума можно лишь сказать, что присутствующие дефекты не являются сферическими кластерами (в противном случае диффузный максимум имел бы характерную двугорбую форму). Здесь, однако, следует отметить, что дефекты в кремнии с примесями имеют, как правило, достаточно сложную форму, не совпадающую с простейшими модельными представлениями (см., например, [46]), и тогда определение их структуры только из диффузного рассеяния весьма затруднено.

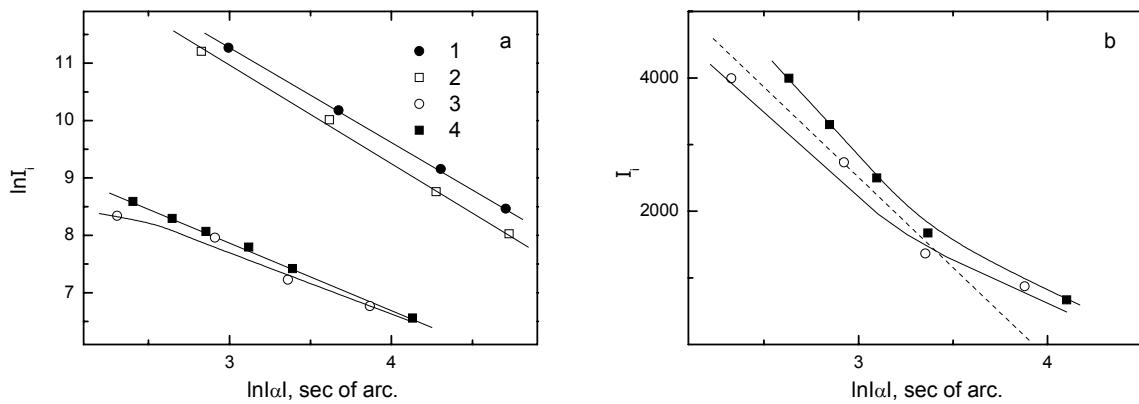


Рис. 1-7. Угловые зависимости интегрального диффузного рассеяния рентгеновских лучей. (а) Верхние кривые - с поверхности образца, нижние - после снятия с помощью химического травления около 100 мкм. Кривые 1 и 3 измерялись при углах поворота образца, меньших угла Брэгга, 2 и 4 - больших угла Брэгга. (б) Зависимости для кривых 3 и 4 в полулогарифмическом масштабе.

Таким образом, обнаружено диффузное рассеяние рентгеновских и гамма-лучей, связанное с образованием структурных дефектов при термообработке кремния. Наблюдается корреляция между результатами, полученными с использованием разных видов излучения. Характер диффузного рассеяния позволяет утверждать, что образующиеся дефекты представляют собой комплексы точечных дефектов, определяющую роль в образовании которых играют неравновесные СТД (может быть, они представляют собой кластеры решеточных дефектов). Впервые проведено сравнение диффузного рассеяния для двух различных (гамма и рентгеновского) видов излучений и показано, что полученные результаты во многом коррелируют между собой. Это дает основание утверждать, что наблюдаемое диффузное рассеяние и в том и в другом случаях обусловлено дефектами одной природы. Появляется возможность использовать накопленный богатый опыт анализа рентгеновского диффузного рассеяния для гамма-излучения.

В нашей работе [63] с помощью диффузного рассеяния γ -лучей был исследован кристалл кремния, облученный нейтронами и отожженный в аргоне. Как показали его исследования с помощью рентгеновской топографии с предварительным декорированием золотом и TEM [68], в нем происходило образование микродефектов А типа, указывающего на то, что во время отжига в аргоне при 850°C в течение 4 час. имеет место пересыщение образца СМА. Измерение кривых качания γ -дифракции [63] выявило увеличение интенсивности диффузного рассеяния со стороны углов, больших угла Брэгга (рис. 1-8), обусловленное образованием структурных дефектов межузельного типа. Это свидетельствует, что при температуре 850°C механизм генерации вакансий за счет реакции (1-2) не эффективен.

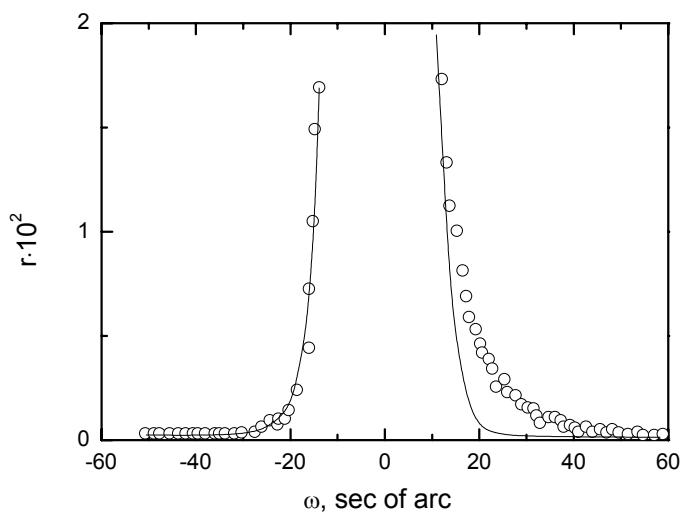


Рис. 1-8. Кривые качания для отражения (111) в образцах FZ-Si, облученных тепловыми нейтронами и отожженных в аргоне. Сплошные линии соответствуют аппроксимации функцией Гаусса.

В результате проведенных исследований установлено, что использование ХСА позволяет предотвратить пересыщение кремния СМА в процессе пострадиационного отжига. Обнаружено диффузное рассеяние γ -лучей, связанное с образованием структурных дефектов, сформированных с участием СТД. Впервые прямыми методами (диффузного рассеяния γ и рентгеновских лучей) наблюдалось образование вакансационных дефектов при отжиге кремния в ХСА.

1.4. Влияние СТД на диффузию алюминия в кремнии.

Алюминий является наиболее быстро диффундирующими примесью VA группы в кремнии, и поэтому в силовой полупроводниковой электронике он используется как основной легирующий элемент для получения глубоких р-п переходов (80-120 мкм). Было установлено, что отжиг в окислительной среде приводит к увеличению глубины

диффузии Al по сравнению с отжигом в инертной среде [74 - 76], а отжиг в XCA [75 - 77], а также в среде аммиака [78] к её уменьшению по сравнению с отжигом в окислительной среде. Поскольку при термическом окислении генерируются СМА, при отжиге в XCA к ним добавляются вакансии, а при термическом азидировании кремния повышается концентрация вакансий (см., например, [5]), был сделан вывод, что примесь Al в кремнии диффундирует преимущественно при посредстве СМА, то есть по смешанному вакансационно-межузельному непрямому механизму [57, 58, 76, 78]. Доля непрямого межузельного механизма f_I в диффузии Al оценивалась как $f_I > 0.85$ (по данным [75]) и $f_I = 0.75-1.0$ [78]. В настоящем разделе приводятся результаты наших исследований по влиянию СТД на диффузию Al в кремнии в условиях, типичных для изготовления силовых высоковольтных приборов [79, 80].

Поскольку управлять степенью пересыщения Si СТД в процессе диффузии можно путем изменения атмосферы термообработки, то поэтому в работе [79] мы исследовали диффузию Al при температуре 1250°C в течение 10-40 час. в инертной (поток азота) и окислительной (поток сухого кислорода) атмосферах. Общий расход газов составлял 1.5 л/мин. Пластины нейтронно-легированного кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки в направлении (111), с удельным сопротивлением 140 Ом·см шлифовались микропорошком SiC с размером зерен 20 мкм. В качестве источника Al использовались пленки на основе тетраэтоксисилана, содержащие 3-10% азотнокислого Al, а также 3-10% растворы последнего в этиловом спирте. Концентрационные профили определялись послойной сошлифовкой образцов Si и измерением поверхностного сопротивления R_s четырехзондовым методом, которое пересчитывалось в концентрацию легирующей примеси N(x), исходя из соотношения:

$$qN(x)\mu(x) = d(1/R_s)/dx, \quad (1-11)$$

где q - заряд электрона, μ - подвижность дырок. Концентрационная зависимость подвижности, взятая из работы [81], имеет вид:

$$\mu = \mu_{\min} + (\mu_{\max} - \mu_{\min})/[1 + (N/N_0)^\alpha], \quad (1-12)$$

где $\mu_{\min} = 477 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $\mu_{\max} = 495 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $N_0 = 6.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\alpha = 0.76$.

На рис. 1-9 показаны типичные профили Al, полученные при диффузии в инертной и окислительной атмосферах в течение 16 час. Легко видеть, что диффузия в потоке азота сопровождается увеличением поверхностной концентрации на 1.5-2

порядка и одновременным уменьшением глубины р-п переходов на 20-30% по сравнению с диффузией в окислительной атмосфере. При этом концентрационные профили при диффузии в потоке азота имеют неклассический вид и не могут быть адекватно описаны гауссовой кривой или дополнительной функцией ошибок. Полная концентрация электрически активного Al во всех случаях в пределах погрешности измерений остается постоянной, что подтверждает данные работ [74, 82], в которых утверждается, что диффузия Al происходит из ограниченного источника.

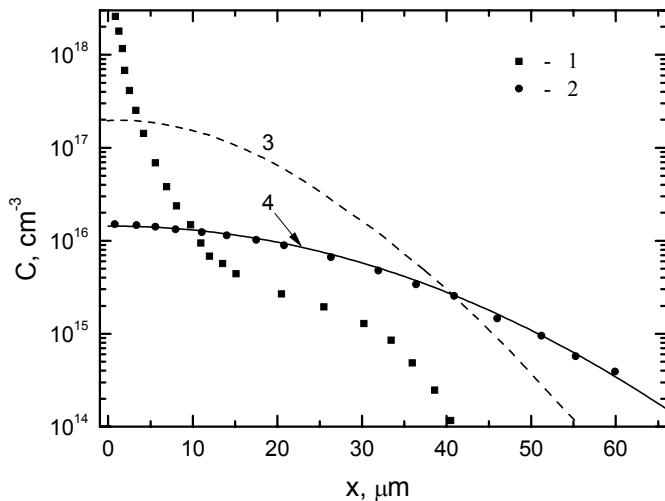


Рис. 1-9. Профили распределения концентрации Al (C) по глубине (x) при диффузии в инертной (N_2) (1,3) и окислительной (сухой O_2) (2,4) средах: 1,2 — эксперимент [79]; 3,4 - расчет по вакансационно-межузельному непрямому механизму ($f_I \geq 0.9$) [80].

Для анализа полученных экспериментальных данных мы использовали представление, что Al в кремнии диффундирует по смешанному вакансационно-межузельному непрямому механизму [79, 80]. При этом механизме диффузия примеси замещения A описывается обычным уравнением диффузии с коэффициентом диффузии равным сумме коэффициентов диффузии посредством вакансий D_{AV} и посредством СМА D_{AI} [5, 57]:

$$D_A = D_{AV} + D_{AI}, \quad (1-13)$$

каждый из которых зависит от относительной концентрации соответствующих СТД,

$$D_{AV} = D_{AV}^* a_V, \quad D_{AI} = D_{AI}^* a_I, \quad (1-14)$$

где $a_V = C_V / C_V^*$, $a_I = C_I / C_I^*$; C_V и C_V^* , C_I и C_I^* – текущие и термодинамически равновесные концентрации вакансий и СМА, соответственно; D_{AV}^* и D_{AI}^* – коэффициенты диффузии посредством вакансий и СМА в условиях равновесия по СТД

(при $a_V = a_I = 1$). Результирующий коэффициент диффузии примеси замещения в соответствии с (1-13) и (1-14) можно представить в виде:

$$D_A = D_A^* (f_V a_V + f_I a_I), \quad (1-15)$$

где D_A^* – равновесный коэффициент диффузии примеси, $D_A^* = D_{AV}^* + D_{AI}^*$; f_V и f_I – относительные доли диффузии примеси посредством вакансий и СМА, соответственно,

$$f_V = D_{AV}^*/D_A^*, f_I = D_{AI}^*/D_A^*, f_V + f_I = 1.$$

При отсутствии объёмных стоков имеется возможность прямой взаимной рекомбинации вакансий и СМА ($V + I \leftrightarrow S$, где S – собственный атом кремния в узле). Диффузия Al по вакансационно-межузельному непрямому механизму описывается следующей системой уравнений для примеси, вакансий и СМА с учётом их взаимной рекомбинации:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \right), \quad (1-16)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} - k_0 (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*), \quad (1-17)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - k_0 (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*), \quad (1-18)$$

где t – время диффузии, x – координата, отсчитываемая от поверхности кремния, D_A – коэффициент диффузии Al в отсутствие равновесия по СТД (см. (1-15)); D_V и D_I – коэффициенты диффузии вакансий и СМА, соответственно, k_0 – константа скорости взаимной рекомбинации вакансий и СМА.

Начальные распределения концентраций собственных междуузлий и вакансий считаем однородными по глубине и равными термодинамически равновесным значениям:

$$C_V(x,0) = C_V^*; C_I(x,0) = C_I^*. \quad (1-19)$$

При проведении диффузии в инертной среде при повышенной температуре на поверхности происходит генерация вакансий вследствие испарения кремния со скоростью, зависящей от температуры,

$$(C_V(0,t) - C_V^*)/C_V^* = \beta_V(0,t), \quad (1-20)$$

где $\beta_V(0, t)$ – относительное пересыщение по вакансиям на поверхности кремния,

$\beta_V(0, t) = 15$ при 1250°C [5, 83]. Для СМА в этом случае граница полагается непроницаемой:

$$\frac{\partial C_I(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (1-21)$$

При проведении диффузии в окислительной среде на поверхности кремния происходит генерация СМА, граничное условие имеет вид:

$$(C_I(0, t) - C_I^*) / C_I^* = \beta_I(0, t), \quad (1-22)$$

где $\beta_I(0, t)$ – относительное пересыщение по СМА на поверхности кремния, $\beta_I(0, t) = 6.6 \cdot 10^9 \exp(2.52/kT) t^{-0.25}$ [84], где T – температура, k – постоянная Больцмана.

Для вакансий в этом случае граница полагается непроницаемой:

$$\frac{\partial C_V(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (1-23)$$

При диффузии Al из ограниченного источника выполняется также условие сохранения количества примеси в слое при отсутствии испарения примеси:

$$\int_0^\infty C_A(x, t) dx = Q, \quad \frac{\partial C_A(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (1-24)$$

где Q – исходное количество Al в диффузионном слое.

Уравнения (1-15)-(1-18) с начальными и граничными условиями (1-19)-(1-24) решались численно для экспериментальных профилей, приведенных на рис. 1-9. Значения параметров СТД брались на основе литературных данных (при 1250°C): $C_I^* = 3.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [85, 86], $D_I = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ [4, 87], $k_0 = 7.5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3/\text{с}$ [88]. Принималось, что $C_V^* = 10C_I^*$, а $D_V = 0.1D_I$. Значение равновесного коэффициента диффузии Al, $D_A^* = 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, соответствовало современным [78], а также и более ранним [89] экспериментальным данным по диффузии Al в Si при равновесных условиях по СТД.

На рис. 1-9 представлены расчетные профили распределения концентрации Al по глубине для случаев термообработки в инертной (N_2) (кривая 3) и окислительной (сухой O_2) (кривая 4) средах. Как видно из рис. 1-9, в случае термообработки в окислительной среде расчетный (кривая 4) и экспериментальный (данные 2) профили имеют вид Гауссова распределения и показывают удовлетворительное совпадение друг с другом при значении относительной доли диффузии примеси Al посредством СМА, $f_I \geq 0.9$ ($f_V \leq 0.1$). Однако при термообработке в инертной среде расчет (кривая 3) не

позволяет описать экспериментальный профиль (данные 1), который показывает накопление примеси вблизи поверхности кремния.

Таким образом, в рамках вакансационно-межузельного непрямого механизма может быть описана диффузия Al только в окислительной среде - при небольшом отклонении концентрации СТД от термодинамически равновесной ($\beta_I(0, t) = 1.09$).

Накопление вблизи поверхности (U-образные профили) является характерным для примесей переходных металлов (Au, Pt, Zn, Ni), располагающихся в решетке кремния как в узлах, так и в межузлиях. Диффузия этих металлических примесей в кремнии происходит либо по диссоциативному (dissociative) механизму [90, 91], либо по механизму вытеснения (kick-out) [92, 93]. В основе диссоциативного механизма диффузии, предложенного Ф. Фрэнком и Д. Турнболом [94], лежит реакция диссоциации узельного атома примеси (A_s) на межузельный атом примеси (A_i) и вакантный узел решетки кремния (вакансию V): $A_s \leftrightarrow A_i + V$. В основе механизма диффузии вытеснения, предложенного У. Гёзеле, В. Франком и А. Зеегером [95], лежит реакция вытеснения узельного атома примеси собственным межузельным атомом кремния (I) в межузлие с образованием межузельного атома примеси: $A_s + I \leftrightarrow A_i$. В обоих этих механизмах межузельные атомы примеси полагаются способными к самостоятельной диффузии в решетке кремния по прямому (т. е. без посредства СТД) межузельному механизму до тех пор, пока не произойдут соответствующие обратные реакции.

Поскольку при определённых условиях диффузии (в инертной среде при повышенных температурах) наблюдается накопление Al вблизи поверхности, характерное для примесей переходных металлов, а также поскольку СМА кремния оказывают ускоряющее, а вакансии замедляющее действие на диффузию Al, можно предположить, что примесь Al в кремнии может, по крайней мере частично, диффундировать по механизму вытеснения. В нашей работе [80] была рассмотрена возможность описания диффузии Al по такому механизму. Диффузия примеси по механизму вытеснения происходит при посредстве СМА, которые вытесняют атомы примеси из узлов, в которых они неподвижны, в межузлия, в которых они подвижны, в соответствии с квазихимической реакцией вытеснения [57, 92, 95]:



где k_1 и k_2 - константы скоростей прямой и обратной реакции (1-25). В отличие от диссоциативного механизма, в механизме вытеснения вакансии непосредственно не

участвуют в переносе примеси, реакция замещения междуузельным атомом примеси вакансии по обратной реакции диссоциации ($A_s \leftrightarrow A_i + V$) не учитывается. Равновесие между концентрациями вакансий и СМА поддерживается посредством реакции взаимной рекомбинации, а также рекомбинации избыточных СТД на объёмных дефектах-стоках. Диффузия Al по механизму вытеснения с учетом рекомбинации СТД описывается следующей системой уравнений для атомов примеси в межузлиях и узлах, СМА и вакансий:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + k_1 \cdot C_s \cdot C_I - k_2 \cdot C_i \quad (1-26)$$

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_1 \cdot C_s \cdot C_I + k_2 \cdot C_i \quad (1-27)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - k_0 (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*) - k_1 \cdot C_s \cdot C_I + k_2 \cdot C_i - k_I (C_I - C_I^*) \quad (1-28)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} - k_0 (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*) - k_V (C_V - C_V^*) \quad (1-29)$$

где C_i , C_s - концентрации междуузельных и узельных атомов Al, соответственно; D_i - коэффициент диффузии междуузельных атомов примеси Al; k_I и k_V - скорости рекомбинации избыточных собственных междуузлий и вакансий, соответственно, на объёмных дефектах-стоках, $k_{I,V} = 4\pi R D_{I,V} N$, где R - радиус захвата, N - плотность объемных стоков. Константа скорости обратной реакции (1-25) k_2 может быть выражена через константу скорости прямой реакции k_1 , термодинамически равновесную концентрацию СМА (C_I^*) и отношение равновесных узельной (C_s^*) и междуузельной (C_i^*) концентраций Al, $k_2 = k_1 C_s^* C_I^* / C_i^*$.

Уравнения (1-26) - (1-29) с начальными и граничными условиями аналогичными (1-19) - (1-24) и с границей, непроницаемой как для междуузельных, так и для узельных атомов Al, решались численно для экспериментальных профилей, приведенных на рис. 1-9. Значения равновесных концентраций СТД и константы скорости их взаимной рекомбинации брались на основе литературных данных такими же, как и в предыдущем случае, за исключением значения D_V , которое составляло $D_V = 1.25 \cdot 10^{-9}$ см²/с и соответствовало данным [85, 93]. Величина R принималась равной межатомному расстоянию в решетке кремния, $R = 2.35 \cdot 10^{-8}$ см, плотность объёмных дефектов-стоков соответствовала концентрации остаточных примесей в кремнии $N \approx 10^{13}$ см⁻³. Значения параметров для междуузельных примесных атомов Al определялись из

сопоставления расчёта с экспериментальными профилями Al: $D_i = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $C_i^* / C_s^* = 2 \cdot 10^{-3}$ и $k_1 = 1.1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/\text{с}$.

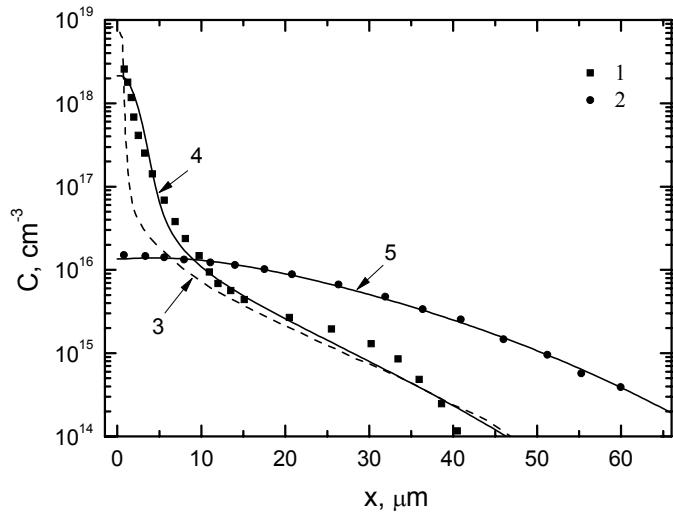


Рис. 1-10. Профили распределения концентрации Al (C) по глубине (x) при диффузии в инертной (N_2) (1,3,4) и окислительной (сухой O_2) (2,5) средах: 1,2 — эксперимент [79]; 3 — расчет по механизму вытеснения; 4,5 — расчет по механизму вытеснения с участием вакансионного механизма ($f_i = 4.8 \cdot 10^{-4}$).

На рис. 1-10 (кривая 3) представлен расчетный профиль распределения концентрации Al по глубине при диффузии в инертной среде, рассчитанный по механизму вытеснения. Как видно из рисунка, расчет не вполне удовлетворительно описывает экспериментальный профиль (данные 1) вблизи поверхности. Можно предположить, что примесь Al, как и другие примеси замещения, диффундирует, по крайней мере частично, по вакансионному механизму. В этом случае в уравнение (1-27) необходимо добавить диффузионный член с коэффициентом диффузии примеси по узлам (D_s), пропорциональным относительной концентрации вакансий, $D_s = D_A^* f_V a_V$:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) - k_1 \cdot C_s \cdot C_I + k_2 \cdot C_i \quad (1-30)$$

При доле вакансионного механизма $f_V = 4.8 \cdot 10^{-4}$ имеем удовлетворительное совпадение расчётных профилей Al с экспериментальными при диффузии как в инертной (рис. 1-10, кривые 1, 4), так и в окислительной средах (рис. 1-10, кривые 2, 5). На рис. 1-11 приведены отдельно концентрации узельных (кривые 1, 3) и межузельных атомов Al (кривые 2, 4), а на рис. 1-12 - концентрации вакансий (кривые 1, 3) и СМА (кривые 2, 4) для случаев диффузии в инертной и окислительной средах.

Таким образом, профили распределения Al как в инертной, так и в окислительной средах могут быть описаны в рамках механизма вытеснения с учётом вклада малой доли вакансационного механизма.

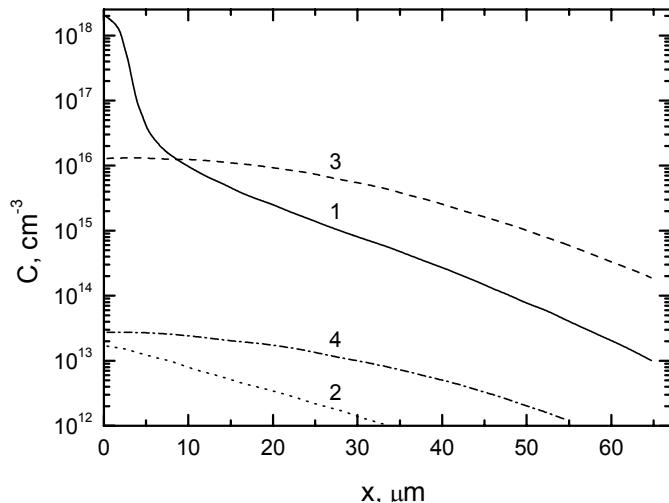


Рис. 1-11. Профили распределения концентрации (C) узельных (1,3) и межузельных (2,4) атомов Al при диффузии в инертной (1,2) и окислительной (3,4) средах.

Обсудим полученные результаты. Образование межузельных атомов путём вытеснения в междоузлия атомов примеси замещения собственными межузельными атомами было обнаружено Уоткинсом для примесей III группы Al, B, Ga в опытах по низкотемпературному облучения кремния быстрыми электронами в работах [96, 97]. Возможность высокотемпературной диффузии примеси замещения с образованием промежуточного межузельного состояния обсуждалась в работах [98 - 100]. Была предложена обобщённая модель диффузии примеси замещения двумя потоками - по узлам и по межузлиям - с обменом между этими состояниями по реакциям вытеснения и диссоциации. Обобщённая модель [98] включает в себя вакансационный механизм диффузии по узлам (показано, что вклад обменного механизма мал) и механизмы диффузии по межузлиям - диссоциативный и вытеснения с участием СМА и вакансий, соответственно. Показано, что в состоянии равновесия по СТД (при $C_I C_V = C_I^* C_V^*$) невозможно отличить непрямой междоузельный механизм диффузии от механизма вытеснения или диссоциативного. Однако в условиях значительного нарушения равновесия по СТД - при отжиге легированного бором δ-слоя в сухом кислороде при пониженных температурах [99], а также при отжиге слоёв кремния, имплантированных бором [100], профили примеси бора в кремнии имели особенности, объясняемые авторами в рамках обобщённой модели диффузии [98] при преобладании механизма вытеснения.

Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место и при диффузии Al в кремний в инертной среде в условиях интенсивной генерации вакансий ($a_V = 15$). В этом случае происходит нарушение равновесия по СТД и появляется особенность - накопление примеси вблизи поверхности, которая может быть описана только в рамках преобладания механизма вытеснения. Из рис. 1-10 видно, что при термообработке в инертной среде происходит накопление примеси вблизи поверхности и профиль значительно отличается от функции Гаусса, характерной для диффузии из ограниченного источника при постоянном коэффициенте диффузии. За счет генерации вакансий на поверхности образца вследствие испарения кремния при высокой температуре в приповерхностной области образуется избыточная концентрация вакансий (рис. 1-12, кривая 1), а за счет взаимной рекомбинации вакансий и СМА происходит обеднение приповерхностной области собственными межузельными атомами (рис. 1-12, кривая 2).

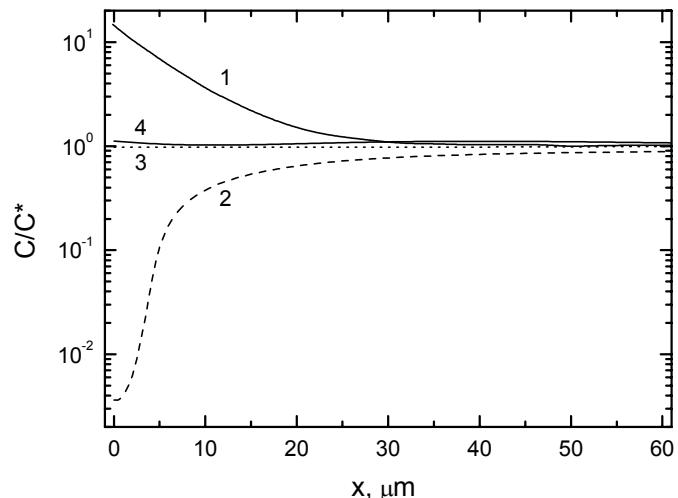


Рис. 1-12. Профили распределения концентрации относительно равновесных значений (C/C^*) вакансий (1,3) и СМА (2,4) при диффузии в инертной (1,2) и окислительной (3,4) средах.

Кроме того, в области высокой концентрации Al идет интенсивное образование межузельных атомов Al в соответствии с прямой реакцией (1-25). Последние диффундируют вглубь образца, где вновь переходят в узлы с образованием собственных межузельных атомов в соответствии с обратной реакцией (1-25). За счет этого происходит дополнительное обеднение приповерхностной области собственными межузельными атомами, т. е. скорость, с которой идет прямая реакция (1-25) значительно снижается в приповерхностной области. При этом, поскольку Al диффундирует главным образом за счет своего межузельного компонента, диффузия основной массы Al вглубь образца значительно замедляется и вблизи поверхности происходит накопление. В то же время в глубине образца, где нет обеднения

собственными межузельными атомами, диффузия идет значительно быстрее, чем в приповерхностной области, за счет чего на профиле Al образуется перегиб. Отметим, что быстрый спад концентрации на хвосте экспериментального профиля (рис. 1-10, точки 2) может означать близость р-п перехода.

В случае окислительной среды на границе Si-SiO₂ происходит генерация собственных межузельных атомов кремния, за счет чего образуется их некоторая избыточная концентрация вблизи поверхности ($\beta_l(0, t) \approx 1.09$, рис 1-12, кривая 4). Межузельные атомы примеси Al (рис. 1-11, кривая 4), образующиеся в соответствии с прямой реакцией (1-25), проникают вглубь образца. Превращаясь в узельные атомы в соответствии с обратной реакцией (1-25), они обогащают собственными межузельными атомами также и внутреннюю область диффузионной зоны (слабо выраженный максимум при $x \approx 40$ мкм на кривой 4 рис. 1-12). Вследствие повышенной концентрации СМА доля атомов Al в межузлиях увеличивается и диффузия всего Al ускоряется, то есть имеем диффузию, ускоренную окислением. Поскольку концентрация собственных межузлий превышает равновесную незначительно ($\beta_l(0, t) \approx 1.09$), профиль Al имеет вид близкий к гауссовому распределению (рис. 1-10, кривая 5).

При малом пересыщении по СМА диффузия Al в окислительной среде может быть описана в рамках как преобладания механизма вытеснения, так и преобладания непрямого межузельного механизма. В состоянии равновесия доля межузельных атомов Al составляет $C_i^*/C_s^* = 2 \cdot 10^{-3}$, а коэффициент диффузии Al по межузлиям D_i примерно в 500 раз превышает равновесный коэффициент диффузии Al D_A^* , т.е. $D_i C_i^* \approx D_A^* C_s^*$. Это свидетельствует о том, что львиная доля узельных атомов Al переносится путем механизма вытеснения. О значительном преобладании механизма вытеснения в диффузии Al свидетельствует и малая доля вакансационного механизма, определенная нами ранее для смешанного вакансационно-межузельного непрямого механизма ($f_V \leq 0.1$) и для механизма вытеснения с участием небольшой доли вакансационного механизма ($f_V = 4.8 \cdot 10^{-4}$).

Таким образом, был проведен анализ диффузии Al в Si в инертной и окислительной средах по смешанному вакансационно-межузельному непрямому механизму (vacancy-interstitialcy mechanism), а также по механизму вытеснения (kick-out). Показано, что модель диффузии по вакансационно-междоузельному непрямому механизму даёт удовлетворительное совпадение с экспериментом только в случае окислительной среды, но не позволяет описать профили Al при диффузии в инертной среде. Модель диффузии Al по механизму вытеснения с участием небольшой доли

вакансационного механизма позволяет получить достаточно хорошее согласия расчёта с экспериментальными профилями Al как в инертной среде - при значительном пересыщении по вакансиям ($\beta_V(0, t) = 15$), так и в окислительной среде – при незначительном пересыщении по СМА ($\beta_I(0, t) = 1.09$). В случае инертной среды модель диффузии с преобладанием механизма вытеснения позволяет описать накопление примеси вблизи поверхности, а в случае окислительной среды - диффузию, ускоренную окислением.

Таким образом, эксперименты по поведению структурных дефектов при термообработке и диффузии алюминия в кремнии в разных атмосферах выявили существенную роль СТД в процессах дефектообразования и продемонстрировали возможности управления процессами генерации СТД в условиях, характерных для технологии силовых высоковольтных приборов.

Выводы к главе 1.

1. Впервые предложено использовать дифракцию жесткого гамма-излучения с длиной волны 0.003 нм для неразрушающего контроля в толстых пластинах кремния структурных дефектов, образовавшихся в результате пересыщения кремния СТД в процессе его выращивания или термообработки, измеряя интегральный коэффициент отражения, полуширину кривой качания и угловую зависимость интенсивности диффузного рассеяния.

Метод дифракции гамма-лучей, заключающийся в измерении таких параметров как интегральный коэффициент отражения, полуширина кривой качания и угловая зависимость интенсивности диффузного рассеяния, позволяет неразрушающим образом в толстых пластинах кремния обнаруживать, характеризовать и идентифицировать структурные дефекты, образовавшиеся в результате пересыщения кремния СТД в процессе его выращивания или термообработки, и контролировать их поведение.

2. Термообработка в ХСА подавляет ростовые свирл-дефекты (микродефекты межузельного типа со свирлевым распределением) и предотвращает образование структурных межузельных дефектов при отжиге радиационных дефектов, образовавшихся при облучении кремния тепловыми нейтронами.

3. Пересыщение кремния вакансиями при термообработке уменьшает скорость диффузии и увеличивает концентрацию электрически активных атомов алюминия в приповерхностном слое по сравнению с режимом, когда термообработка происходит в условиях пересыщения кремния собственными межузельными атомами. Разработана

модель диффузии алюминия по механизму вытеснения с участием небольшой доли вакансационного механизма, которая описывает экспериментальные концентрационные профили примеси алюминия в условиях пересыщения кремния как собственными межузельными атомами, так и вакансиями.

Глава 2. Характеризация электрически активных центров, сформированных при термообработке с участием СТД.

2.1. Электрически активные центры, формирующиеся в кремнии при облучении нейtronами и термообработке (обзор литературы).

В силовой электронике используется монокристаллический бездислокационный кремний n-типа проводимости, выращенный методом бестигельной зонной плавки. Основные требования, предъявляемые к кремнию для приборов силовой электроники, заключаются в следующем:

1. попадание в заданный номинал удельного сопротивления и однородность удельного сопротивления по всему объему выращенного слитка и пластины, используемой для изготовления приборной структуры;
2. получение кремния с временем жизни неосновных носителей заряда на уровне нескольких сотен микросекунд;
3. получение структурно-совершенного бездислокационного кремния.

Применяемые методы легирования кремния атомами фосфора в процессе выращивания монокристаллов обеспечивали воспроизводимое получение кремния с заданным номиналом удельного сопротивления и его однородностью на уровне 10-15 %, причем по мере увеличения номинала удельного сопротивления и диаметра слитка разброс значений удельного сопротивления увеличивался. Например, для выращенного методом бестигельной зонной плавки кремния с удельным сопротивлением 200-600 Ом·см разброс значений удельного сопротивления составлял 25-30 % [101]. Существенный шаг при решении задачи попадания в заданный номинал легирования и уменьшения разброса удельного сопротивления был достигнут при применении метода легирования с помощью нейтронно-трансмутационных реакций [67]. Соответственно, полученный таким образом материал получил название нейтронно-легированного кремния (НЛК). Часто используют эквивалентное название «нейтронно-трансмутационно-легированный кремний». Метод основан на ядерном превращении атомов кремния в атомы фосфора при облучении кристалла тепловыми нейтронами согласно реакции:



При захвате нейтрона атомом кремния образуется радиоактивный изотоп ^{31}Si , который затем с периодом полураспада 2.62 час. превращается в стабильный изотоп ^{31}P , в результате чего происходит превращение атомов кремния в атомы фосфора. Процесс нейтронного легирования обеспечивал получение кремния n-типа проводимости

диаметром до 86 мм с разбросом значений удельного сопротивления не более 5 % [102, 103].

Вопрос получения кристаллов кремния с высокими значениями времени жизни неосновных носителей заряда, давно решенный для кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки, вновь возник при использовании метода нейтронного легирования. Причиной снижения времени жизни являются возникающие в кремнии при облучении нейтронами радиационные дефекты, а также дефекты, образующиеся при последующем отжиге радиационных нарушений. Что касается условий облучения, то было установлено, что повышение температуры отжига и уменьшения кадмievого числа (отношения потока медленных и быстрых нейтронов) сопровождается образованием более сложных и термостойких дефектов, приводящих к значительному снижению значений времени жизни [67]. Считалось, что облучение необходимо проводить при кадмievом числе ≥ 50 и температуре $\leq 50-60^{\circ}\text{C}$ [102]. Поскольку отжиг радиационных дефектов происходит при достаточно высоких температурах, то сами условия термообработки начинают оказывать влияние на свойства НЛК. В результате ряда исследований были определены температурно-временные режимы отжига для получения стабильных значений удельного сопротивления, соответствующих расчетным: температура $700-800^{\circ}\text{C}$, продолжительность 0.5-4 час. [67]. Оказалось, что значения времени жизни сильнее зависят от температуры и продолжительности отжига, чем значения удельного сопротивления. В ряде работ [104 - 106] было установлено, что для получения стабильных значений времени жизни необходимы более высокие температуры отжига, чем для получения стабильных значений удельного сопротивления. Например, предложенный в работе [104] полный цикл отжига для получения высоких значений времени жизни включает термообработку при 1000°C в течение 1 час., охлаждение со скоростью 20 град/час. до температуры 650°C , быстрое охлаждение до комнатной температуры. В то же время в работе [107] отмечалось, что повышение температуры отжига выше 900°C нежелательно, т.к. при высоких температурах возможна диффузия атомов фосфора и их конденсация на различных структурных дефектах. Вследствие чего может наблюдаться несоответствие между полученным и расчетным значениями удельного сопротивления и возрастание неравномерности распределения значений удельного сопротивления.

В качестве среды отжига широко использовались окислительная или инертная атмосфера и вакуум. В отечественной практике отжиги в основном проводились на воздухе. На возможность увеличения значений времени жизни в НЛК с помощью отжига в геттерирующей атмосфере указывали авторы работы [104]. Им удалось

достигнуть значений времени жизни неосновных носителей заряда ≥ 200 мкс. Однако, состав атмосферы отжига в работе не был приведен.

Имеется целый ряд работ (см., например, [108 - 111]), в которых с помощью метода емкостной спектроскопии глубоких уровней были исследованы центры с глубокими уровнями, образующимися в облученном нейtronами кремнии после отжигов при разных температурах. Общий вывод по этим работам состоит в том, что после отжига при относительно низких температурах наблюдались «традиционные» для образцов, подвергнутых облучению быстрыми частицами, центры, представляющие собой кластеры СТД (дивакансии, пентавакансии и др.) и комплексы точечных СТД с легирующими примесями (комплексы, содержащие вакансию и атом кислорода или фосфора, так называемые А- и Е-центры, и другие) [67, 97]. Эти центры отжигаются при сравнительно низких температурах. Природа центров, наблюдавшихся после отжига при более высоких температурах, характерных для изготовления приборных структур, не была установлена, хотя и высказывалось предположение, что определяющую роль в их образовании играют быстродиффундирующие примесные атомы.

В работе [112] в НЛК, облученном с отношением потока тепловых нейтронов к быстрым ~ 6 , после отжига на воздухе или в азоте с помощью метода изотермической релаксации емкости барьера Шоттки наблюдались сложные структурные дефекты, которым соответствовали сплошные энергетические спектры в запрещенной зоне кремния, принадлежащие, по мнению авторов, неотожженным разупорядоченным областям. После отжига НЛК, облученного с кадмием числом ≥ 20 , при температурах $\geq 1000^\circ\text{C}$ наблюдались центры с глубокими уровнями, которые были идентичны центрам в контрольных образцах, изготовленных из выращенного методом бестигельной зонной плавки кремния и прошедших термообработку в идентичных условиях, т.е. особенностей, связанных с нейтронным облучением, обнаружено не было.

Проблема получения структурно-совершенного бездислокационного кремния, а также НЛК нами уже рассматривалась в первой главе. Образование микродефектов в НЛК, как уже отмечалось, связано с тем обстоятельством, что при нейтронном облучении вводится высокая концентрация неравновесных СТД, которые взаимодействуют с ростовыми микродефектами, образовавшимися на стадии роста кристалла (при этом они не всегда могут быть выявлены с помощью используемых методов), участвуют в их трансформации и образовании новых дефектов. Поэтому дефектная структура кристаллов НЛК часто оказывается хуже, чем в исходных

кристаллах. Так, в [113 - 115] микродефекты со свирлевым распределением были обнаружены в таких слитках НЛК, которые до облучения и отжига дефекты не содержали. Температура отжига, при которой происходило образование микродефектов, различались для разных кристаллов: 750-1000°C. Аналогичные результаты появления микродефектов в кристаллах, которые до облучения нейтронами не содержали свирл-дефектов, после 850°C отжига в течение 4 час. в аргоне, вакууме и на воздухе были получены нами в работе [68] и представлены в разделе 1.3.

Часто говорится о том, что микродефекты, образующиеся в кристаллах НЛК, могут быть причиной уменьшения значений времени жизни неосновных носителей заряда. Так, наблюдавшееся уменьшение значений времени жизни в кристаллах НЛК авторы [106] связывали с образованием дислокационных петель. Сравнение распределений микродефектов и времени жизни неосновных носителей заряда на поперечных сечениях монокристаллов НЛК в работе [116] показало, что наибольшие изменения времени жизни по отношению к исходным значениям наблюдаются в областях с максимальной концентрацией дефектов. С другой стороны, имеется достаточно много публикаций, в которых отсутствовала корреляция между микродефектами или протяженными дефектами и характеристиками приборных структур (см., например, [117]). Первая причина отсутствия такой корреляции может быть связана с тем обстоятельством, что только те структурные дефекты, которые находятся в рабочей области прибора, например, находятся в области объемного заряда или пересекают р-п переход, могут влиять на обратную ветвь вольтамперной характеристики (ВАХ), увеличивая обратные токи р-п перехода или вызывая появление микроплазм. Другая причина может быть связана с различной степенью декорирования структурных дефектов примесными атомами (в первую очередь, с быстро диффундирующими металлическими атомами), которые могут обуславливать электрическую активность дефектов. Наконец, третьей важной причиной является наличие в активной области прибора помимо структурных дефектов других электрически более активных дефектов.

С развитием метода нейтронного легирования была решена важная задача получения кристаллов кремния для силовой электроники с заданной концентрацией атомов мелкой легирующей примеси фосфора, однородно распределенной по всему объему кристалла. На первый план выдвинулась задача исследования центров, создающих глубокие уровни в запрещенной зоне кремния. Актуальность этих исследований была вызвана тем обстоятельством, что центры с глубокими уровнями (ЦГУ) даже в небольшой концентрации оказывают существенное влияния на процессы

генерации-рекомбинации носителей заряда, а в значительной концентрации могут влиять на процессы пробоя р-п переходов. ЦГУ оказывают влияние на такие параметры приборов с р-п переходами, как прямое падение напряжения, напряжение пробоя, обратный ток и быстродействие. Поэтому определение параметров ЦГУ и их идентификация на различных этапах изготовления и в готовых приборах представляет собой важную научную задачу, решение которой может способствовать созданию управляемой технологии изготовления мощных высоковольтных приборов.

Открытие и развитие методов емкостной спектроскопии [118, 119] существенно расширило экспериментальные возможности по исследованию параметров ЦГУ [120]. Этот метод является наиболее чувствительным среди других экспериментальных методов и позволяет неразрушающим образом исследовать ЦГУ в готовых приборах. Главным его недостатком является то, что он не позволяет идентифицировать структуру дефектов без привлечения дополнительных методов.

В ходе изготовления полупроводниковых приборов широко используется высокотемпературная ($\geq 1000^{\circ}\text{C}$) термообработка: диффузия легирующих донорных и акцепторных примесей, окисление поверхности кремния и отжиги. В ходе таких термообработок происходит образование ЦГУ, природа и параметры которых зависят от условий термообработки [120]. В работах [121, 122], после высокотемпературных обработок n-Si в окислительной атмосфере были обнаружены два ЦГУ с энергиями ионизации E_C - 0.27 и E_C - 0.54 эВ. Авторы считают, что они принадлежат структурным дефектам, образующимся во время термообработки, а их источником служит сильно нарушенный (за счет шлифовки поверхности или сильных механических напряжений, возникающих при введении с большой концентрацией атомов легирующих примесей бора или фосфора, атомный радиус которых сильно отличается от кремниевого) поверхностный слой. Причем концентрация центров уменьшается от поверхности к объему. Позднее Берман с соавторами [120] наблюдали образование уровней с аналогичными энергиями ионизации, но с обратным концентрационным профилем вблизи р-п перехода, который они связывают с диффузией быстродиффундирующих примесей, ответственных за возникновение ЦГУ, к поверхности за счет геттерирования силикатными стеклами. В работе [122] предполагается, что рассматриваемые ЦГУ принадлежат одному центру, являющемуся двойным донором. В работе [120] считают, что менее глубокий уровень является донором, а более глубокий - акцептором. В работе [123] было обнаружено, что уровень с энергией ионизации около середины запрещенной зоны $\sim E_C$ - 0.54 эВ наблюдается еще при введении 5 примесей в n-Si (Au, Ag, Co, Rh и S), причем температурные зависимости скорости термической эмиссии

электронов с уровней в зону проводимости во всех случаях совпадают. Этот уровень наблюдался в кремнии, выращенном методами Чохральского [122,123] и бестигельной зонной плавки [120], а также полученном при эпитаксиальном росте [123]. С моей точки зрения, в вышеуказанных работах не учитывалось влияние неравновесных СТД, образующихся при высокотемпературных обработках, на формирование ЦГУ. Кроме того, наше внимание привлек недавно предложенный способ классификации глубоких и мелких уровней по изменению энергии активации уровня под действием гидростатического давления [124]. Были основания полагать, что с помощью предложенного способа удастся получить дополнительную информацию о вышеуказанных ЦГУ.

В начале 90-х годов XX столетия в микроэлектронике было получено достаточно много экспериментальных данных свидетельствующих о важной роли неравновесных СТД в процессах формирования электрически активных центров, определяющих параметры изготавливаемых приборов [2, 125]. В то же время, в силовой электронике как в нашей стране [6, 120], так и за рубежом [7] доминировала точка зрения, что в образовании электрически активных центров, контролирующих параметры силовых высоковольтных приборов, определяющую роль играют примеси быстродифундирующих металлических примесей. Настоящая глава посвящена исследованию влияния неравновесных СТД, образующихся при термообработке, на формирование электрически активных центров в кремнии и структурах с р-п переходами, используемых в силовых высоковольтных приборах.

2.2. Влияние СТД на образование электрически активных центров в нейтронно-легированном кремнии (НЛК).

Отжиг радиационных дефектов является важной стадией получения НЛК. Он проводится при достаточно высоких температурах, когда уже на свойства НЛК начинают оказывать влияние собственно сами условия термообработки (температура, время, атмосфера отжига и технологическая оснастка). В литературе достаточно полно рассмотрены температурно-временные режимы [126 - 128], однако подробные исследования по влиянию среды термообработки кристаллов на свойства НЛК не проводились. В данном разделе приведены результаты нашего исследования влияния атмосферы отжига на удельное сопротивление (ρ) и время жизни неосновных носителей заряда (τ) в НЛК, которые были опубликованы в [129].

Для исследования из партии бездислокационных монокристаллов кремния диаметром 84 мм, полученных методом бестигельной зонной плавки, были отобраны 5

слитков, в которых после облучения и последующего отжига на воздухе образовались микродефекты со свирлевым распределением. Облучение монокристаллов проводили в канале реактора ВВР-ц с соотношением тепловых и быстрых нейtronов 20 : 1 флюенсом тепловых нейtronов $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что соответствовало легированию на номиналы $\rho \sim 250 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и $\rho \sim 180 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. После облучения слитки разрезали вдоль оси на четыре равные части. Каждую часть слитка отжигали при температуре 850°C в течение 4 часов в одной из четырех сред: динамический вакуум с безмасленной откачкой 10^{-6} Торр, воздух, поток аргона и ХСА. В качестве ХСА использовалась смесь кислорода и аргона, насыщенногоарами четыреххлористого углерода (молярная концентрация последнего составляла 1%). Диффузионные трубы изготавливались из особо чистого кварца, а при отжиге в вакууме и на воздухе образцы помещались в закрытые кремниевые контейнеры. Перед облучением и отжигом образцы подвергали химическому травлению и отмывке в перекисно-аммиачном и кислотно-перекисном растворах. После отжига образцы разрезали поперек на две равных части, на наружных и “внутренних” торцах которых измеряли удельное сопротивление четырехзондовым методом, время жизни неосновных носителей заряда методом модуляции проводимости в точечном контакте и исследовали микроструктуру после селективного травления в горячем травителе Сиртла.

Результаты измерения ρ приведены в таблице 2-1, где ρ_n и ρ_v - среднее значение удельного сопротивления, измеренное соответственно на наружном и внутреннем торцах, ρ_n^{cp} и ρ_v^{cp} - среднее значение удельного сопротивления для четырех сред отжига. Из приведенных данных видно, что различие в величине ρ_n и ρ_v для одного и того же слитка после отжига в различных средах не больше 5%, что не превышает ожидаемых расчетных значений. Этот результат, а также отсутствие корреляции между величиной разброса ρ по торцам и в объеме и средой термообработки показывают, что величина удельного сопротивления и его разброс определяются только условиями облучения и удельным сопротивлением исходных монокристаллов и не зависят от атмосферы отжига.

Значительно большие различия наблюдались в результатах измерения τ для образцов кремния, отожженных в различных средах. Результаты измерений τ представлены на рисунке 2-1. Как видно из рисунка, значения τ увеличиваются в ряду: аргон-вакуум-воздух-ХСА. При этом значения τ на наружных торцах образцов были ниже, чем на внутренних торцах, полученных после резки отожженных образцов. Это может свидетельствовать о диффузии во время отжига из внешней среды неконтролируемых примесей, способствующих возникновению рекомбинационных

центров. Наибольшее снижение времени жизни наблюдается после отжига в аргоне и вакууме (рис. 2-1). Одним из источников неконтролируемых примесей при этом может служить кварц. При отжиге в ХСА и на воздухе неконтролируемые примеси могут связываться хлором и кислородом, в результате чего их проникновение в образцы частично предотвращается. Значительную роль в снижении значений времени жизни могут играть неравновесные СТД, образующиеся при нейтронном облучении и во время последующего отжига. Они могут играть важную роль в образовании не только микродефектов (как было показано в разделе 1.3), но и в образовании эффективных генерационно-рекомбинационных центров.

Таблица 2-1.

Номер слитка	Измеряемая величина	Среда отжига			
		ХСА	Вакуум	Аргон	Воздух
1	$\rho_n, \Omega \cdot \text{см}$	236	235	243	248
	ρ_n / ρ_n^{cp}	0.98	0.98	1.01	1.03
	$\rho_e, \Omega \cdot \text{см}$	244	247	253	258
	ρ_e / ρ_e^{cp}	0.97	0.99	1.01	1.03
2	$\rho_n, \Omega \cdot \text{см}$	187	190	188	195
	ρ_n / ρ_n^{cp}	0.98	1	0.99	1.03
	$\rho_e, \Omega \cdot \text{см}$	188	189	186	195
	ρ_e / ρ_e^{cp}	0.99	1	0.98	1.03
3	$\rho_n, \Omega \cdot \text{см}$	185	181	186	187
	ρ_n / ρ_n^{cp}	1	0.98	1.01	1.01
	$\rho_e, \Omega \cdot \text{см}$	183	182	184	184
	ρ_e / ρ_e^{cp}	1	0.99	1	1.01
4	$\rho_n, \Omega \cdot \text{см}$	170	173	184	183
	ρ_n / ρ_n^{cp}	0.96	0.97	1.03	1.03
	$\rho_e, \Omega \cdot \text{см}$	175	172	181	189
	ρ_e / ρ_e^{cp}	0.98	0.96	1.01	1.05
5	$\rho_n, \Omega \cdot \text{см}$	186	190	190	190
	ρ_n / ρ_n^{cp}	0.98	1.01	1.01	1.01
	$\rho_e, \Omega \cdot \text{см}$	190	193	189	194
	ρ_e / ρ_e^{cp}	0.99	1.01	0.99	1.01

Высказанные выше соображения подтверждаются результатами исследования микроструктуры образцов. После отжига образцов в аргоне во всем объеме образцов и после отжига на воздухе в приповерхностном слое толщиной до 5 мм обнаруживали

микродефекты с концентрацией 10^6 - 10^7 см $^{-3}$, имевшие равномерное или спиралевидное распределение. В то же время после отжига в вакууме и в XCA только в двух кристаллах появилось небольшое количество микродефектов в приповерхностном слое. Следует отметить, что при отжиге в аргоне микродефекты вытравливались в виде холмиков, в то время как в остальных средах отжига наблюдали ямки травления, что свидетельствует о различии примесных элементов, декорирующих микродефекты. Дополнительное исследование кристаллов после травления их в кипящем 30% водном растворе KOH показало, что скрытые микродефекты содержатся и в кристаллах, отожженных в вакууме и в XCA.

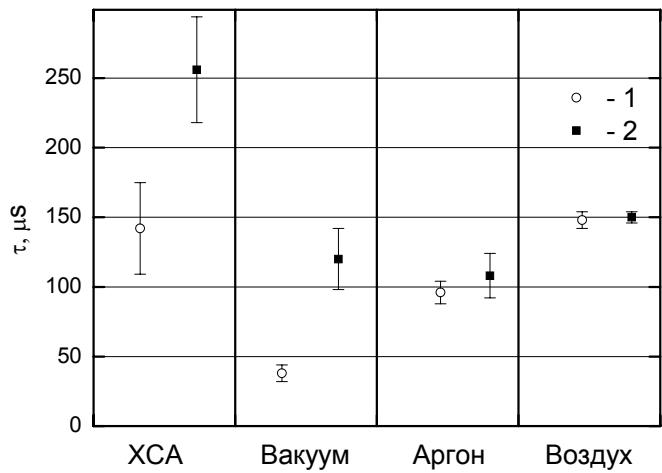


Рис. 2-1. Среднее значение и дисперсия времени жизни неосновных носителей заряда после термообработки облученных кристаллов в различных средах. 1 - наружный торец, 2 - внутренний торец.

Оценки, сделанные исходя из размеров образцов и длительности термообработок, показали, что проникновение рекомбинационно-активной примеси на всю глубину образцов может быть достигнуто при коэффициенте диффузии $\geq 7 \cdot 10^{-5}$ см 2 с $^{-1}$. Поскольку ни один из известных элементов не имеет столь высокого коэффициента диффузии при температуре 850°C [130], можно предполагать, что в облученных кристаллах диффузия облегчается за счет наличия избыточных СТД. Полученные результаты свидетельствуют, что условия проведения термообработки определяют концентрацию и тип проникающих из внешней среды атомов, которые влияют на свойства НЛК. Так, примеси, проникающие в кристаллы при отжиге в вакууме, не декорируют микродефекты, а проявляют себя только в образовании рекомбинационных центров. Практически одинаковое содержание микродефектов в кристаллах, отожженных на воздухе и в аргоне, но существенное различие в значениях τ может быть объяснено тем, что микродефекты, появляющиеся при отжиге на воздухе, являются геттерирующими центрами и уменьшают концентрацию генерационно-

рекомбинационных центров, а микродефекты, появляющиеся при отжиге в аргоне, сами создают рекомбинационные центры. Поэтому с увеличением концентрации микродефектов τ снижается, и обнаруживается разброс их значений от кристалла к кристаллу и по объему одного кристалла. При отжиге кристаллов в ХСА предотвращается их загрязнение извне неконтролируемыми примесями и снижается концентрация избыточных межузельных атомов кремния, которые наряду с примесными атомами могут быть ответственны за возникновение рекомбинационных центров и микродефектов. Поэтому рекомбинационные характеристики и структурное совершенство кристаллов НЛК обусловлены содержащимися в исходных кристаллах примесными атомами и ростовыми микродефектами; в результате получаемые значения τ близки к значениям в исходных кристаллах, но при этом значительно отличаются от кристалла к кристаллу (большая дисперсия на рисунке).

Таким образом, из полученных результатов следует, что атмосфера отжига не влияет на удельное сопротивление НЛК по крайней мере в пределах разброса $\pm 5\%$, но обуславливает существенное различие значений времени жизни неосновных носителей заряда и микроструктуры, что связано с проникновением из внешней среды примесных атомов и образованием неравновесных СТД, способствующих возникновению генерационно-рекомбинационных центров и декорирующих скрытые ростовые микродефекты. Наибольшими временем жизни неосновных носителей заряда и структурным совершенством обладают монокристаллы, отожженные в ХСА.

2.3. Влияние СТД на образование центров с глубокими уровнями (ЦГУ).

2.3.1. Влияние атмосферы термообработки на образование ЦГУ.

СТД оказывают влияние практически на все технологические процессы формирования различных приборных структур. С пересыщением кремния собственными межузельными атомами или вакансиями при термообработке часто связывают процессы генерации-подавления окислительных дефектов упаковки, ускорения-замедления диффузии легирующих примесей, процессы диффузии Au, Co, Pt, пропитации кислорода и другие [4, 5]. Легирование кремния примесями с различными атомными (ковалентными) радиусами может приводить к возникновению в решетке напряжений сжатия или растяжения, что также сопровождается изменением концентраций вакансий и межузельных атомов кремния [131].

Утверждение, что СТД играют важную роль в процессе образования электрически активных центров при термообработке, высказывалось на всех этапах развития полупроводниковой электроники [132]. Однако, до последнего времени

доминировала точка зрения, что решающий вклад в образование в процессе термообработки кремния ЦГУ вносят быстро диффундирующие (так называемые неконтролируемые) примеси. В данном разделе приведены результаты наших исследований влияния СТД на образование ЦГУ при термообработке кремния и формировании структур с р-п переходами, которые опубликованы в статьях [63, 71, 72, 79, 133 - 136] и обобщены в монографии [9].

ЦГУ исследовались в образцах кремния после термообработки (отжига или диффузии Al и/или В) кремния в потоках аргона и сухого кислорода и в ХСА при температурах 1000-1250°C в течение 4-16 часов. В качестве ХСА использовалась смесь кислорода и аргона, насыщенного парами четыреххлористого углерода с молярной концентрацией 1%. Общий поток газов составлял 0.5 л/мин. Использовались пластины бездислокационного кремния п-типа проводимости, выращенного методами Чохральского и бестигельной зонной плавки с удельным сопротивлением 10-350 Ом·см. Пластины диаметром 20-40 мм и толщиной 0.8-1.2 мм полировались в травителе СР-4 для отжига или шлифовались порошком SiC с размером зерна М20 для диффузии. Спектры ЦГУ измерялись методом емкостной спектроскопии DLTS (deep level transient spectroscopy, [119]) в отожженных пластинах после изготовления барьеров Шоттки диаметром 15 мм путем напыления при комнатной температуре палладия и золота в вакууме и в р-п переходах после изготовления омических контактов путем нанесения никеля из химического раствора. Скорость эмиссии носителей заряда с ЦГУ в разрешенную зону измерялась в диапазоне: $e = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температурах 77-300 К. Чувствительность установки: $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$.

DLTS-спектры образцов после отжига и после диффузии алюминия из спиртового раствора, содержащего 3% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, в потоках аргона и кислорода приведены на рис. 2-2. Спектры измерялись после переключения структуры от 0 до -4 В. Постоянная времени в максимуме сигнала равнялась 18.2 мсек. Поскольку в разделе 1.4 было показано, что при диффузии Al в аргоне вакансии являются доминирующим типом неравновесных СТД, то сопоставление данных для образцов, приготовленных в идентичных условиях, позволяет сделать заключение, что пересыщение кремния вакансиями (при термообработке в аргоне) приводит к образованию центров E3, E5 и E7. Доминирующим является центр E5, концентрация которого в зависимости от технологических условий составляет $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Концентрации двух других центров составляют $M7 = (0.1-0.7) M5$, $M3 = (0.02-0.10) M5$. В разделе 1.4 также было установлено, что при диффузии Al в кислороде собственные межузельные атомы являются доминирующим типом неравновесных СТД. Это позволяет сделать вывод,

что пересыщение кремния собственными межузельными атомами (при термообработке в сухом кислороде) сопровождается образованием центров E1 и E4.

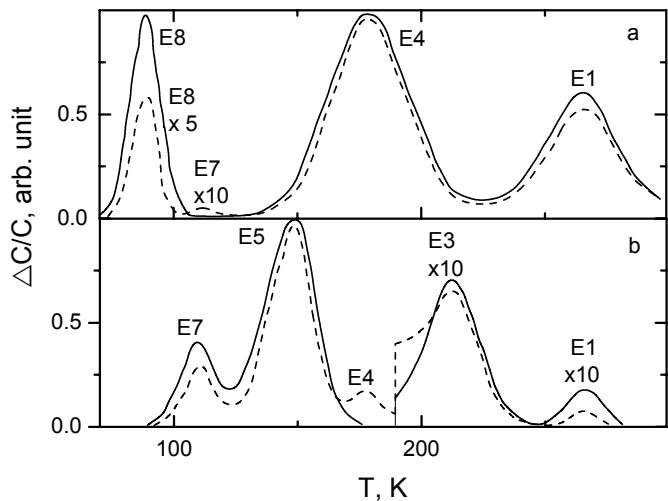


Рис. 2-2 DLTS-спектры образцов, термообработанных при $T=1250^{\circ}\text{C}$ в течение 16 ч: а - в атмосфере кислорода, б - в атмосфере аргона. Сплошные линии - отжиг, штриховые - диффузия алюминия.

В зависимости от технологических условий $M4 = 10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и $M1 = (0.6-0.9)M4$. Образование нескольких ЦГУ может быть связано с сосуществованием СТД, находящихся в различных зарядовых состояниях. Так, по оценке Ван Вехтена [138] отношение равновесных концентраций вакансий при температуре 1520 К в различных зарядовых состояниях составляет $V^{2-} : V^- : V^0 : V^+ : V^{2+} = 38:11:1:0.3:0.3$ при их суммарной концентрации $5.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Кроме того, при этой температуре могут существовать дивакансы в четырех различных зарядовых состояниях (W^{2-}, W^-, W^0, W^+) с суммарной концентрацией, составляющей почти 10% от концентрации вакансий. Собственные межузельные атомы при высокой температуре также могут существовать в различных конфигурациях с зарядовыми состояниями $\Gamma^-, \Gamma^0, \Gamma^+$ [139]. Генерация неравновесных СТД и взаимодействие точечных дефектов под влиянием упругих и электрических сил могут приводить к изменению концентраций дефектов в различных зарядовых состояниях и образованию при охлаждении образцов нескольких ЦГУ. Образование нескольких ЦГУ может быть связано также с тем, что разные центры сформированы из разного количества СТД.

При изготовлении барьеров Шоттки в исходном Si наблюдается образование центров E8 и E1. Так как концентрация центра E8 экспоненциально уменьшается при удалении от поверхности $N(x) = N(0) \exp(-x/L)$, где L - характеристическое расстояние порядка 3-7 мкм, которое соответствует диффузионной длине вакансий при комнатной температуре, то возможно, что в его формировании участвуют и вакансы, которые генерируются при взаимодействии палладия с кремнием и образовании силицида

палладия [140]. Также наблюдавшийся в структурах с барьерами Шоттки на кремнии, отожженном в потоке кислорода (рис. 2-2а), центр Е8 характеризуется скоростью эмиссии практически совпадающей со скоростью для А-центра (комплекс вакансия-кислород, образующийся после облучения кремния быстрыми частицами) [120]. В состав центра Е8, по-видимому, входят атомы кислорода, так как на образцах, отожженных в аргоне, он не образуется (рис. 2-2а). При диффузии Al в кремний в потоке аргона также наблюдается уровень Е4 (рис. 2-2б). Его образование можно связать с тем, что одновременно с пересыщением Si вакансиями при термообработке в атмосфере аргона идет пересыщение кремния собственными межузельными атомами, образовавшимися за счет реакции:



где индексы *i* и *s* означают, что атом находится в межузельном положении или в узле решетки, соответственно. При диффузии в кремний бора (при его поверхностной концентрации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в потоке аргона наблюдается аналогичный спектр, однако концентрация центра Е4 увеличивается, что, по-видимому, связано с большей концентрацией атомов В, чем атомов Al. При диффузии Al в потоке кислорода иногда наблюдается появление центров Е7 и/или Е8. Диффузия Al в XCA позволяет уменьшить концентрацию уровней Е1 и Е4 на один-два порядка и может сопровождаться образованием уровня Е7, что связано с генерацией вакансий на границе раздела кремний - оксид кремния и уменьшением степени пересыщения кремния собственными межузельными атомами.

Для подтверждения высказанной гипотезы об определяющей роли СТД в формировании Е1, Е3 - Е5 и Е7 центров были проведены дополнительные эксперименты. На ряде образцов, отожженных в различных средах, были проведены одновременные измерения методами дифракции γ -лучей и емкостной спектроскопии [71, 72]. В образцах, в которых по данным дифракционных экспериментов наблюдалось образование структурных дефектов межузельного типа, в DLTS-спектре доминировали центры Е1 и Е4. В образцах, в которых были выявлены структурные дефекты вакансационного типа, доминировали центры Е3, Е5 и Е7. В зависимости от условий термообработки соотношение между концентрациями различных ЦГУ в исследованных образцах изменялось более чем на порядок величины. Сопоставление данных дифракционных и емкостных измерений непосредственно подтвердило, что образование центров Е1 и Е4 происходило в условиях пересыщения Si избыточными межузлями, а образование центров Е3, Е5 и Е7 - вакансиями. Конечно, нельзя

утверждать, что исследуемые ЦГУ принадлежат тем же самым структурным дефектам, выявляемым методом дифракции γ -лучей.

DLTS-спектры p-n структур, изготовленных с помощью диффузии алюминия в потоке аргона и подвергнутых последующему отжигу в потоке сухого кислорода, приведены на рис. 2-3 А и В, соответственно. На рис. 2-3 С, Д, Е показаны спектры p-n структур, изготовленных диффузией Al в потоке сухого кислорода (С) и затем отожженных в аргоне (Д) или вакууме (Е).

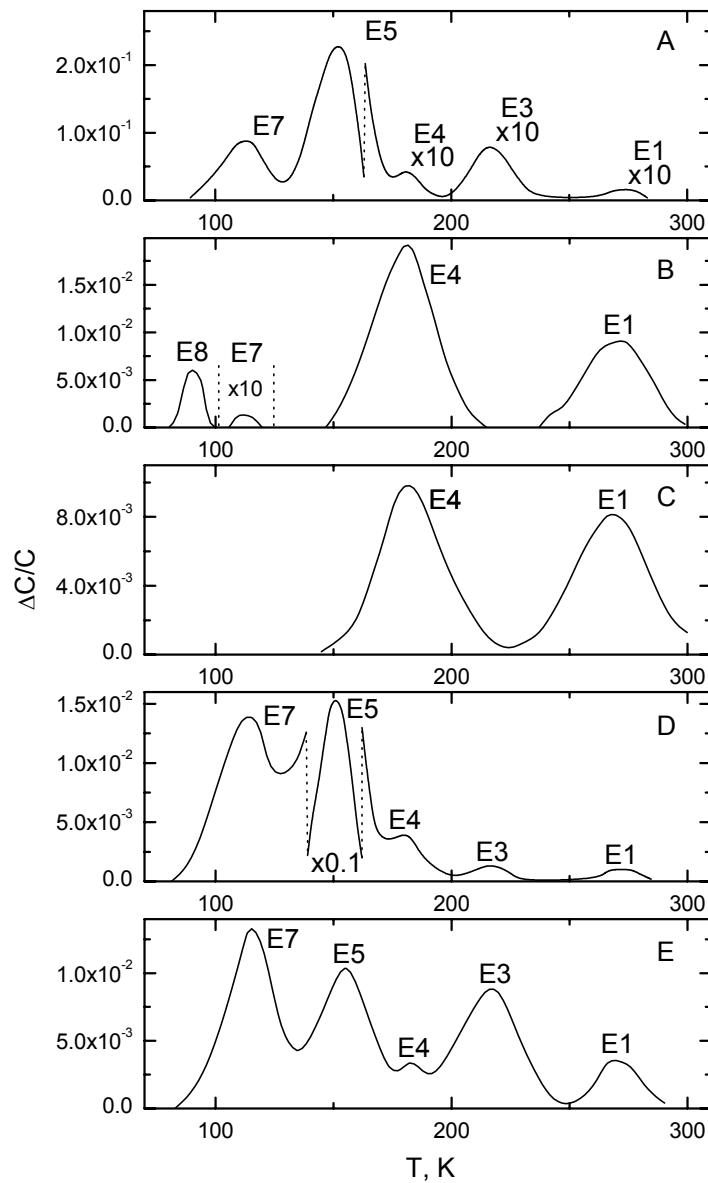


Рис. 2-3. DLTS - спектры образцов при изменении типа доминирующих СТД. А, С - диффузия алюминия; В, Д, Е - отжиг; В, С - в атмосфере кислорода; А, Д - в атмосфере аргона; Е - в вакууме.

Диффузия и отжиги проводились при температуре 1250°C (в вакууме при 1230°C) в течение 4 часов. Изменение типа доминирующих неравновесных СТД при термообработке сопровождается уменьшением концентрации образовавшихся на

первой стадии центров. При этом центры E3, E5 и E7 значительно легче отжигаются, чем E1 и E4, что также может свидетельствовать в пользу вакансационной природы дефектов первой группы. Изменение темпа генерации неравновесных СТД при повторном отжиге влияет на соотношение концентраций образующихся ЦГУ (рис. 2-3 D и E).

Термообработка FZ- и Cz-Si при идентичных условиях приводит к образованию одинаковых спектров ЦГУ. Этот результат означает, что примесь кислорода не оказывает влияния на образование E1, E3-E5 и E7 центров поскольку концентрация кислорода в исходных FZ- и Cz-Si отличается более, чем на порядок.

Зависимости концентраций ЦГУ, образующихся после диффузии Al при температуре 1250°C в течение 4 часов в кремний с удельным сопротивлением 45 Ом·см, от скорости охлаждения образцов представлены на рис. 2-4. Наблюдающиеся изменения в соотношениях концентраций доминирующих центров могут быть связаны не только с разными температурными зависимостями термодинамически равновесных концентраций СТД в разных зарядовых состояниях [138], но и с изменением скоростей взаимодействия неравновесных СТД при различных температурах. Значительное снижение концентрации при медленных скоростях охлаждения свидетельствует в пользу того, что образование E1, E3-E5, E7 центров связано с пересыщением кремния СТД и наиболее интенсивно происходит при температурах 1000-1250°C.

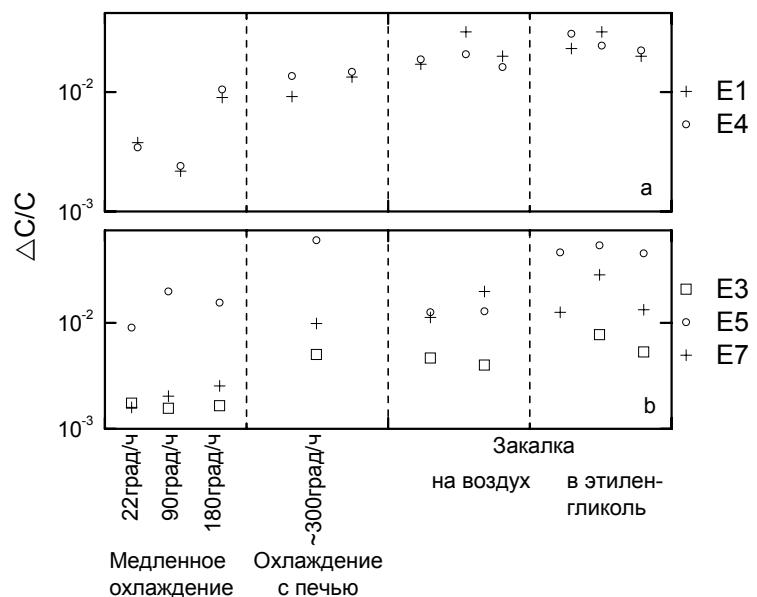


Рис. 2-4. Зависимость концентрации ЦГУ после диффузии алюминия при 1250°C в течение 4 часов от скорости охлаждения структур в кислороде (а) и аргоне (б).

Температурная зависимость скорости эмиссии носителей заряда с ЦГУ в разрешенную зону определяется соотношением:

$$e = \sigma b T^2 \exp(-E / kT) \quad (2-2)$$

где σ - сечение захвата носителя на ЦГУ, $b = 6.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (для n-Si), T - температура, E - энергия ионизации ЦГУ, k - постоянная Больцмана. Если температурная зависимость сечения захвата может быть представлена в виде $\sigma = \sigma_0 T^n$, то соотношение (2-2) в координатах $\ln(e/T^{n+2})$ и $1000/T$ представляет собой прямую линию, из наклона которой определяют E , а из пересечения ее с осью абсцисс - σ . Если предположить, что дисперсии определяемых величин $\ln(e/T^{n+2})$ и $1000/T$ равны соответственно χ_1 и χ_2 и одинаковы для всех измерений, а экспериментальные точки по оси абсцисс ($1000/T$) эквидистанты, то для погрешности определения энергии ионизации ЦГУ можно получить:

$$\frac{\Delta E_i}{E_i} = \frac{\sqrt{x_1^2 + E_i^2 x_2^2}}{1000 k \Delta [\ln(e/T^{n+2})] \sqrt{(N^2 - 1)/12 N}} \quad (2-3)$$

где N - количество экспериментальных точек, E - энергия ионизации, определяемая по методу наименьших квадратов, $\Delta(\ln(e/T^{n+2}))$ - интервал измерения по оси ординат. В наших измерениях относительные погрешности определения e и T составляли 0.1%, $N = 20-40$, что для $E_i = 0.5$ эВ дает $\Delta E_i = 0.002$ эВ. Из соотношения (2-3) видно, что при данных χ_1 и χ_2 для увеличения точности определения E_i и σ целесообразно увеличивать не столько N , сколько диапазон измерения скорости эмиссии. Поэтому скорость термической эмиссии носителей измерялась нами в диапазоне пяти порядков. Экспериментальные зависимости скорости термической эмиссии от обратной температуры для центров E1, E3-E5 и E7 показаны на рис. 2-5. Центры, сформированные при термообработке кремния при высоких температурах, характеризуются следующими температурными зависимостями скорости термической эмиссии электронов с уровня в зону проводимости в условиях пересыщения кремния:

собственными межузельными атомами

$$e_1 = 1.6 \times 10^{-15} b T^2 \exp(-0.535/kT), \quad (2-4)$$

$$e_4 = 1.9 \times 10^{-17} b T^2 \exp(-0.277/kT), \quad (2-5)$$

вакансиями

$$e_3 = 1.2 \times 10^{-14} b T^2 \exp(-0.455/kT), \quad (2-6)$$

$$e_5 = 4.0 \times 10^{-16} b T^2 \exp(-0.266/kT), \quad (2-7)$$

$$e_7 = 1.1 \times 10^{-15} b T^2 \exp(-0.192/kT). \quad (2-8)$$

Центр E8 характеризуется энергией ионизации $E_8 = E_c - 0.185$ эВ и сечением захвата $\sigma_8 = 4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^{-2}$.

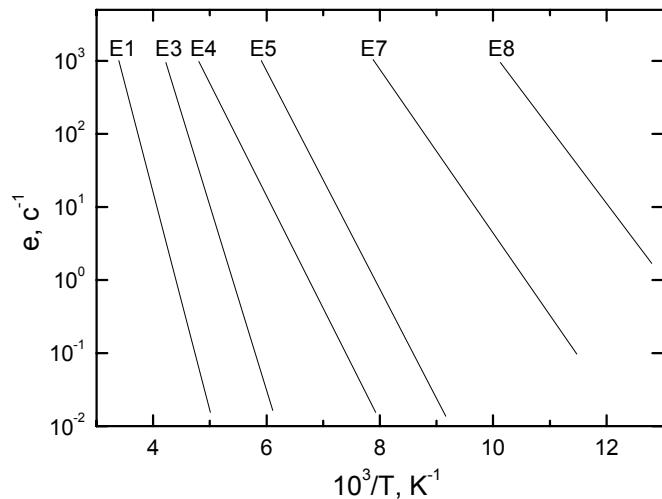


Рис. 2-5. Температурная зависимость скорости термической эмиссии электронов с ЦГУ в зону проводимости.

В таблице 2-2 приведены параметры ЦГУ, наблюдавшихся в кремнии после термообработки в окислительной атмосфере, в вакууме и инертной атмосфере в целом ряде работ (предполагалось, что сечения захвата электронов на ЦГУ не зависят от температуры). В каждом столбце приведены параметры ЦГУ, характеризующихся практически совпадающими зависимостями $e(T)$ и, можно предположить, принадлежащих одинаковым центрам. Как правило, зависимость $e(T)$ измеряется в узком интервале значений скоростей эмиссии, что снижает точность определения E и σ . Этим и объясняется достаточно большой разброс экспериментальных значений E и σ , приводимых в литературе. Образование идентичных центров при различных условиях (марках Si и технологических режимах) в исследовательских лабораториях разных стран является дополнительным аргументом в пользу того, что они не принадлежат металлическим или другим примесным атомам, а определяющий вклад в их образование вносят СТД.

Необходимо упомянуть данные работы [144], в которой легирование кремния примесями Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ni сопровождалось образованием центра X2. Появление центров можно связать с возникновением в решетке механических напряжений, возникающих из-за различий атомных (ковалентных) радиусов решетки и примеси, которые и определяют тип и зарядовое состояние образующихся СТД. Центр X2, по-видимому, соответствует наблюдавшемуся нами центру E7.

Таким образом, исследование влияния условий термообработки кремниевых пластин позволило выделить ЦГУ, в образовании которых определяющую роль играют СТД. Появилась новая возможность исследования процессов пересыщения кремния вакансиями и собственными межузельными атомами при технологических

воздействиях с помощью методов емкостной спектроскопии, которые характеризуются наибольшей чувствительностью ($10^8 - 10^9$ см $^{-3}$) среди других методов изучения электрически активных дефектов.

Таблица 2-2.

Параметры ЦГУ, образовавшихся в Si после термообработки в различных средах.

Диапазон скоростей термической эмиссии (см $^{-1}$)	Обозначение центра Энергия активации, эВ	Термообработка в окисляющей атмосфере			Литература
$10^{-2}-10^3$	M	U			[121]
0.542		0.264			
2.5×10^{-15}		9.3×10^{-18}			
$10^{-2}-10^0$	M	U	X	Y	[122]
0.538		0.276	0.298	0.222	
2.4×10^{-15}		2.6×10^{-17}	5.2×10^{-15}	2.8×10^{-15}	
$10^{-2}-10^3$	E1	E2			[120]
0.54		0.27			
2.5×10^{-15}		1.5×10^{-17}			
$(2-10) \times 10^2$	M	U	L		[141]
0.54		0.28	0.34		
1.0×10^{-15}		4.0×10^{-17}	6.0×10^{-14}		
$10^{-2}-10^3$	E1	E4		E7	[71]
0.535		0.277		0.192	
1.6×10^{-15}		1.9×10^{-17}		1.1×10^{-15}	
Термообработка в вакууме и инертной атмосфере					
$10^0-2 \times 10^2$	260	204	175	145	106
0.561		0.460	0.264	0.356	0.236
4.6×10^{-15}		2.3×10^{-14}	9.3×10^{-18}	5.9×10^{-13}	5.6×10^{-14}
$10^0-8 \times 10^2$			-		[143]
			0.25		
			1.3×10^{-16}		
5.6×10^2				X ₂	[144]
				0.19	
				1.15×10^{-15}	
$(1.5-3) \times 10^2$	A1	C	D	E	[145]
0.54		0.31	0.31	0.26	
1.5×10^{-15}		8.6×10^{-17}	2.7×10^{-15}	3.9×10^{-14}	
$10^{-2}-10^3$	E3	E4	E5	E7	[71]
0.455		0.277	0.266	0.192	
1.2×10^{-14}		1.9×10^{-17}	4.0×10^{-16}	1.1×10^{-15}	

2.3.2. Влияние гидростатического давления на параметры ЦГУ.

В данном разделе приведены результаты наших исследований влияния гидростатического давления на параметры ЦГУ, сформированных с участием СТД, которые были опубликованы в работах [135, 136].

Для исследования были изготовлены образцы, в которых доминировали ЦГУ межузельного типа Е1 и Е4 или ЦГУ вакансационного типа Е5 и Е7. Структуры с р-п переходами диаметром 40-56 мм изготавливались с помощью диффузии в различных средах (на воздухе, в вакууме, в ХСА) при температуре 1250°C в течение 40 час. бора и алюминия в нейтронно-легированный кремний n-типа проводимости с удельным сопротивлением 140-300 Ом·см. Р-п переход находился на глубине ~100 мкм, поверхностные концентрации составляли для бора ~ 10^{20} , для алюминия ~ 10^{17} см⁻³. Измерения проводились на образцах, для которых в таблице 2-3 приведены отсчитанные от дна зоны проводимости значения энергии активации сформированных в них ЦГУ (Е) и сечения захвата на них электронов (σ), вычисленные в предположении, что σ не зависит от температуры, из соотношения (2-2). Концентрация уровней (М) также приведена в таблице.

Таблица 2-3. Параметры уровней дефектов в Si

Уровень	Е, мэВ	σ , см ²	$M \cdot 10^{-11}$, см ⁻³	γ , мэВ/ГПа	Т, К
Е7	192±10	$1.1 \cdot 10^{-15}$	0.69	0.41±0.07	105
Е5	266±3	$4.0 \cdot 10^{-16}$	5.1	0.84±0.07	168
Е4	277±2	$1.9 \cdot 10^{-17}$	1.1	-11.3±0.9 -10.2±1.0	163 190
Е1	535±6	$1.6 \cdot 10^{-15}$	1.4	-13.8 -14.0 -13.9	234 262 291

Для исследования влияния гидростатического давления (до 1 ГПа) на параметры уровней использовались автоматизированный спектрометр глубоких уровней DLS-82 (рабочая частота 1 МГц) и гелиевый газовый компрессор «Unipress». Измерения проводились в институте физики (Прага, Чехия). Скорость эмиссии измерялась при фиксированной температуре в режиме частотного сканирования [137]. Сечение захвата электронов на уровень измерялось из зависимости амплитуды пика частотного сканирования от длительности импульса заполнения [119]. Образцы размером 2x2 мм помещались в криостат, температура в котором поддерживалась с точностью не хуже 0.05 К и контролировалась медью-константановой термопарой и платиновым термометром. Давление измерялось с помощью манганинового сопротивления с точностью, лучшей 1 %. Для того чтобы исключить влияние электрического поля р-п

перехода на результаты, измерения проводились при обратном напряжении не более 20 В.

На рис. 2-6 приведены типичные зависимости скорости эмиссии электронов с уровнями E1, E4, E5 и E7 от гидростатического давления при фиксированной температуре. В полулогарифмическом масштабе эти зависимости представляют собой прямые линии, причем для уровней E5 и E7 скорость эмиссии с увеличением давления уменьшается, а для уровней E1 и E4 - увеличивается.

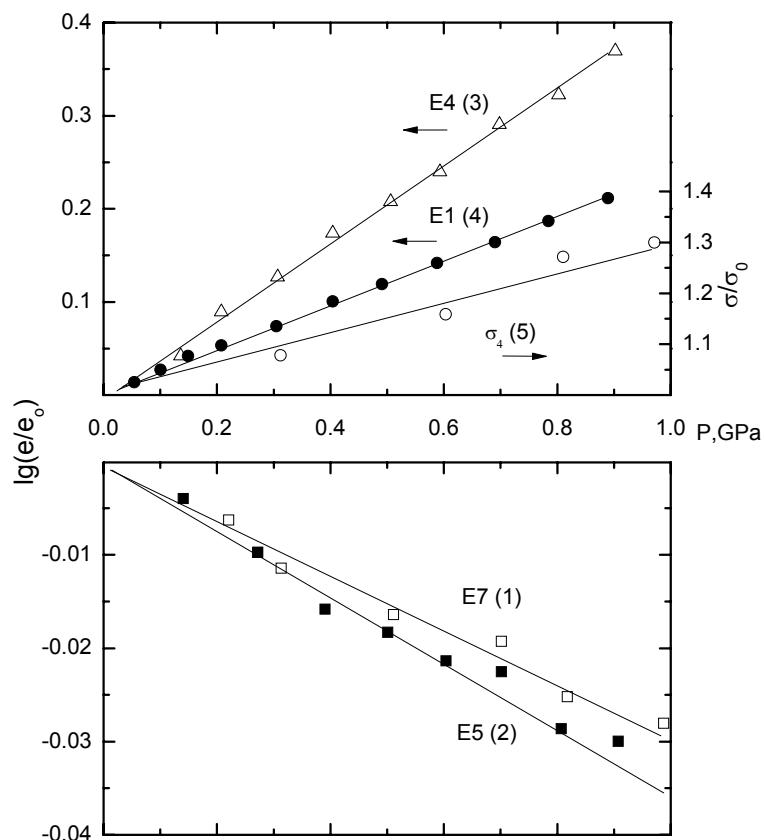


Рис. 2-6. Зависимость изменения скорости эмиссии электронов с уровнями E1 (4), E4 (3), E5 (2) и E7 (1) в зону проводимости и сечения захвата электронов на уровень E4 (5) от гидростатического давления. Т, К: 1 - 105; 2 - 168; 3, 5 - 190; 4 - 291.

На рис. 2-6 также приведена зависимость сечения захвата электронов на уровень E4 от гидростатического давления при фиксированной температуре. Оказалось, что сечение захвата линейно возрастает с давлением:

$$\sigma_4(P) = \sigma_4(0) + \alpha \sigma_4(0)P, \quad (2-9)$$

где $\alpha = 0.33$ (ГПа)⁻¹. Для уровней E5 и E7 сечения захвата не зависят от давления. Зависимость сечения захвата от давления для уровня E1 не удалось определить, так как

экспериментальная установка не позволяла подавать импульсы заполнения, меньшие 0.05 мкс.

Изменение энергии активации уровня под действием гидростатического давления (коэффициент гидростатического давления) в соответствии с работой [146] определяется выражением:

$$\gamma = \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \Bigg|_T = -kT \left\{ \frac{\partial \ln e}{\partial P} \Bigg|_T - \frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \Bigg|_T - \frac{\partial \ln m^*}{\partial P} \Bigg|_T \right\} \quad (2-10)$$

где ΔG - изменение свободной энергии Гиббса при ионизации уровня, m^* - эффективная масса электронов, для кремния $(\partial \ln m^*/\partial P) = 0.019 \text{ ГПа}^{-1}$. В таблице 2-3 приведены экспериментальные значения коэффициента гидростатического давления для уровней E1, E4, E5 и E7. Предполагалось, что σ_1 не зависит от давления.

Влияние гидростатического давления на параметры уровней E1 и E4 исследовалось при разных температурах. Для уровня E1 γ практически не зависит от температуры (см. рис. 2-7), т. е. коэффициент гидростатического давления непосредственно определяет изменение положения уровня относительно дна зоны проводимости под действием давления. Для уровня E1 температурная зависимость скорости эмиссии совпадает с аналогичными зависимостями для уровней Au, S, Ag, Co,

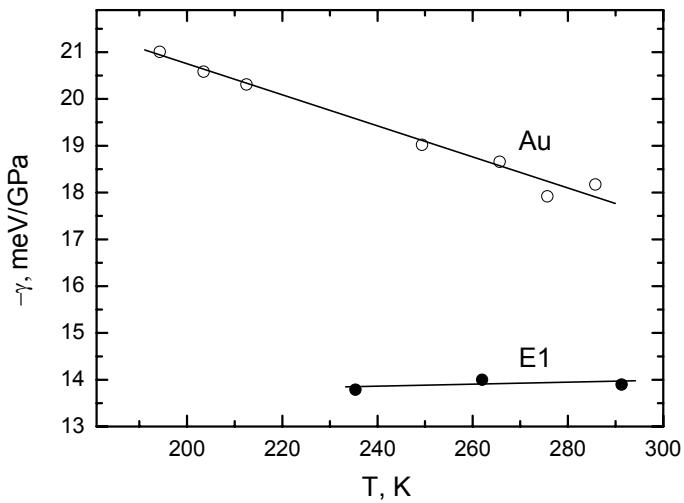


Рис. 2-7. Температурная зависимость коэффициентов гидростатического давления для ЦГУ E1 и уровня Au в Si.

Mn в n-кремнии [123]. В отличие от данных для уровня золота, приведенных в работе [147], экспериментальные значения γ для уровня E1 почти в два раза меньше и практически не зависят от температуры, т. е. E1 не является уровнем золота.

Авторы работы [141] считали, что наблюдаемые ими ЦГУ, характеризующиеся зависимостями, описываемыми формулами (2-4) и (2-5), являются уровнями, принадлежащему двухзарядному донорному центру примеси серы в кремнии. Значения коэффициентов гидростатического давления, определенные в работе [124] для примесных уровней серы более чем в полтора раза превышали измеренные нами значения коэффициента для уровней E1 и E4. Это означает, что уровни E1 и E4 не являются уровнями серы. Данные по влиянию гидростатического давления на параметры уровней Ag, Co и Mn в литературе отсутствуют.

Согласно работе [124], образующиеся в запрещенной зоне уровни можно условно классифицировать по значениям γ : для глубоких уровней $|\gamma| \sim 10-30$, а для мелких уровней $|\gamma| \leq 1$ мэВ/ГПа. Следовательно, уровни E5 и E7 характеризуются дальнодействующим потенциалом и являются мелкими, они могут быть описаны в рамках теории эффективной массы. Уровни E1 и E4 характеризуются короткодействующим, сильно локализованным потенциалом и являются глубокими. Знак γ указывает на то, что эмиссия электронов с уровнями E5 и E7 сопровождается расширением, а с уровнями E1 и E4 - сжатием решетки [146].

Конечно, примесные атомы существенно влияют на дефектообразование при термообработке: они могут выступать в качестве зародыша дефекта, входить в состав или декорировать сформировавшиеся дефекты. Так, при диффузии Au, S, Co, Ag, Mn, Sc, Ti, V и Cr в Si наблюдается центр, температурная зависимость скорости эмиссии электронов с которого в зону проводимости аналогична центру E1 [120, 123, 144, 148]. Разные значения коэффициентов гидростатического давления для скорости термической эмиссии у центров семейства E1 свидетельствуют, что примесные атомы участвуют в формировании ЦГУ, но определяющую роль играют СТД. Этим обстоятельством и обусловлена важная роль методов подготовки поверхности пластин перед термообработкой кремния.

Таким образом, проведенные исследования влияния гидростатического давления на параметры ЦГУ подтверждают наше утверждение, что уровни E1 и E4, с одной стороны, и уровни E5 и E7 - с другой, принадлежат дефектам различного типа. Найденные экспериментальные значения γ могут быть использованы в качестве характеристического параметра для идентификации образующихся уровней.

2.3.3. Микроплазменная спектроскопия ЦГУ.

При исследовании кремниевых структур с p-n переходами наблюдались скачки на температурной зависимости напряжения пробоя [149 - 152], что связывалось с перезарядкой центров с глубокими уровнями в каналах отдельных микроплазм (МП). Поскольку в полупроводниках присутствуют ЦГУ различной природы и, кроме того, МП нельзя считать полностью независимыми, исследование связи перезарядки ЦГУ в канале МП с пробоем МП затруднено. В настоящем разделе представлены результаты наших исследований [153] по непосредственному определению параметров ЦГУ, вызывающих появление МП импульсов.

Исследовалось влияние перезарядки ЦГУ в области объемного заряда (003) канала МП на температурные зависимости напряжения появления первого импульса МП U_n и напряжения полного включения МП $U_{вкл}$, т. е. напряжения, соответствующего концу участка нестабильности МП по напряжению, а также определение параметров перезаряжающихся ЦГУ. Исследовались p-n переходы, изготовленные из n-Si с удельным сопротивлением 150-250 Ом·см, на постоянном токе в диапазоне температур 100-300 К (точность поддержания 0.1 К), прикладываемое напряжение изменялось от 0.2 до 4 кВ (точность поддержания ± 0.5 В) [154].

Типичная температурная зависимость U_n показана на рис. 2-8 (кривая 1): два скачка соответствуют перезарядке двух различных ЦГУ. Участки 5, 3, 1 соответствуют ситуациям, когда оба ЦГУ в 003 канала МП ионизованы, ионизован только более мелкий ЦГУ, оба ЦГУ заполнены.

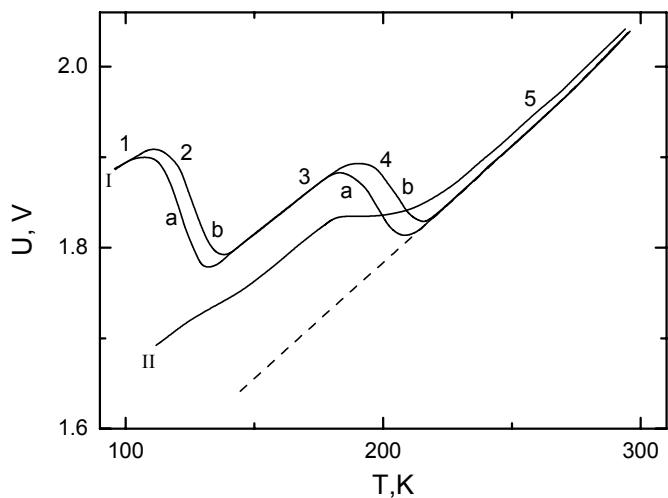


Рис. 2-8. Зависимость напряжения появления первого импульса микроплазмы U_n (I) и напряжения полного включения $U_{вкл}$ (II) от температуры. $t_{изм}$, с: a - 25, b - 10.

Понижение U_n с увеличением температуры на участках 2 и 4 связано с ионизацией соответственно первого и второго ЦГУ в 003 канала МП. При этом U_n зависит как от

свойств собственно ЦГУ, так и от времени, прошедшего после подачи обратного смещения. На рис. 2-8 приведены зависимости U_{π} от температуры для двух временных интервалов между моментом подачи обратного напряжения и моментом появления первого импульса МП $t_{\text{изм}}$. Зависимость U_{π} от плотности объемного заряда в 003 определяется формулой, аналогичной приведенной в [155],

$$N = N_M + M - m(t) = \frac{\varepsilon \varepsilon_o b^2 [1 + \beta(T - 300)]}{2qU_{\pi} \ln^2 \{2aU_{\pi}b^{-1}[1 + \beta(T - 300)]^{-1}\}} \quad (2-11)$$

где N_M и M - концентрации соответственно ионизованных мелких и глубоких уровней, $m(t)$ - концентрация ЦГУ, заполненных электронами, T - абсолютная температура, q - заряд электрона, $a = 7.03 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, $b = 1.231 \times 10^6 \text{ В/см}$, $\beta = U_{\pi}^{-1}(T=300 \text{ K}) \times (dU/dT)$ - температурный коэффициент напряжения пробоя U_{π} .

На участках 1, 3 и 5 имеем $N_1 = N_M$, $N_3 = N_M + M_1$, $N_5 = N_M + M_1 + M_2$. Разница между концентрациями центров на соседних линейных участках, вычисленная с помощью (2-11), соответствует концентрации ГУ, перезарядка которых и приводит к возникновению скачка. Для образца, результаты измерения на котором представлены на рис. 2-8, концентрации составили $M_1 = 5.3 \times 10^{12}$ и $M_2 = 4.5 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

При приложении к p-n-переходу обратного напряжения в области температур, соответствующих участку 4, степень заполнения второго ЦГУ определяется известным выражением [120]:

$$m_2(t) = M_2 \exp(-e_n t), \quad (2-12)$$

где $e_n = \sigma_n b_n T^2 \exp(-\Delta E/kT)$ - скорость эмиссии электрона с ЦГУ, σ_n - сечение захвата электрона на ЦГУ, $b_n = 6.6 \times 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ К}^{-2} \text{ с}^{-1}$, ΔE - глубина залегания ЦГУ (предполагается, что σ_n не зависит от T). Тогда время до появления МП импульса в зависимости от приложенного напряжения можно получить из (2-11) и (2-12):

$$F(U_{\pi}, T) = \exp(-e_n t) = 1 + \frac{N_M}{M} - \frac{\varepsilon \varepsilon_o b^2 [1 + \beta(T - 300)]}{2MqU_{\pi} \ln^2 \{2aU_{\pi}b^{-1}[1 + \beta(T - 300)]^{-1}\}} \quad (2-13)$$

При фиксированной T в полулогарифмическом масштабе зависимость (2-13) является прямой линией, тангенс угла наклона которой равен e_n . Семейство зависимостей (2-13), измеренных при разных T , позволяет получить зависимость e_n от T , которая является фундаментальной характеристикой ЦГУ, позволяющей рассчитать его ΔE и σ_n . На рис. 2-9 приведены температурные зависимости e_n с обоих ЦГУ для того же образца, что и на рис. 2-8. Считая, что σ не зависит от T , получим $\Delta E_{1\text{МП}} = 0.19$

эВ и $\sigma_{nl} = 1.4 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, $\Delta E_{2MP} = 0.43$ эВ и $\sigma_{n2} = 6.7 \times 10^{-18} \text{ см}^2$. На этом же рисунке приведены аналогичные зависимости для ЦГУ E3 и E4, которые были обнаружены в исследуемых образцах методом емкостной спектроскопии; их концентрация составляла $(0.9-4.5) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Если σ_n для них также не зависит от температуры, то $\Delta E_{3EC} = 0.26$ эВ, $\sigma_{n3} = 9.3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ и $\Delta E_{4EC} = 0.54$ эВ, $\sigma_{n4} = 2.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

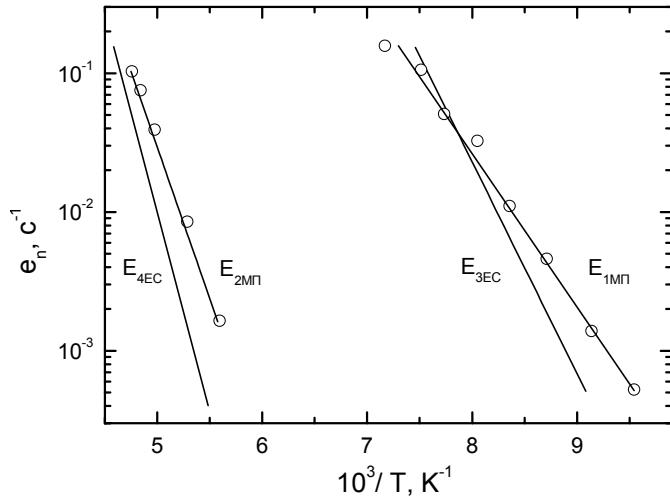


Рис. 2-9. Зависимости скоростей эмиссии электронов от обратной температуры, определенные с помощью МП спектроскопии (E_{1MP} , E_{2MP}) и емкостной спектроскопии (E_{3EC} , E_{4EC}).

Отметим, что емкостная спектроскопия позволяла определить среднюю по площади концентрацию ЦГУ, и, несмотря на то, что в канале МП концентрация ЦГУ могла быть на несколько порядков больше средней, вклад ЦГУ из канала МП в данные емкостной спектроскопии мал, поскольку площадь МП обычно на несколько порядков меньше площади всей р-п-структурь. Несовпадение температурных зависимостей скоростей эмиссии может возникать, например, из-за того, что скорость эмиссии может зависеть от электрического поля: в случае измерения e_n в канале МП максимальная напряженность электрического поля $E_{max} \sim 2 \times 10^5 \text{ В/см}$, а при измерении e_n методом емкостной спектроскопии $E_{max} = 2 \times 10^4 \text{ В/см}$.

Перезарядка ЦГУ в 003 канала МП также приводит к немонотонной температурной зависимости $U_{вкл}$. На рис. 2-8 (кривая II) приведена типичная температурная зависимость $U_{вкл}$, причем протяженность участка нестабильности МП по напряжению при переходе от участка 5 к участку 3 увеличивается более чем на порядок (соответственно 10 и 100 В). В области напряжений, лежащей выше кривой II, после включения МП через нее течет постоянный ток, а степень заполнения ЦГУ определяется из решения кинетического уравнения [120] при учёте не только процессов эмиссии, но и процессов захвата (рассматриваем ситуацию для участков 3-5

на рис. 2-8, т. е. перезарядку только одного ЦГУ). Предполагая, что e_n , e_p , σ_n , σ_p , n , p и тепловые скорости v_n и v_p не меняются во времени, в стационарном состоянии получаем:

$$m = \frac{M(\sigma_n v_n n + e_p)}{\sigma_n v_n n + \sigma_p v_p p + e_n + e_p} \quad (2-14)$$

где n и p - концентрации электронов и дырок в канале МП. В рассматриваемом нами стационарном случае $U_{вкл}$ можно определить, используя (2-11). Из (2-14) видно, что с уменьшением температуры влияние процессов эмиссии носителей заряда с ЦГУ на $U_{вкл}$ ослабевает, а доминировать начинает процесс захвата носителей заряда на ЦГУ.

Рассмотрим предельные случаи. При e_n , много большей скорости захвата электронов и дырок (участок 5), $m = 0$, т. е. ЦГУ полностью ионизован и не влияет на $U_{вкл}$. На участке 3 скорость эмиссии электрона с ГУ существенно меньше скорости захвата ($\sigma_n v_n n \sim 10^3 \text{ c}^{-1}$). Полагая в первом приближении $v_n \approx v_p$ и $n \approx p$, получаем $m = M\sigma_n / (\sigma_n + \sigma_p)$, т. е. $U_{вкл}$ определяется отношением сечений захвата. В исследованных образцах для уровня E_2 $\sigma_n / \sigma_p = 0.50-0.67$, что соответствует данным работы [121]. В области температур $T < 150$ К не наблюдается существенного отклонения от линейного хода $U_{вкл}$. Это может быть связано либо с таким соотношением сечений захвата для уровня E_1 , когда $\sigma_{pl} > \sigma_{n1}$, либо с тем, что захват на уровнях E_1 и E_2 не является независимым.

Таким образом, исследовано влияние перезарядки ЦГУ в 003 канала МП на температурные зависимости U_n и $U_{вкл}$, и разработан метод, названный нами методом микроплазменной спектроскопии ЦГУ, поскольку он позволяет определять температурную зависимость скорости эмиссии носителей заряда с ЦГУ и соотношение сечений захвата электронов и дырок на ЦГУ, находящихся в канале МП.

2.4. Влияние СТД на образование электрически активных центров в структурах с р-п переходами при термообработке.

Долгое время в полупроводниковой электронике образование электрически активных центров, определяющих быстродействие, ток утечки и прямое падение напряжения приборов, контролировалось быстро диффундирующими металлическими примесями (Au, Cu, Fe и т.п.), попадающими в р-п структуру при ее изготовлении. Развитие технологии полупроводникового приборостроения позволило, однако, значительно уменьшить концентрацию неконтролируемых атомов в изготавливаемых структурах. При этом определяющую роль в образовании-подавлении структурных

дефектов, геттерировании примесных атомов и диффузии легирующих примесей стали играть неравновесные собственные точечные дефекты [2, 4, 5]. Поскольку неравновесные вакансии и собственные межузельные атомы генерируются около поверхности, то и образование электрически активных центров вблизи поверхности стали связывать с СТД. Например, окисление Si сопровождается пересыщением его собственными межузельными атомами и образованием окислительных дефектов упаковки, с которыми связывают увеличение обратного тока р-п переходов и уменьшение генерационного времени жизни носителей заряда в МОП-структурах [2]. Авторы работы [122] связывали образование двух ЦГУ, характеризующимися зависимостями (2-4) и (2-5) с генерацией неравновесных вакансий, происходящей при отжиге кремниевых пластин с сильно нарушенной поверхностью или при диффузии бора и фосфора в больших концентрациях. В работах [125, 156] сообщалось об участии СТД в образовании генерационно-рекомбинационных центров в мелкозалегающих р-п переходах.

Несколько позже начали складываться представления о роли неравновесных вакансий и межузельных атомов в процессах изготовления приборов с рабочей областью, находящейся в объеме толстых кремниевых пластин (на глубинах в десятки и сотни микрон). Но до сих пор продолжает существовать точка зрения, согласно которой определяющий вклад в образование электрически активных центров в глубоких р-п переходах вносят быстро диффундирующие металлические примеси [7, 120]. Пренебрежение ролью СТД при этом объясняют тем, что поверхность является для них достаточно мощным стоком. Опубликованные экспериментальные данные (см. главу 1 и разделы 2.2 и 2.3), однако, свидетельствуют о том, что многие высокотемпературные технологические операции сопровождаются образованием значительного количества СТД на достаточно больших глубинах от поверхности.

Идея управления потоками генерируемых вакансий и собственных межузельных атомов для контроля характера и степени пересыщения кремния СТД в объеме толстых пластин нашла отражение в наших работах [71, 157], результаты которых изложены в настоящем разделе. Идея заключалась в исследовании влияния СТД на образование электрически активных центров, контролирующих время жизни неосновных носителей заряда, объемный компонент обратного тока и образование низковольтных микроплазм в структурах с глубокими р-п переходами.

Влияние СТД на формирование электрически активных центров исследовалось в р-п структурах, изготовленных на Si, выращенном методом бестигельной зонной плавки, n-типа проводимости с удельным сопротивлением 45-300 Ом·см. Р-п переходы

получались с помощью диффузии Al (с поверхностной концентрацией $\sim 10^{17}$ см⁻³), В (10^{17} - 10^{20} см⁻³) и P ($\sim 10^{20}$ см⁻³) в пластины диаметром 20-84 мм толщиной 400-1000 мкм с поверхностью, шлифованной микропорошком карбida кремния M14. Глубина р-п переходов составляла 20-140 мкм. Диффузия и отжиг проводились при 1000-1250°C в течение 4 мин. - 40 час. в потоках сухого кислорода или аргона, вакууме или ХСА. Последняя представляла собой поток кислорода, насыщенного парами четыреххлористого углерода или трихлорэтилена, молярная концентрация которых не превышала 2%.

Параметры ЦГУ исследовались методами емкостной спектроскопии [120] и микроплазменной спектроскопии [153]. Время жизни неосновных носителей заряда измерялось по длительности фазы высокой обратной проводимости при переключении р-п структуры из проводящего в закрытое состояние (метод Лэкса) [158]. Измерялись зависимости времени жизни неосновных носителей заряда (τ) от температуры и уровня инжекции. Для исследования объемного компонента обратного тока применялся метод охранного кольца.[159]

Поскольку генерация СТД, а также их взаимодействие между собой и с примесными атомами определяются широким спектром конструктивных и технологических факторов, то оптимизировать условия изготовления приборов весьма сложно. Это не в последнюю очередь связано с отсутствием достаточно чувствительных методов контроля процессов генерации СТД и формирования электрически активных центров на разных стадиях изготовления приборов.

В выполненном нами цикле работ [71, 133 - 136] установлено, что при высокотемпературной обработке пересыщение Si n-типа проводимости собственными межузельными атомами сопровождается образованием ЦГУ E1 и E4, а вакансиями - E3, E5 и E7 в верхней половине запрещенной зоны. При этом контроль за спектрами ЦГУ с помощью методов емкостной спектроскопии открывает широкие возможности для исследования генерации СТД и выбора оптимальных условий изготовления кремниевых приборов.

Зависимости от температуры и от концентрации ЦГУ при различных уровнях инжекции исследовались в р-п структурах с концентрацией центров E1, E3-E5, E7 10^{10} - 10^{12} см⁻³ и $\tau = 10$ -400 мкс. Рекомбинацию неравновесных носителей заряда не удается описать в рамках одноуровневой модели генерации-рекомбинации Шокли-Рида [160], хотя тенденция увеличения τ при уменьшении концентрации ЦГУ и наблюдается в эксперименте.

Для исследования влияния СТД на образование рекомбинационных центров был проведен следующий эксперимент. Изготавливались структуры диффузией Al при 1250°C в потоке газов: первые 4 часа в аргоне, а затем в течение 4-32 часов в потоке кислорода; атмосфера изменялась без выключения печи при температуре диффузии. На первом этапе термообработки (диффузия в аргоне) генерируются преимущественно вакансии, которые - если в данный момент охладить образец до комнатной температуры - приводят к образованию рекомбинационных центров вакансационного типа. На втором этапе (диффузия в кислороде) начинают доминировать генерация собственных межузельных атомов и их бимолекулярная рекомбинация с возникшими на первом этапе неравновесными вакансиями. При увеличении длительности второго этапа уменьшается концентрация неравновесных вакансий и растет концентрация собственных межузельных атомов, что в конце концов приводит к изменению типа доминирующих СТД, которые и играют определяющую роль в образовании рекомбинационных центров при охлаждении изготовленных структур.

В каждом опыте образцы после диффузии охлаждались вместе с печью до температуры 600°C (средняя скорость охлаждения 4 град/мин), а затем извлекались из рабочей зоны на воздух; после этого для всех полученных структур измерялись DLTS-спектры и т. д. DLTS-спектры позволяли контролировать характер и степень пересыщения кремния СТД. Оказалось, что после диффузии в аргоне доминируют вакансационные ЦГУ E3, E5, E7. При увеличении времени подачи кислорода их суммарная концентрация уменьшается, а суммарная концентрация межузельных центров (E1 и E4) растет (рис. 2-10).

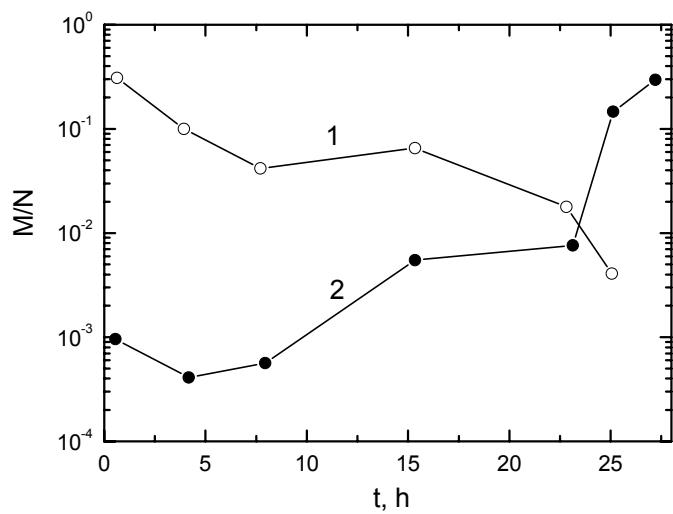


Рис. 2-10. Зависимость суммарной концентрации ЦГУ вакансационного (1) и межузельного (2) типов от длительности отжига в потоке кислорода.

Появление максимума на зависимости времени жизни неосновных носителей заряда, нормированного на время жизни после диффузии в аргоне, от длительности диффузии в кислороде (рис. 2-11) может быть объяснено следующим образом. Время жизни носителей после диффузии в аргоне определяется рекомбинационными центрами вакансационного типа, образующимися, как уже отмечалось, из неравновесных вакансий при охлаждении структуры. Термообработка в сухом кислороде сопровождается генерацией собственных межузельных атомов, которые взаимодействуют с вакансационными дефектами и, уменьшая их концентрацию, увеличивают время жизни. Однако генерация собственных межузельных атомов не только уменьшает концентрацию вакансационных дефектов, но и приводит также к образованию при охлаждении структуры рекомбинационных центров межузельного типа. Когда же последних становится настолько много, что уже именно они начинают определять процесс рекомбинации, тогда, пройдя через максимум, время жизни неосновных носителей заряда начинает уменьшаться с увеличением времени отжига.

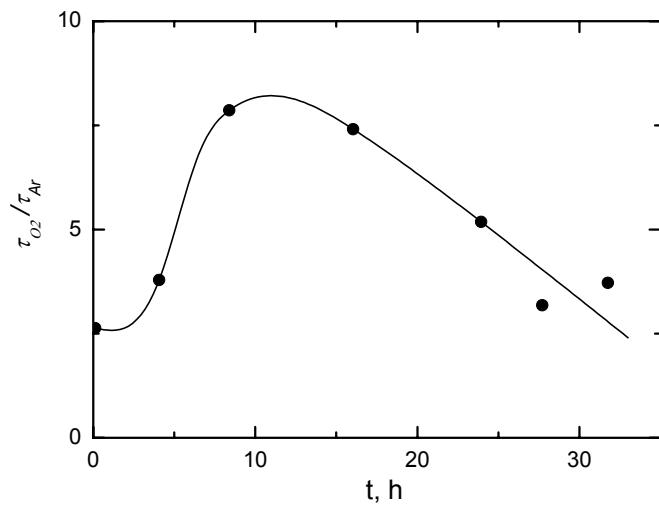


Рис. 2-11. Зависимость изменения времени жизни неосновных носителей заряда от длительности отжига в потоке кислорода (τ_{O_2} и τ_{Ar} - времена жизни, измеренные после диффузии алюминия в кислороде и в аргоне, соответственно).

Сравнение рис. 2-10 и 2-11 показывает, что положения минимума суммарной концентрации ЦГУ и максимума времени жизни не совпадают. Это связано, скорее всего, с тем, что время жизни неосновных носителей заряда определяется рекомбинацией через несколько центров. Разумеется, нельзя исключать и того, что в исследуемых структурах присутствуют рекомбинационные центры, в состав которых входят и примесные атомы.

Влияние СТД на образование центров, контролирующих генерацию носителей заряда в области пространственного заряда, исследовалось в р-п структурах,

содержащих ЦГУ межузельного типа. Оказалось, что объемный компонент обратного тока в структурах с концентрацией центров E1 и E4 $(0.5-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ в диапазоне температур 270-370 К экспоненциально зависит от обратной температуры и пропорционален объему области пространственного заряда (рис. 2-12, кривая 1). Энергия ионизации генерационного центра, вычисленная из этой зависимости, составляет $E_v + 0.58$ эВ и соответствует определенной из емкостных измерений энергии ионизации центра $E_1 = E_c - 0.535$ эВ. Таким образом, обратный ток контролируется генерацией-рекомбинацией носителей заряда через уровень E1 в области пространственного заряда и является генерационно-рекомбинационным током Са-Нойса-Шокли [132].

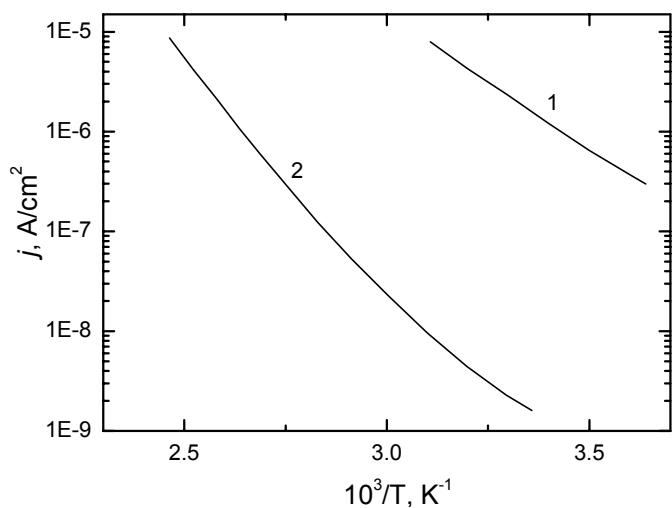


Рис. 2-12. Температурная зависимость объемного компонента обратного тока, измеренная при напряжении 10 В, для структур с разной концентрацией ЦГУ E1: 1 - $1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, 2 - $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$.

Уменьшение концентрации центра E1 до уровня $\sim 1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ приводит к уменьшению на три порядка объемного компонента обратного тока (рис. 2-12, кривая 2).

Для исследования влияния неравновесных СТД на возникновение центров, приводящих к образованию микроплазм, изготавливались р-п структуры диффузией Al на воздухе при 1250°C в течение 40 час. или в вакууме при 1230°C в течение 35 часов. В структурах первого типа доминировали ЦГУ E1 и E4 межузельного типа с концентрацией $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$, а второго - ЦГУ вакансационного типа E3, E5 и E7 (концентрация центров E5 была наибольшей и достигала $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$). На температурных зависимостях напряжения появления первого микроплазменного импульса (при фиксированном времени его появления после приложения обратного напряжения) наблюдалось образование скачков (рис. 2-13, кривые 1 и 3), что связано с перезарядкой ЦГУ в области объемного заряда р-п перехода в канале микроплазмы.

Использование термообработки в ХСА для изготовления р-п структур позволило нам предотвратить возникновение МП, обусловленных образованием ЦГУ (рис. 2-13, кривая 2).

Полученные с помощью метода микроплазменной спектроскопии температурные зависимости скорости эмиссии носителей заряда в зону проводимости с

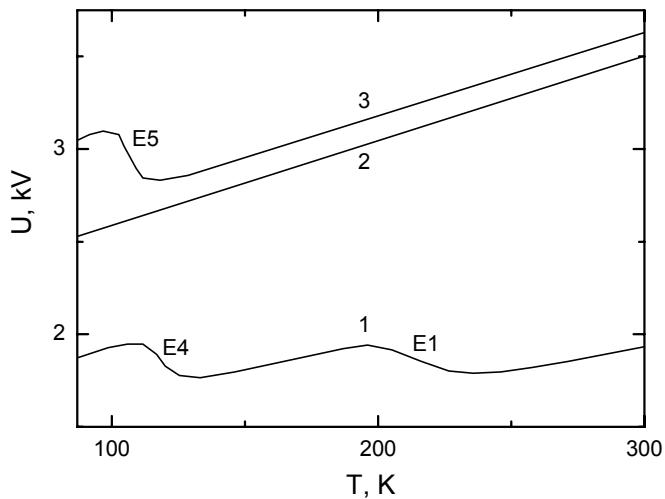


Рис. 2-13. Температурная зависимость напряжения появления первого микроплазменного импульса при времени измерения 10 с.

центров, вызвавших появление микроплазменного импульса, достаточно хорошо совпали с аналогичными зависимостями, измеренными для центров E1, E4, E5 методом DLTS. Следовательно, образующиеся при термообработках неравновесные СТД участвуют в формировании ЦГУ E1, E4 и E5, которые могут приводить к появлению микроплазм.

Выводы к главе 2.

1. Атмосфера отжига не влияет на удельное сопротивление НЛК, но обуславливает существенное различие значений времени жизни неосновных носителей заряда: наибольшие времена жизни достигаются в монокристаллах, отожженных в ХСА.

2. Идентифицированы ЦГУ, образование которых происходит в результате термообработки при высоких температурах в условиях пересыщения кремния СТД.

3. Определены коэффициенты гидростатического давления ЦГУ, позволяющие отличать ЦГУ с одинаковой температурной зависимостью скорости термической эмиссии: $\gamma_1(291 \text{ К}) = -13.9$, $\gamma_4(190 \text{ К}) = -10.2$, $\gamma_5(168 \text{ К}) = 0.84$, $\gamma_7(105 \text{ К}) = 0.41 \text{ мэВ/ГПа}$.

4. Предложен метод микроплазменной спектроскопии ЦГУ, позволяющий определить параметры ЦГУ, ответственных за появление микроплазм. Установлено,

что при неоднородном распределении центры E1, E4 и E5 приводят к появлению микроплазм.

5. Формирующиеся при термообработке неравновесные СТД существенно влияют на образование электрически активных центров, ответственных за процессы ударной ионизации и генерации-рекомбинации носителей заряда в структурах с глубокими p-n переходами.

Глава 3. Развитие методов управления поведением дефектов, образующихся в кремнии при термообработке с участием СТД, и разработка технологии структур силовых высоковольтных приборов (СВП).

Приведенные в предыдущей главе результаты показали, что образующиеся при термообработке неравновесные СТД могут играть существенную роль в формировании электрически активных центров. Для того чтобы исключить образование электрически активных центров или, по крайней мере, уменьшить их концентрацию, необходимо при изготовлении приборов либо предотвратить генерацию СТД, либо обеспечить аннигиляцию образующихся СТД одного типа введением дефектов другого типа. Достаточно эффективным способом управления процессами генерации и рекомбинации СТД оказалось использование при термообработке ХСА. В настоящей главе представлены результаты наших исследований эффективности использования термообработки в ХСА для управления поведением дефектов в технологии НЛК и СВП.

3.1. Развитие методов управления поведением дефектов при термообработке в технологии НЛК.

3.1.1. Влияние условий отжига в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) на время жизни неосновных носителей заряда в НЛК.

В настоящем разделе приведены результаты наших исследований влияния условий отжига в ХСА на время жизни неосновных носителей заряда в слитках НЛК, которые опубликованы в работе [70]. Исследовался бездислокационный кремний, выращенный в направлении (111) методом бестигельной зонной плавки и облученный на номинал удельного сопротивления 180-250 Ом·см в канале реактора ВВР-ц с соотношением тепловых и быстрых нейtronов 20:1 флюенсом тепловых нейtronов 10^{17} см $^{-2}$. Отжиг после облучения проводился в ХСА при температуре 850-1250°C в течение 4-40 час. В качестве ХСА использовалась смесь кислорода и аргона, насыщенного парами четыреххлористого углерода, молярная концентрация последнего составляла 1%. После облучения и отжига измерялись распределения времени жизни неосновных носителей заряда (τ) вдоль оси роста кристалла методом модуляции проводимости в точечном контакте.

Проведенные исследования показали, что в облученном кремнии после отжига в ХСА значения τ на поверхности и в объеме не совпадают. На рис. 3-1 приведены профили распределения τ в кристаллах после 4 час. отжига при разных температурах. Размер переходной области может достигать (3-6) мм.

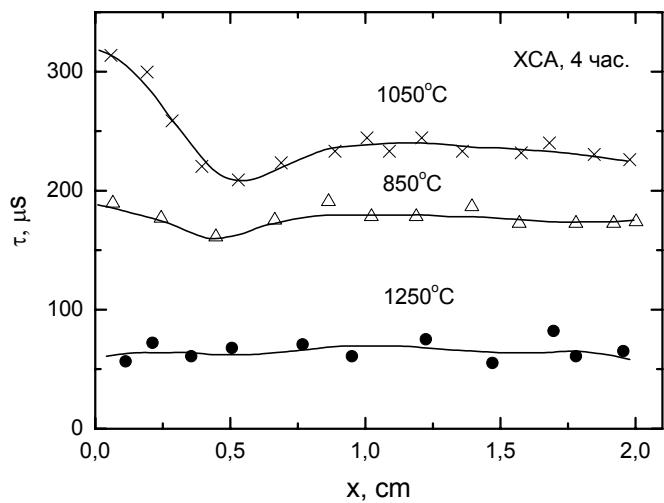


Рис. 3-1. Распределение времени жизни неосновных носителей заряда вдоль оси роста слитков при разных температурах отжига.

После отжига при 1050°C наблюдалось существенное увеличение τ в приповерхностной области. На рис. 3-2 приведено распределение интегрального коэффициента отражения γ -излучения для брэгговского рефлекса (111), измеренного на вышеуказанном кристалле вдоль оси роста. Как следует из приведенных результатов, объем кристалла слабо искажен (R в объеме незначительно отличается от динамического значения $R_{111}^{\text{дин}}$). При этом приповерхностная область кристалла сильно искажена - значения R сравнимы с кинематической величиной $R_{111}^{\text{кин}} = 25 \times 10^{-6}$. Следует отметить, что наблюдаемые слабые объемные искажения не уширяют измеренную кривую качания. Ее полуширина ($w = 9$ угл. сек.) равна угловой расходимости падающего на образец γ -излучения. Приповерхностные искажения также практически не изменяют измеренную w на торце слитка.

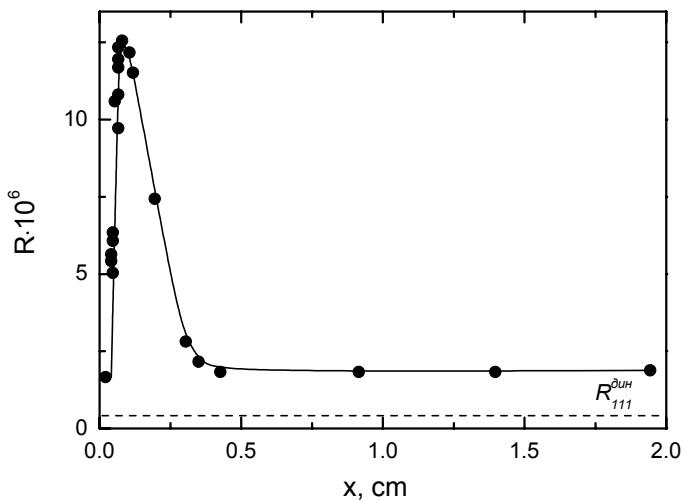


Рис. 3-2. Распределение интегрального коэффициента отражения брэгговского рефлекса γ -излучения, измеренное вдоль оси роста кристалла после отжига в течение 4 час. при $T = 1050^{\circ}\text{C}$. $X = 2$ см соответствует середине кристалла.

При измерении кривых качания в приповерхностной области толщиной до 3 мм на брэгговском пике этого кристалла наблюдались диффузные крылья (см. рис. 1-4). В приповерхностной области толщиной 200 мкм наблюдается пересыщение кремния вакансиями. На большей глубине доминируют междуузельные атомы. Наблюдаемые скопления СТД приводят к появлению градиента деформации и увеличению интегрального коэффициента отражения в приповерхностной области толщиной до 3 мм.

В зависимости от времени и температуры отжига в ХСА изменяются распределения времени жизни неосновных носителей заряда и СТД. Наблюдаемая корреляция между их распределениями, по-видимому, свидетельствует о важной роли СТД в формировании рекомбинационных центров. Увеличение τ в приповерхностной области можно объяснить уменьшением степени пересыщения кремния собственными междуузельными атомами кремния вследствие их аннигиляции с вакансиями и даже сменой типа дефектов, ответственных за процесс рекомбинации: вместо дефектов междуузельного типа начинают доминировать дефекты вакансационного типа.

Таким образом, обнаружено, что при определенных условиях отжига НЛК значения времени жизни неосновных носителей заряда в приповерхностной области кремния могут превышать значения в объеме слитка. Результаты исследований с помощью метода диффузного рассеяния γ -излучения свидетельствуют, что наблюдавшийся эффект обусловлен участием СТД в образовании генерационно-рекомбинационных центров.

3.1.2. Анализ влияния среды отжига на электрофизические параметры НЛК в условиях опытно-промышленного производства и применение термообработки в ХСА в серийной технологии изготовления НЛК.

В работах [129, 161] было показано, что среда отжига радиационных дефектов после нейтронного облучения влияет на свойства НЛК. В настоящем разделе приведены результаты наших исследований влияния среды отжига на электрофизические параметры НЛК в условиях опытно-промышленного производства, которые опубликованы в работах [162, 163].

Исходные монокристаллы диаметром 44-86 мм, полученные методом бестигельной зонной плавки в атмосфере аргона, удовлетворяли требованиям [164, 165]. Монокристаллы облучали в канале реактора ВВР-ц (филиал НИФХИ им. Л.Я. Карпова, г. Обнинск) при их одновременном вращении и непрерывном перемещении вдоль активной зоны со скоростью 0.46-6.12 мм/мин флюенсом тепловых

нейтронов $(0.4-5) \cdot 10^{17}$ см⁻², что соответствовало легированию до величин удельного сопротивления 40-350 Ом·см (номинал легирования - НЛ). Соотношение тепловых и быстрых нейтронов в зоне облучения составляло 20:1. Температура монокристаллов в процессе облучения не превышала 80°C. Компоновку партий кристаллов перед облучением проводили таким образом, чтобы предельные отклонения удельного сопротивления от интервала значений 40-350 Ом·см не превышали $\pm 2\%$.

После облучения слитки отжигали в одной из сред: вакуум с безмасляной откачкой $133 \cdot 10^{-6}$ Па, воздух и ХСА. Некоторые слитки разрезали на две половины и каждую отжигали в одной из двух сред. При отжиге в вакууме и на воздухе образцы помещали в кремниевые контейнеры. В качестве ХСА использовали смесь кислорода и аргона, насыщенногоарами четыреххлористого углерода. Перед облучением и отжигом образцы подвергали химическому травлению и отмывке в пероксидно-аммиачном и кислотно-пероксидном растворах.

На торцах монокристаллов измеряли удельное сопротивление четырехзондовым методом и время жизни неосновных носителей заряда методом модуляции проводимости в точечном контакте. Обработку результатов измерения электрофизических параметров осуществляли в соответствии с [165]. Всего исследовали 200 слитков.

Гистограммы попадания в НЛ (относительных отклонений удельного сопротивления от НЛ) представлены на рис. 3-3, а. Отклонения среднего значения от НЛ составили для кристаллов отожженных на воздухе, вакууме и в ХСА, соответственно 0, 1 и $+2\%$. Лучшее совпадение среднего значения с НЛ в случае отжига на воздухе связано с тем, что контрольные слитки перед выбором дозы облучения отжигали на воздухе. При отжиге в различных средах, как правило, вводится различное число неконтролируемых центров. Поэтому с помощью предварительного отжига в соответствующей среде и изменения дозы облучения несложно обеспечить совпадение среднего и номинального значений удельного сопротивления.

Гистограммы распределения относительных разбросов удельного сопротивления на торцах слитков приведены на рис. 3-3, б. Видно, что торцевые разбросы менее 5% имеют 86% монокристаллов после отжига на воздухе, 72% - в вакууме и 83% - в ХСА. Разбросы в РЛК определяются однородностью распределения удельного сопротивления по исходному слитку, условиями облучения (однородностью потока нейтронов и фактором легирования) и параметрами отжига. В рассматриваемом случае первые два фактора были идентичны. Это позволяет утверждать, что однородность распределения неконтролируемых центров, изменяющих удельное

сопротивление, находится на одинаковом уровне для отжига на воздухе и в XCA и уменьшается при отжиге в вакууме.

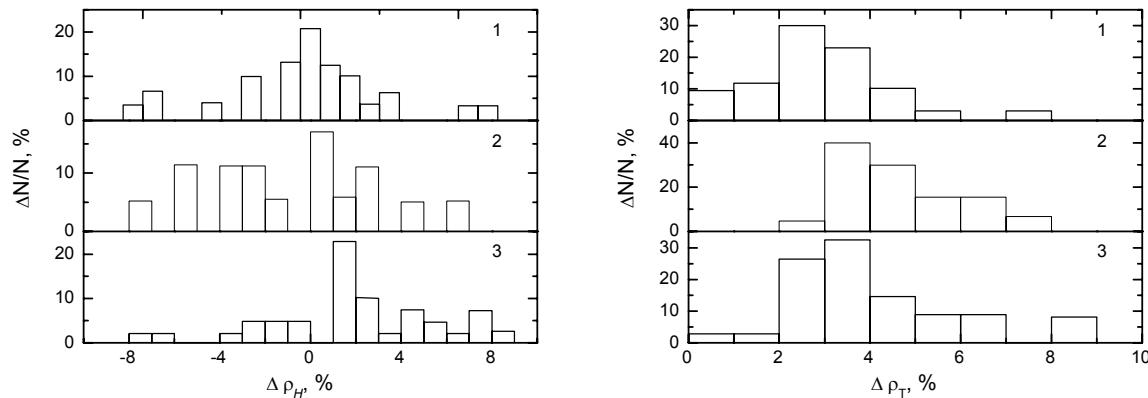


Рис. 3-3. Гистограммы распределения относительной величины отклонения удельного сопротивления от номинала легирования (а) и относительных торцевых разбросов удельного сопротивления (б) монокристаллов кремния, отожженных на воздухе (1), в вакууме (2), в XCA (3).

Гистограммы распределения времени жизни неосновных носителей заряда (τ) показаны на рис. 3-4. Для отжига на воздухе, в вакууме и в XCA средние значения времени жизни составили 140, 150 и 340 мкс, а 80% кристаллов имеют значение τ в диапазонах 70-190, 90-210 и 230-450 мкс, соответственно. Эти результаты объясняются геттерирующим действием XCA. Отметим, что время жизни после отжига в XCA определяется временем жизни в исходных монокристаллах, тогда как в случае отжига на воздухе или в вакууме оно практически не зависит от исходных значений.

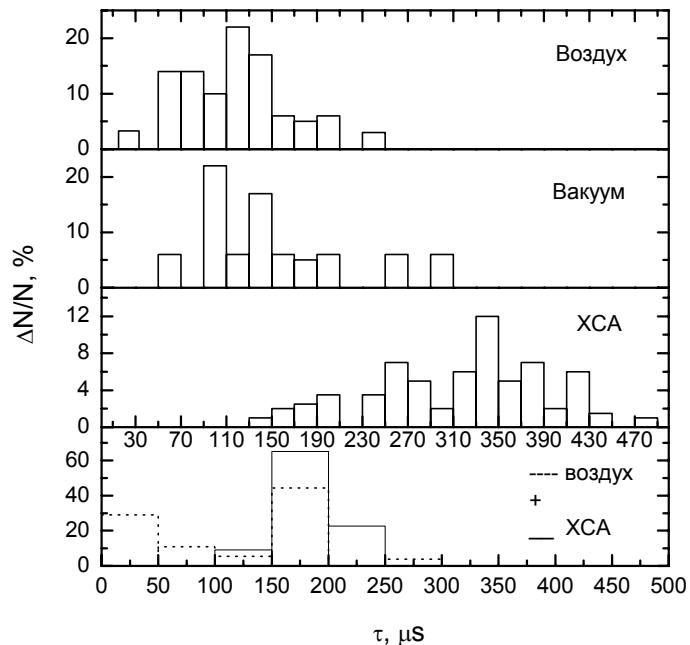


Рис. 3-4. Гистограммы распределения времени жизни неосновных носителей заряда в монокристаллах кремния, отожженных на воздухе, в вакууме, в XCA, а также до (пунктир) и после (сплошная линия) отжига в XCA.

После отжига радиационных дефектов на воздухе или в вакууме часть слитков не удовлетворяет техническим требованиям из-за низких значений τ . Мы исследовали возможность восстановления τ в таких кристаллах с помощью термообработки в ХСА.

На рис. 3-4 на нижней гистограмме приведены значения перед (пунктир) и после (сплошная линия) отжига в ХСА 27 слитков. Отметим, что среднее значение τ по каждому торцу слитка учитывалось независимо. Видно, что такая термообработка позволяет увеличить τ в среднем на 100 мкс. Таким образом, проведенный статистический анализ результатов легирования показал, что отжиг радиационных дефектов в ХСА позволяет повысить параметры и процент выхода НЛК.

По вышеуказанной технологии в течение 1987 и 1988 годов было изготовлено более двух тонн НЛК марки КОФ диаметром 54, 60, 75 и 84 мм на номиналы удельного сопротивления 130, 140, 150, 200, 220 и 350 Ом см. Измерение электрофизических параметров осуществлялось более, чем на тысяче слитков. В работе [163] анализировались гистограммы распределения относительной величины отклонения удельного сопротивления от номинала легирования $\Delta\rho_n$, относительного разброса удельного сопротивления по торцам слитков $\Delta\rho_t$ и τ для различных марок кремния. Например, для монокристаллов НЛК, соответствующих марке К0Ф-54-140, средние значения величин относительного отклонения удельного сопротивления от номинала легирования составило 4.25%, относительного разброса удельного сопротивления по торцам слитков - 4.05 % и $\tau \sim 435$ мкс при проценте выхода 92.5%. При увеличении диаметра и номинала легирования наблюдается незначительное увеличение всех трех величин. Проведенный анализ свидетельствует о том, что достигнутый в настоящее время уровень технологии обеспечивает получение НЛК с параметрами, необходимыми для изготовления СВП.

3.2. Эффективность геттерирования дефектов при термообработке в ХСА в технологии СВП.

3.2.1. Влияние условий термообработки и среды выращивания кремния на образование структурных дефектов.

Нагрев кристалла сопровождается ростом концентрации различного рода точечных дефектов. В результате их взаимодействия образуются сложные структурные дефекты-комплексы. Образование комплексов определяется не только термодинамическими соотношениями, но и концентрацией точечных дефектов [166]. В связи с этим большое значение приобретают технологические методы геттерирования примесных и СТД. В настоящем разделе приведены результаты наших исследований

влияния условий термообработки и среды выращивания кремния на образование структурных дефектов, которые были опубликованы в работе [167].

Исследовались образцы в виде шайб, изготовленные из бездислокационного кремния р-типа проводимости с удельным сопротивлением 180-250 Ом·см, ориентацией (111), диаметром 42 мм. Образцы вырезались из 4 слитков кремния: 1- из кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки (БЗП) в вакууме, 2 - из кремния, выращенного методом БЗП в смеси аргона с водородом, 3 – из НЛК, выращенного методом БЗП в смеси аргона, 4 – из НЛК, выращенного методом БЗП в смеси аргона с водородом. Пластины кремния имели толщину 1 мм, поверхность их шлифовалась корундовым микропорошком М-10. Термообработки проводились на воздухе и в ХСА при температуре 1250°C в течение 1-40 час. В качестве источника хлора использовалась смесь четыреххлористого углерода с сухим кислородом (молярная концентрация $CCl_4 \sim 1.5\%$). После термообработки с обеих сторон пластины удалялся слой 200 мкм в полирующем травителе СР-4. Структурное совершенство кристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной топографии на просвет (метод Ланга) в отражениях (220) при МоKa -излучении.

После длительной термообработки пластин, вырезанных из всех слитков, на воздухе наблюдалось образование структурных дефектов, называемых в дальнейшем дефектами термообработки (ДТО), с размером дифракционного изображения 10-20 мкм и плотностью $\sim 10^4 \text{ см}^{-3}$ при 10-часовом отжиге (см. рис. 3-5, ДТО на рисунке видны в виде мелкой сыпи), и, соответственно, 30-40 мкм и $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-3}$ при 40-часовом отжиге. Дефекты аналогичного вида наблюдались при отжиге на воздухе и в атмосфере аргона при температуре 1250°C в течение 54 час. дислокационного (с плотностью дислокаций $\sim 10^4 \text{ см}^{-3}$) кремния, выращенного методом БЗП [168]. Эти дефекты представляют собой колонии преципитатов, сформированные из собственных межузельных атомов кремния и примесных атомов. Таким образом, длительная термообработка кристаллов в различных условиях, не обеспечивающих геттерирование точечных дефектов, приводит к образованию одних и тех же ДТО.

В кристаллах, выращенных в среде аргона с водородом (слитки 2 и 4), имеются крупные дефекты аномального травления (ДАТ) [169]. Размеры ДАТ могут достигать нескольких миллиметров. После термообработки пластин кремния, содержащего ДАТ, на воздухе в течение 10-40 час. вокруг ДАТ (которые на рентгеновских топограммах имеют вид крупных белых полей неправильной формы) наблюдались обширные области, свободные от ДТО (см. рис. 3-5). Отсутствие ДТО можно объяснить следующим образом: ДАТ служат стоком для СТД и примесных атомов.

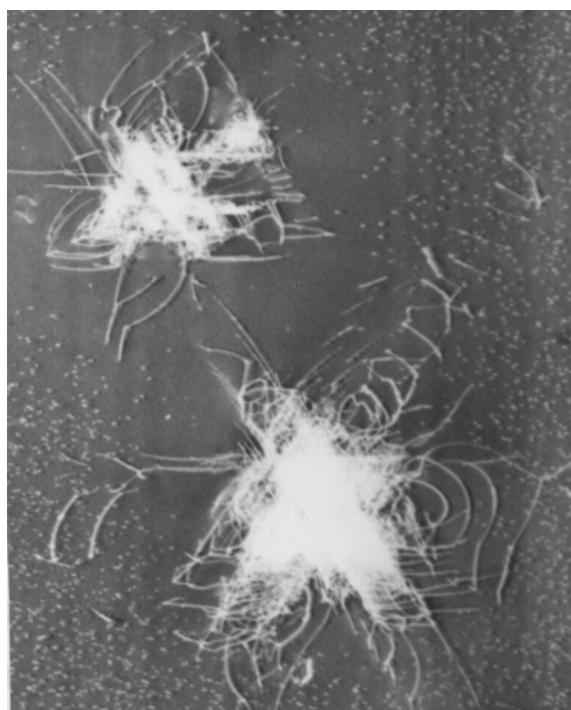


Рис. 3-5. Рентгеновская топограмма НЛК, выращенного методом БЗП в смеси аргона с водородом, после термообработки на воздухе при температуре 1250°C в течение 10 часов.

После термообработки пластин, вырезанных из всех слитков, в ХСА в течение 10 и 40 час. на рентгеновских топограммах ДТО не были обнаружены (рис. 3-6). Отсутствие ДТО при отжиге в ХСА объясняется, по-видимому, уходом из объема пластины межузельных атомов кремния и примесных атомов металлов к границе раздела кремний-двуокись кремния. При этом межузельные атомы кремния аннигилируют с избыточными вакансиями, образующимися на границе раздела кремний-двуокись кремния при термообработке кремния в хлорсодержащей среде [170], а примесные атомы образуют электрически неактивные комплексы в слое двуокиси кремния или летучие хлорсодержащие соединения, которые уносятся вместе с потоком газа [171].

В результате длительной термообработки кремния, выращенного методом БЗП в среде аргона с водородом, на воздухе вокруг ДАТ как в ростовом, так и в НЛК образуются ряды дислокационных петель в кристаллографических направлениях (110) (рис. 3-5). Генерация дислокационных рядов обусловлена накоплением точечных дефектов в ДАТ. Аналогичная термообработка ростового кремния, выращенного в среде аргона с водородом, в ХСА не сопровождается образованием дислокационных рядов вокруг ростовых ДАТ, поскольку введение хлорсодержащих компонентов в атмосферу отжига обеспечивает геттерирование точечных дефектов.

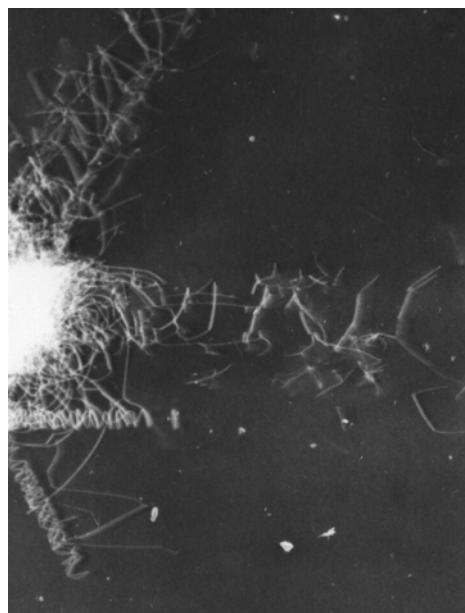


Рис. 3-6. Рентгеновская топограмма НЛК, выращенного методом БЗП в смеси аргона с водородом, после термообработки в ХСА при температуре 1250°C в течение 10 часов.

Нейтронное легирование, включающее в себя облучение потоком тепловых нейтронов и отжиг на воздухе слитка кремния при температуре 800°C в течение двух часов, приводит к образованию крупных ДАТ с рядами дислокаций в материале, выращенном методом БЗП в смеси аргона с водородом. Поэтому последующая термообработка этого кремния как на воздухе, так и в ХСА не вызывает значительных изменений ДАТ и дислокационных рядов вокруг них (рис. 3-6).

При термообработках пластин кремния на воздухе и в ХСА при температуре 1250°C в течение меньшего времени (1 и 5 часов) ДТО не образуются. Отсутствие ДТО во всех образцах объясняется тем, что их образование связано с перераспределением точечных дефектов при высокой температуре и требует большего времени - свыше 5 часов.

Проведенные исследования показали, что длительная термообработка кремния на воздухе при достаточно высокой температуре сопровождается образованием ДТО независимо от условий получения кремния. Ростовые ДАТ при этом могут выступать в качестве стоков для СТД и примесных атомов. Использование ХСА при высокотемпературной термообработке кремния предотвращает образование ДТО независимо от условий получения кремния. ДАТ при этом не претерпевают сильной трансформации.

3.2.2. Влияние условий термообработки в ХСА на образование центров, ответственных за время жизни неосновных носителей заряда и появление микроплазм в структурах с р-п переходами.

Для улучшения основных параметров структур с р-п переходами - прямого падения напряжения $U_{\text{пр}}$ и пробивного напряжения $U_{\text{проб}}$, необходимо увеличить время жизни неосновных носителей заряда в п-базе (τ) и предотвратить образование низковольтных микроплазм. Результаты наших исследований влияния условий термообработки в ХСА на образование центров, ответственных за время жизни неосновных носителей и появление низковольтных микроплазм, опубликованы в работах [172 - 174] и представлены в настоящем разделе.

Для исследования возможности увеличения τ в процессе термообработки в ХСА был выполнен следующий цикл экспериментов. По стандартной технологии изготовления мощных кремниевых тиристоров [6] диффузией бора и алюминия на воздухе при 1250°C в течение 40 час. были изготовлены триодные структуры с глубиной залегания р-п переходов $x_j \sim 100$ мкм. В качестве исходного кремния использовались шлифованные алюндовый микропорошком пластины бездислокационного кремния с удельным сопротивлением $170\text{-}250$ Ом·см. В зависимости от скорости охлаждения образцов после диффузии (быстрой, вместе с печью со средней скоростью 240 град/час, и медленной, с постоянной скоростью 35 град/час) образцы характеризовались значениями $\tau_0 \sim 20$ и 40 мкс, соответственно. Время жизни измерялось методом Лэкса [158]. Термообработки в ХСА, представляющей собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода (ЧХУ) с молярной концентрацией 0.2-2.5 мол.%, проводились при $1000\text{-}1250^{\circ}\text{C}$ в течение 0.5-10 час.

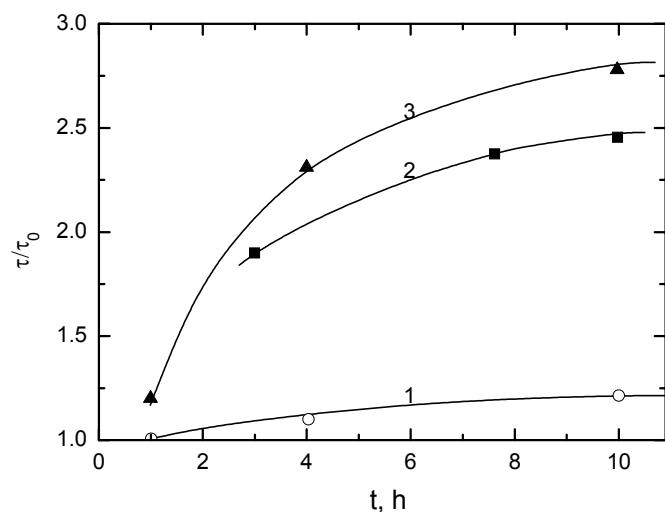


Рис. 3-7. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда от времени термообработки в ХСА:
1 - $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $\tau_0 = 60$ мкс, $C_{\text{ЧХУ}} = 1.5\%$; 2 - $T = 1175^{\circ}\text{C}$, $\tau_0 = 20$ мкс, $C_{\text{ЧХУ}} = 1\%$; 3 - $T = 1250^{\circ}\text{C}$, $\tau_0 = 20$ мкс, $C_{\text{ЧХУ}} = 1.5\%$.

На рис. 3-7 приведены зависимости изменения τ в триодных структурах с разными исходными значениями τ_0 от времени термообработки в ХСА при различных температурах и концентрациях ЧХУ. При увеличении времени термообработки в ХСА τ возрастает, причем при больших временах термообработки рост τ замедляется, то есть система приходит к равновесному состоянию. На рис. 3-8 показаны зависимости изменения τ от концентрации ЧХУ при различных температурах термообработки в течение 4 час. Приведенные зависимости имеют максимумы при различных концентрациях ЧХУ, зависящих от температуры и исходных значений τ_0 . Из приведенных зависимостей видно, что эффективность геттерирования дефектов, контролирующих рекомбинационные процессы, возрастает с увеличением времени и температуры термообработки в ХСА и зависит от концентрации ЧХУ.

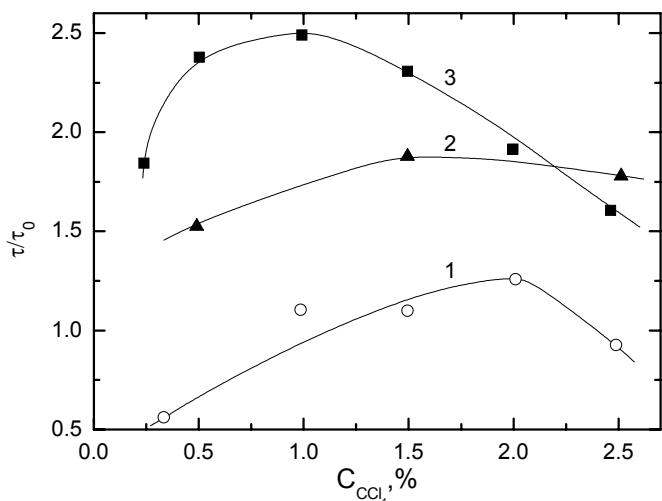


Рис. 3-8. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда от концентрации ЧХУ при термообработке в ХСА в течение 4 часов: 1 - $T = 1250^\circ\text{C}$, $\tau_0 = 60$ мкс; 2 - $T = 1000^\circ\text{C}$, $\tau_0 = 20$ мкс; 3 - $T = 1250^\circ\text{C}$, $\tau_0 = 20$ мкс.

В исследуемых структурах с помощью метода фотоемкости [120] были исследованы центры с глубокими уровнями, образовавшиеся в исследованных структурах. На рис. 3-9 приведены спектры фотоемкости (1,3) и индуцированной фотоемкости (2,4) в образцах перед и после термообработки в ХСА. Времена жизни неосновных носителей заряда в этих структурах равнялись $\tau_0 = 21$ мкс и $\tau_{\text{ЧХУ}} = 46$ мкс соответственно. В образце перед термообработкой в ХСА обнаружены три ЦГУ с концентрациями $(2-9) \times 10^{12}$ см⁻³ и энергиями оптической ионизации E_C - 0.31 эВ, E_C - 0.60 эВ и $E_V + 0.42$ эВ. Первые два уровня являются ЦГУ, которые были нами в главе 2 изучены и обозначались как E1 и E4. Образование этих центров обусловлено пересыщением кремния собственными межузельными атомами в процессе высокотемпературной обработки. Третий уровень является уровнем железа в кремнии

[175]. После термообработки в ХСА концентрация первых двух уровней уменьшается в 2-3 раза, а третий уровень не обнаружен.

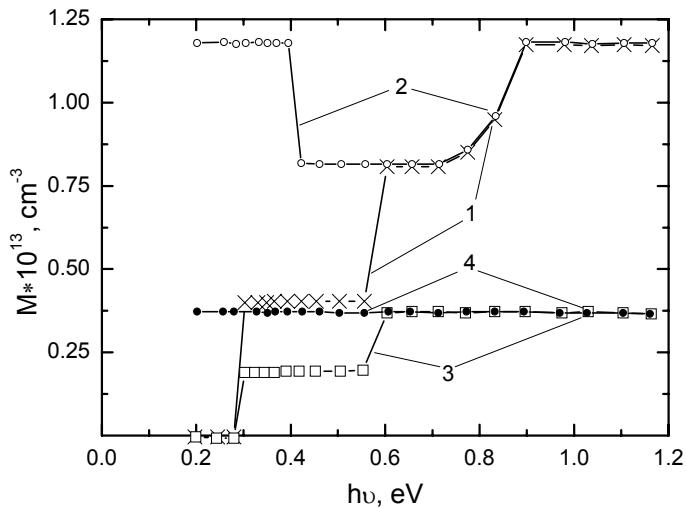


Рис. 3-9. Спектр фотоемкости (1,3) и индуцированной фотоемкости (2,4) в образцах перед (1,2) и после (3,4) термообработки в ХСА.

Для уточнения оптической энергии ионизации уровней E1 и E4 были измерены их спектры фотоионизации и сопоставлены с теорией Луковского [176]. Согласно этой теории, потенциал вблизи ЦГУ аппроксимируется δ -функцией, и спектральная зависимость сечения фотоионизации имеет вид:

$$\chi(hv) = (1/n) \left(E_{\text{эфф}}/E_0 \right)^2 (16\pi/3) (e^2 \hbar / m^* c) (E_{\text{опт}})^{1/2} (hv - E_{\text{опт}})^{3/2} (hv)^{-3}, \quad (3-1)$$

где n - среднее значение показателя преломления вещества, m^* - эффективная масса связанного на центре носителя заряда, c - скорость света, $E_{\text{опт}}$ - энергия оптической ионизации центра, $(E_{\text{эфф}}/E_0)$ коэффициент кристаллического поля, который учитывает изменение диэлектрической проницаемости вблизи дефекта. По существу, в теории Луковского коэффициент кристаллического поля был введен как феноменологический параметр, который определялся из сопоставления теории с экспериментом. Для сравнения теории с экспериментом формулу (3-1) удобно преобразовать к виду:

$$\chi^{2/3} \cdot (hv)^2 \sim (hv - E_{\text{опт}}). \quad (3-2)$$

Экстраполяция функции $\chi^{2/3} \cdot (hv)^2$ к нулю позволяет уточнить энергию оптической ионизации. На рис. 3-10 представлены спектральные зависимости $\chi = f(hv)$ для оптического возбуждения ЦГУ - зона проводимости, пересчитанные в соответствии с формулой (3-2). Из рисунка видно, что экспериментальные значения χ хорошо

согласуются с теорией Луковского, и экстраполяция прямых к нулю дает значения энергии оптической ионизации для переходов уровень - зона проводимости $E_{1\text{опт}} = E_C - 0.30$ эВ, $E_{2\text{опт}} = E_C - 0.55$ эВ. Таким образом, энергии термической и оптической ионизации центров E1 и E4 практически совпадают.

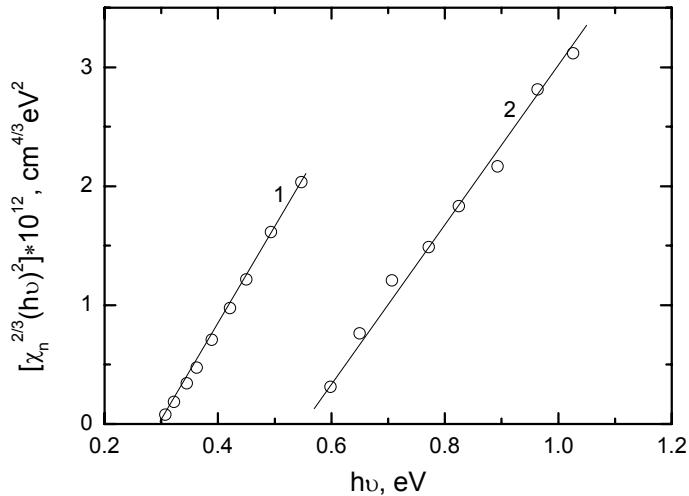


Рис. 3-10. Зависимость $\chi_n^{2/3} (hv)^2 = f(hv)$ для ЦГУ E1(2) и E4(1).

Для исследования возможности геттерирования дефектов, ответственных за возникновение низковольтных микроплазм, использовались структуры с р-п переходами, взятые после различных технологических операций изготовления тиристоров Т173-1250 на НЛК с удельным сопротивлением 170 Ом·см. Термообработка структур в ХСА проводилась при температуре 1250°C в течение 10 час с СчХу = 1%. По методике, предложенной в [28], с помощью тепловизора АГА-780 определяли места локализации «горячих точек» на поверхности фаски и в объеме исследуемых структур. В [28] было показано, что горячие точки принадлежат микроплазмам, т.е. находятся в местах, в которых происходит локализация лавинного пробоя. Предполагалось, что возникновение микроплазм обусловлено образованием локальных дефектов, образующих глубокие донорные состояния в запрещенной зоне кремния. Их образование может быть обусловлено наличием неоднородно распределенных по объему кремниевых пластин ростовых микродефектов, которые захватывают неравновесные СТД и быстродиффундирующие металлические примеси в ходе термических процессов.

В таблице 3-1 приведены полученные результаты. Видно, что во всех исследованных структурах после термообработки в ХСА напряжение пробоя первой микроплазмы $U_{\text{проб}}$ возросло в несколько раз, и изменилось местоположение первой

микроплазмы, т.е. произошло геттерирование дефектов, которые вызвали образование низковольтных микроплазм.

Таблица 3-1.

№	До термообработки		После термообработки	
п/п	U _{проб} , кВ	Положение горячих точек	U _{проб} , кВ	Положение горячих точек
1	1.0	Объем	3.0	Фаска
2	1.2	Объем	3.0	Фаска
3	0.05	Объем	1.2	Объем
4	0.05	Объем	3.2	Объем
5	1.4	Объем	3.3	Объем
6	0.4	Объем	3.0	Объем

Полученные результаты по улучшению электрофизических параметров структур с р-п переходами в процессе их термообработки в ХСА позволяют связать эти эффекты с геттерированием точечных дефектов. Механизм «хлорного» геттерирования заключается в уходе из объема пластин межузельных атомов кремния и примесных атомов к границе раздела кремний - двуокись кремния. При этом собственные межузельные атомы аннигилируют с избыточными вакансиями, образующимися на границе раздела при термообработке кремния в ХСА [170], а примесные атомы образуют электрически неактивные комплексы в слое двуокиси кремния или летучие хлорсодержащие соединения, которые уносятся вместе с потоком газа [177].

С помощью этого механизма можно объяснить наличие максимумов на зависимостях τ от концентрации ЧХУ. Увеличение концентрации хлорсодержащего компонента в газовой смеси сопровождается ростом концентрации избыточных вакансий, которые снижают концентрацию рекомбинационных центров, сформированных преимущественно из собственных межузельных атомов. Дальнейшее увеличение концентрации хлорсодержащего компонента уменьшает τ за счет образования новых рекомбинационных центров, сформированных преимущественно из вакансий. В поддержку рассмотренного механизма хлорного геттерирования дефектов свидетельствуют также приведенные в главах 1 и 2 данные по улучшению дефектной структуры при термообработке в ХСА пластин кремния, содержащих микродефекты межузельного типа со свирлевым распределением, по увеличению τ в приповерхностных областях слитков НЛК по сравнению с объемом и по влиянию СТД на диффузию алюминия в кремнии.

3.3. Развитие методов управления поведением дефектов при термообработке в технологии структур СВП.

3.3.1. Применение термообработки в ХСА при изготовлении структур СВП.

Основным элементом силового высоковольтного прибора является пластина кремния n-типа проводимости с одним или несколькими p-n переходами, изготовленными при помощи процессов диффузии и окисления. В отечественной серийной технологии на момент начала наших работ эти процессы проводились на воздухе. Изготовление структуры СВП включает несколько высокотемпературных операций:

- 1) диффузия акцепторных (B и Al) примесей для создания слоев p-типа;
- 2) высокотемпературное окисление;
- 3) диффузия донорной (P) примеси для создания слоев n-типа;
- 4) повторное высокотемпературное окисление (используется для разгонки P);
- 5) операция для регулирования времени жизни неосновных носителей заряда в n-базе СВП.

Первые четыре операции проводятся при высоких температурах (1000-1250°C) в течение 1-5 часов. В отечественной серийной технологии на момент начала наших работ эти процессы проводились на воздухе. Высокотемпературное окисление осуществляется в комбинированном режиме путем чередования окисления в сухом и влажном кислороде. Операция регулирования времени жизни неосновных носителей заряда в n-базе заключалась в проведении диффузии золота для его снижения или длительном 800°C отжиге для его восстановления.

Недостатки вышеописанной технологии заключаются в невысоком проценте выхода годных приборов с необходимыми значениями прямого падения напряжения $U_{\text{пр}}$ (нежелательное увеличение значений которого, в первую очередь, определяется пониженными значениями времени жизни) и пробивного напряжения $U_{\text{проб}}$ (пониженные значения которого, в первую очередь, вызываются повышенными значениями обратного тока через p-n переходы и появлением низковольтных микроплазм). Образование во время высокотемпературных процессов диффузии и окисления центров, ответственных за процессы рекомбинации-генерации носителей заряда и локального лавинного пробоя, вызвано проникновением в структуры с p-n переходами неконтролируемых быстродиффундирующих примесей (Au, Cu, Fe, S и др.) и формированием избыточных СТД. Процесс легирования структур золотом для снижения времени жизни неосновных носителей заряда (τ) имеет несколько недостатков: (1) регулирование происходит эффективно, когда требуются $\tau \leq 1$ мкс, при

получении $\tau > 1$ мкс возникают трудности с воспроизводимостью результатов; (2) золото вводит глубокий уровень, расположенный около середины запрещенной зоны кремния, который не только уменьшает значения τ , но и увеличивает обратный ток; (3) наличие в технологическом процессе операции, требующей дополнительного оборудования и помещения. Низкотемпературный отжиг для восстановления значений τ проводится в тех же диффузионных печах, где осуществляется изготовление p-n переходов, но значительно удлиняет процесс изготовления приборов.

Для изготовления структур силовых высоковольтных приборов нами были разработаны процессы диффузии акцепторных примесей и окисления в XCA, которые были защищены авторскими свидетельствами [178, 179] и нашли применение в лабораторных и промышленных условиях. Эффективность применения термообработок в XCA для снижения концентрации или даже подавления центров, ответственных за пониженные значения τ и возникновение низковольтных микроплазм, были продемонстрированы в разделе 3.2. В следующих разделах будет продемонстрирована эффективность термообработок в XCA для снижения концентрации центров, ответственных за повышенные значения обратного тока через p-n переходы.

Остановимся еще на одной возможности, которая появляется при использовании разработанных нами процессов - возможности управления τ в процессе термообработки в XCA, и, в частности, регулирования τ на последней высокотемпературной операции при проведении повторного высокотемпературного окисления путем изменения концентрации хлорсодержащего компонента в газовой среде. В данных процессах снижаются возможности проникновения неконтролируемых быстродиффундирующих примесей внутрь структуры из окружающей атмосферы и можно управлять процессами пересыщения кремния СТД. Подчеркнем, что в отличие от приборов микроэлектроники, где с помощью XCA достигалось улучшение параметров приборов в области около границы раздела Si - SiO₂, в нашем случае речь идет о предотвращении образования дефектов различного типа в районе p-n переходов на глубине ~ 100 мкм.

В условиях промышленного производства был разработан способ регулирования времени жизни неосновных носителей заряда в n-базе тиристорных структур на операции разгонки фосфора путем изменения параметров процесса термообработки в XCA (концентрации четыреххлористого углерода, температуры и времени термообработки). Проиллюстрируем способ на примере изготовления тиристора T-630 (требуемое $\tau = 37$ мкс). Были изготовлены пять партий p⁺-n-p-n⁺ структур, в которых время жизни носителей после загонки фосфора составляло 60, 20, 32, 10 и 10 мкс. Для каждой из этих партий были определены градуировочные зависимости τ от

концентрации ЧХУ для отжига при 1250°C в течение 4 час., которые могут быть аппроксимированы выражением вида:

$$\tau = K_1 + K_2 C, \quad (3-3)$$

где τ имеет размерность мкс, коэффициент K_1 - мкс, коэффициент K_2 - мкс/мол.%, концентрация C - имеет размерность мол.%. Градуировочные кривые для структур с различными τ имели вид:

$$\text{для } \tau_0 = 60 \text{ мксек.} \quad \tau = 161 - 43C, \quad (3-4)$$

$$\text{для } \tau_0 = 20 \text{ мксек.} \quad \tau = 22 + 51C, \quad (3-5)$$

$$\text{для } \tau_0 = 32 \text{ мксек.} \quad \tau = 30 + 6C, \quad (3-6)$$

$$\text{для } \tau_0 = 10 \text{ мксек.} \quad \tau = 7 + 10C, \quad (3-7)$$

Для получения требуемых значений τ разгонку фосфора в первой - четвертой партиях проводили в ХСА с концентрацией ЧХУ, определяемой из градуировочных зависимостей (3-4) - (3-7), которая составила, соответственно, 2.9; 0.3; 1.2 и 3 мол.%.

В пятой партии с целью восстановления τ применяли низкотемпературный отжиг при 800°C в течение 40 час. Процент выхода годных приборов по пятой партии составил 10%, а для первой - четвертой партий - соответственно 45, 60, 70 и 15%. Таким образом, как видно из сравнительных данных, использование регулирования τ в ХСА дает возможность повысить выход годных приборов и упростить технологический процесс за счет исключения низкотемпературного отжига.

Таким образом, на основании проведенных исследований разработан технологический процесс изготовления структур СВП с временем жизни неосновных носителей заряда в n-базе 40-150 мкс.

3.3.2. Высоковольтные лавинные диодные структуры большой площади.

Лавинный пробой кремниевых p-n переходов большой площади носит микроплазменный характер [180]. ВАХ в режиме лавинного пробоя (а, следовательно, и перегрузочная способность) определяется в основном свойствами микроплазм: их напряжением пробоя, разбросом между напряжениями включения отдельных МП, площадью, занятой включенными МП. В работе [181] сообщается о диодных структурах с напряжением лавинного пробоя $U_{\text{проб}} = 20-250$ В площадью до 2 см^2 , в которых при плотности тока $j > 10 \text{ A/cm}^2$ наблюдается на большей части p-n перехода лавинный пробой. В работе [6] удалось получить лавинные диоды с $U_{\text{проб}} = 0.5-1.9 \text{ кВ}$ площадью до 1 см^2 . В настоящем разделе представлены наши результаты по разработке высоковольтных лавинных диодных структур большой площади [134, 182, 183].

В целом ряде работ [28, 152, 153, 173] было показано, что в структурах с $U_{\text{проб}} > 1$ кВ возникновение низковольтных МП связано с образованием в области объемного заряда p^+ - n перехода структурных дефектов с расположеннымными в верхней половине запрещенной зоны глубокими донорными уровнями. Концентрация глубоких уровней в канале МП может составлять $(3-14) \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ [28, 152, 153] в структурах с напряжением пробоя $U_{\text{проб}} = 3-6$ кВ, т.е. относительное снижение напряжения пробоя первых микроплазм может составлять 0.1-0.3 $U_{\text{проб}}$ [184]. Поэтому в процессе изготовления диодных структур нами использовались современные технологические методы обработки поверхности полупроводниковых пластин, проведения высокотемпературных процессов и создания контактов, которые позволяли снизить концентрацию глубоких уровней за счет предотвращения проникновения внутрь пластины быстroredифундирующих примесных атомов и снижения степени пересыщения кремния вакансиями и междуузельными атомами.

Исследуемые p^+ - n - n^+ структуры изготавливались с помощью диффузии акцепторных (бора и алюминия) и донорной (фосфора) примесей [6, 173] в нейтроннолегированный кремний с удельным сопротивлением 140-300 Ом·см (его разброс составлял 3-5%). Глубина залегания p^+ - n и n - n^+ переходов составляла 90-100 и 20-40 мкм, поверхностные концентрации бора и фосфора $\sim 10^{20} \text{ см}^{-2}$, алюминия $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$, время жизни дырок в n -базе диодных структур толщиной 520-620 мкм и площадью 12-23 см^2 составляло $\tau = 100-400$ мкс. Концентрация глубоких уровней в каналах МП лежала в диапазоне $(1-4) \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 3-11 представлены зависимости объемного компонента плотности обратного тока от напряжения (а) и обратной температуры (б). Диоды характеризуются существенно уменьшенным обратным током: при напряжении порядка 100 В объемный компонент обратного тока при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-9} \text{ А/см}^2$, а при температуре $> 60^\circ\text{C}$ он уже не зависит от приложенного напряжения и определяется генерацией-рекомбинацией носителей заряда в электронейтральной области n -базы, т.е. представляет собой диффузионный ток Шокли с энергией активации, равной ширине запрещенной зоны кремния [160]. Экспериментальные значения диффузионного тока хорошо совпадают с расчетными, если при расчете использовать τ , определенные методом Лэкса. Ранее [125] появление диффузионного тока наблюдалось в низковольтных 10-15 В кремниевых структурах малой площади ($1-10 \text{ мм}^2$), объем области пространственного заряда которых был на четыре порядка меньше, чем у изготовленных нами структур.

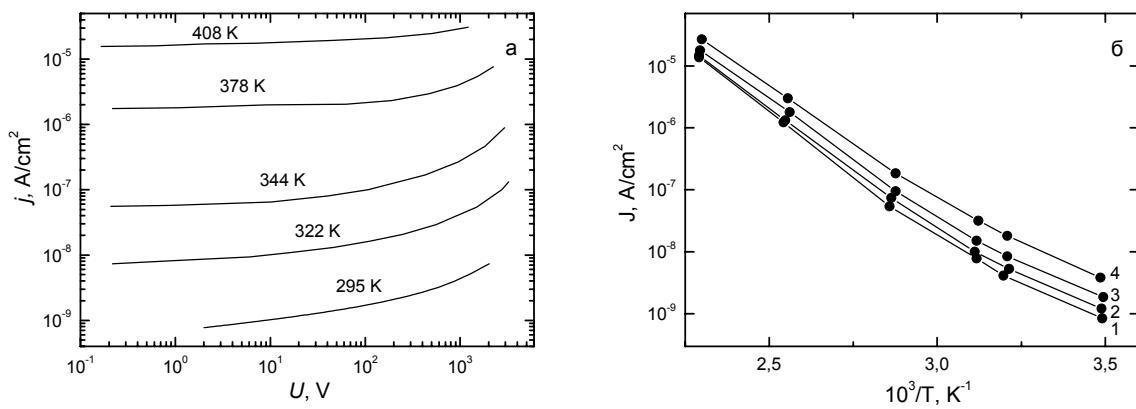


Рис. 3-11. Зависимости объемного компонента плотности обратного тока от напряжения (а) и от обратной температуры при разных обратных напряжениях U , В: 1 - 1, 2 - 10, 3 - 100, 4 - 1000 (б).

На рис. 3-12 приведены ВАХ диодов площадью 23 см^2 . В области обратных токов более 20 A в структурах с экстраполированным напряжением пробоя $3\text{-}6 \text{ кВ}$ ВАХ линейны. На участке ВАХ, расположенном перед участком лавинного пробоя, обратный ток был не более 10 мкA при 300K .

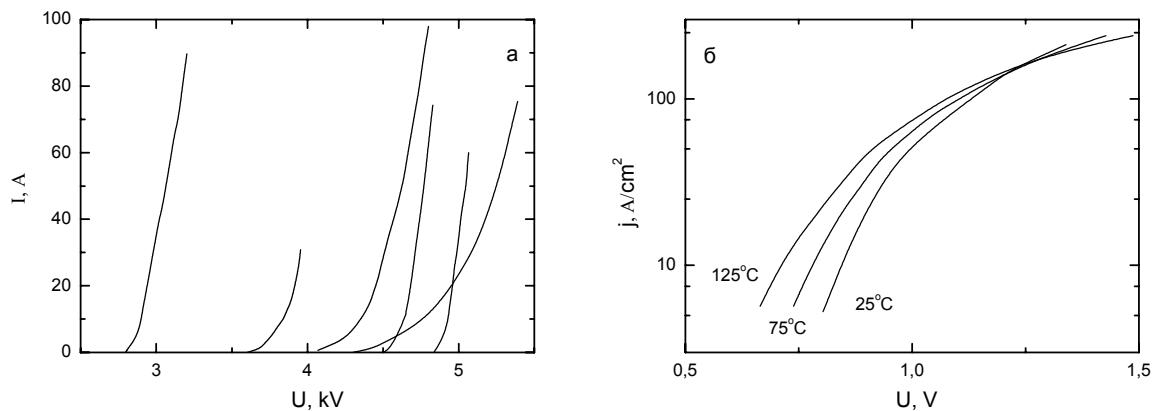


Рис. 3-12. Вольтамперные характеристики диодов. а - обратные, измеренные при комнатной температуре на прямоугольных импульсах длительностью 5 мкс ; б - прямые, измеренные при разных температурах.

На рис. 3-13 представлены зависимости дифференциального сопротивления диодных структур R_d от плотности обратного тока и пробивного напряжения. При плотностях обратного тока $\sim 1 \text{ A/cm}^2$ наблюдается насыщение значений R_d . Следуя работе [181], можно рассчитать часть площади $p-n$ перехода, где наблюдается лавинное умножение носителей заряда по формуле:

$$\delta = R_{\text{посл}} S_{\text{МП}} / R_d S, \quad (3-8)$$

где $R_{\text{посл}}$ - последовательное сопротивление МП, $S_{\text{МП}}$ и S - площади МП и диодной структуры. Последовательное сопротивление МП измерялось из дифференциальной ВАХ и составляло $R_{\text{посл}} = (3\text{-}6) \cdot 10^5 \text{ Ом}$. Значения диаметра МП брались из [180]. Оценки показывают, что δ близок к единице, т.е. при плотностях обратного тока $\sim 1 \text{ A/cm}^2$ лавинное умножение происходит на большей части площади перехода. На рис. 3-

13,б приведены зависимости дифференциального сопротивления от обратного напряжения, пересчитанные для площади 1cm^2 ($R_{\text{д}}^*$). Для сравнения приведены данные работ [6, 181]. Поскольку в нашем случае дифференциальное сопротивление также квадратично зависит от пробивного напряжения, то подтверждается вывод работы [181], что именно термическая составляющая вносит наибольший вклад в последовательное сопротивление МП.

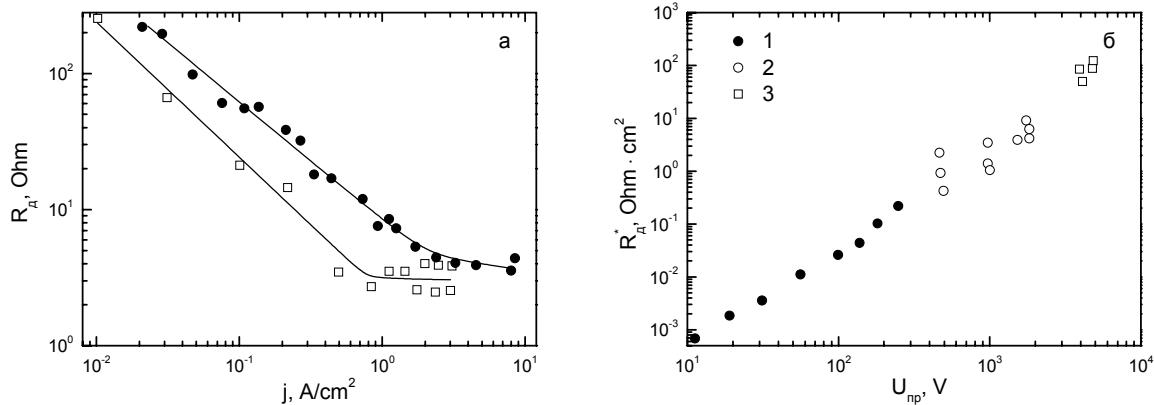


Рис. 3-13. Зависимости дифференциального сопротивления от плотности обратного тока (а) и пробивного напряжения (б). $R_{\text{д}}^* = R_{\text{д}} S$. 1 - данные [181], 2 - [6], 3 - наши [182].

На рис. 3-12,б приведены типичные прямые ветви ВАХ диодных структур при различных температурах. Эти зависимости хорошо описываются известными формулами [185] при плотности тока насыщения $j_s = 10^{-12} \text{ A}/\text{cm}^2$, температурной зависимости $\tau \sim T^2$, а $j_s/p_i^2 = \text{const}(T)$ (p_i - собственная концентрация носителей заряда) [186]. Отметим, что высокие значения времени жизни дырок в базе (отношение эффективной ширины базы к диффузионной длине неосновных носителей заряда составляет 0.5-1) обеспечивает относительно малые прямые падения напряжения (1.25-1.4) в при токе 4000 А. Увеличение прямых падений при $j \geq 10 \text{ A}/\text{cm}^2$ связано с уменьшением коэффициентов инжекции, а при $j \geq 100 \text{ A}/\text{cm}^2$ существенное влияние начинает оказывать электронно-дырочное рассеяние.

Проведенные исследования показали, что современные технологические методы позволяют изготавливать лавинные диоды на напряжение пробоя 3-6 кВ и рабочий ток 1250 А. При этом для структур с площадью выпрямительного элемента 23 cm^2 уже при плотности обратного тока $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ наблюдается лавинное умножение носителей заряда по всей площади, т.е. значения плотности обратного тока, при которой достигается однородный пробой, снижено на порядок, при этом напряжение пробоя и площадь диода увеличены более, чем на порядок.

3.3.3. Высоковольтные тиристорные структуры.

Разработка высоковольтных диодных и тиристорных структур с напряжением пробоя выше 4 кВ была сопряжена с целым рядом трудностей. Во-первых, при использовании технологии, основанной на процессах диффузии и окисления на воздухе, происходит снижение удельного сопротивления кремния в n-базе приборов до 50 %, по сравнению со значениями в исходном материале [6]. Этот эффект обусловлен образованием центров с глубокими уровнями E1 и E4 (свойства и природа которых были подробно рассмотрены в разделе 2.3), концентрация которых становится соизмеримой с концентрацией легирующей примеси фосфора в исходном материале [152]. Во-вторых, для предотвращения снижения значений времени жизни неосновных носителей заряда в n-базе в процессе изготовления структур СВП используется геттерирование солями кобальта [6]. Однако, оказалось, что с введением примеси кобальта образуются локальные центры, вызывающие увеличение обратного тока через p-n переход [159]. Использование разработанных нами процессов диффузии и окисления в ХСА позволяет избежать вышеуказанные проблемы, поскольку существенно снижается концентрация центров, ответственных за генерацию-рекомбинацию носителей заряда и появление низковольтных микроплазм [76]. Это открывает новые возможности для разработки силовых высоковольтных структур.

Кратко рассмотрим состояние вопроса по разработке высоковольтных структур. Первое сообщение об изготовлении кремниевых структур с p-n переходом на напряжение 9 кВ появилось в 1966 г. [187]. Информация о времени жизни неосновных носителей заряда в n-базе, термостабильности удельного сопротивления кремния и воспроизводимости результатов отсутствовала. В 1975 г. были изготовлены диодные структуры на напряжение 15 кВ [188]. Проблемы, связанные со снижением значений удельного сопротивления кремния (до 50%) и времени жизни носителей заряда решены не были, а попытки использования "кобальтового" геттерирования приводили к существенному росту токов утечки. В 1984 г. была опубликована работа [189] по созданию диодов на напряжение 13.9-14.6 кВ. Хотя в данной работе были получены высокие значения напряжения пробоя, они все же не соответствовали исходному значению удельного сопротивления кремния, а информации о значениях времени жизни не было.

В 1970 г. опубликованы материалы о тиристоре на 10 кВ [190]. Высоковольтный p-n переход создавался диффузией галлия в ампуле, а нежелательные центры геттерировались на операции диффузии фосфора. Авторы отмечали возникающие проблемы с образованием центров, увеличивающих обратные токи, которые не всегда

удавалось устраниТЬ. В 1983 г. появилось сообщение об управляемом током тиристоре на напряжение 8 кВ и ток 1200 А [191]. Информация о технологии изготовления тиристорных структур, а также поведении удельного сопротивления и времени жизни отсутствовала. Авторы лишь упоминали, что перед операцией диффузии золота для регулирования времени жизни проводился процесс геттерирования структурных дефектов.

Приведенные литературные данные свидетельствуют, что в отечественной технологии не была разработана технология тиристорных структур с высокими напряжениями пробоя и времени жизни неосновных носителей заряда. В зарубежных публикациях описание технологии отсутствовало. Использование процессов диффузии и окисления в ХСА позволило нам изготовить высоковольтные диодные структуры с напряжением пробоя 12 кВ, временем жизни ~ 250 мкс и рабочей площадью 12 см^2 [192]. Поэтому нами были проведены работы по разработке и исследованию тиристорных структур на напряжения 10-12 кВ. Результаты этих исследований были опубликованы в [193, 194] и представлены в настоящем разделе диссертации.

Исследуемые $p^+-n-p-n^+$ структуры изготавливались с помощью диффузии акцепторных примесей (B и Al) и высокотемпературного окисления в ХСА, а загонка фосфора проводилась из PCl_3 [6, 76]. Использовались пластины кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки с удельным сопротивлением $\sim 600 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, диаметром 42 мм и толщиной 2100 мкм. Глубина залегания p^+-n и $p-n^+$ переходов составляла 120-130 и 25-30 мкм, поверхностные концентрации бора и фосфора $\sim 10^{20} \text{ см}^{-2}$, алюминия $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Для предотвращения поверхностного пробоя изготавливались прямая и обратная фаски с углами 3 и 40° .

Были проведены измерения обратной и прямой (в закрытом состоянии) ветвей ВАХ тиристорных структур в импульсном режиме (длительность импульсов прямоугольной формы составляла 6 мс). Напряжение пробоя лежало в диапазоне 8-10 кВ, напряжение переключения 6-8.3 кВ. С ростом температуры значения обоих напряжений возрастают (см. рис. 3-14), что говорит о лавинном механизме пробоя. Меньшие значения напряжения переключения по сравнению с напряжением пробоя связаны с конфигурацией прямой фаски: она эффективно предотвращает поверхностный пробой до напряжений [195] 6-8 кВ. Для того, чтобы убедиться, что в получаемых структурах оба высоковольтных перехода способны блокировать одинаковые напряжения, в нескольких $p^+-n-p-n^+$ структурах сошлифовывался n^+ -слой, и с этой стороны осуществлялось сплавление с вольфрамовым термокомпенсатором и

изготовление обратной фаски. Было установлено, что напряжение пробоя бывшего коллекторного перехода лежит в диапазоне 8.2-9.8 кВ.

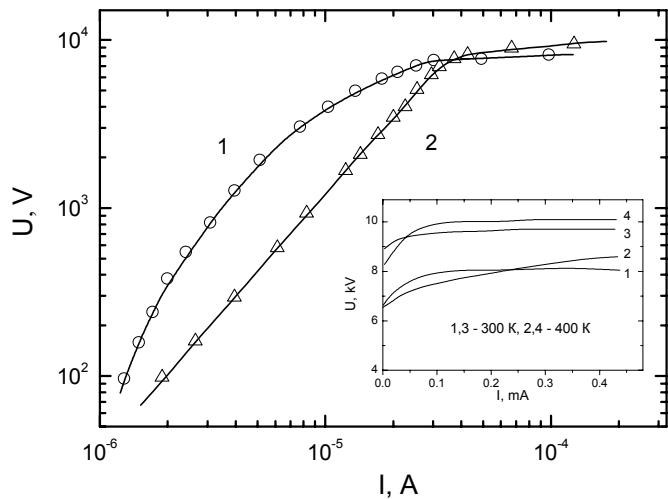


Рис. 3-14. ВАХ тиристорной структуры в непроводящем состоянии при 300К: 1 – прямое смещение, 2 – обратное смещение. На вставке – ВАХ тиристорной структуры: 1,2 – прямое смещение, 3,4 – обратное смещение; 1,3 – 300К , 2,4 – 400К.

Прямая ВАХ тиристорных структур в открытом состоянии измерялась в импульсном режиме (длительность импульса синусоидальной формы составляла 10 мс). Типичные зависимости приведены на рис. 3-15. В исследованном диапазоне плотностей прямого тока ВАХ хорошо описывается следующей формулой, учитывающей уменьшение коэффициентов инжекции эмиттерных переходов [196]:

$$\Delta U_{np} = (2kT/q)\ln(j/j_i) + (\delta kT/q)\exp(W_n/2L) + A_2\delta\exp(W_n/2L) + jW_n/A_1 \quad (3-9)$$

где

$$\delta = [b^{1/2} \pi / 2(b+1)] \{ [1 + (1 + \lambda j_{ns})^{1/2}] [1 + (1 + \lambda j_{ps}j/b)^{1/2}] \}^{1/2}, \quad (3-10)$$

$$j_i = [b^{1/2} q n_i D_p / L] \{ [1 + (1 + \lambda j_{ns})^{1/2}] [1 + (1 + \lambda j_{ps}j/b)^{1/2}] \}^{1/2}, \quad (3-11)$$

$$\lambda = 2 / q^2 D_p (n_i)^2, \quad (3-12)$$

$A_1 = 94 \text{ A/(B}\cdot\text{см)}$, $A_2 = 0.02 \text{ В}$, n_i - собственная концентрация носителей заряда, j_{ns} и j_{ps} - плотности тока насыщения эмиттерных переходов, b - отношение подвижностей электронов и дырок, D_p - коэффициент диффузии дырок, W_n - эффективная толщина базы, τ - линейное время жизни неосновных носителей заряда, j - плотность прямого тока, k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура, q - заряд электрона. В нашем случае $j_{ns} = j_{ps} = (7-9) \times 10^{-13} \text{ A/cm}^2$, $D_p \sim T^{-1.5}$, $j_{ns} / (n_i)^2 \sim T^{1.5}$, $\tau \sim T^2$. В диапазоне $j = (30-150) \text{ A/cm}^2$ выполняется соотношение $j \sim U^\gamma$, где $\gamma \approx 2$, т.е. ВАХ исследуемых тиристорных структур определяется уменьшением коэффициентов инжекции эмиттерных переходов. При плотности тока 100 A/cm^2 экспериментальные значения

прямого падения напряжения составляют 5.6-8.3 В для тиристорных структур с $\tau = 30$ -40 мкс и соответствуют расчетным значениям.

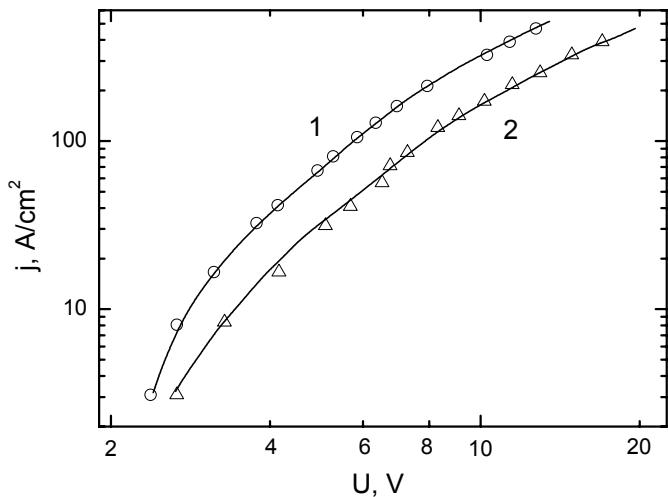


Рис . 3-15. ВАХ тиристорной структуры в открытом состоянии при T, K : 1 - 300, 2 - 400.

С целью определения механизмов, ответственных за формирование обратной ветви ВАХ при напряжениях, когда не сказываются нелинейные эффекты сильного поля, на различных стадиях изготовления тиристорных структур исследовались обратные ветви ВАХ в широком интервале напряжений 0.1-10000 В и температур 100-400 К. Измерения проводились как на постоянном токе, так и на импульсах длительностью 5-10 мс, что позволило предотвратить саморазогрев образцов. Для разделения объемной и поверхностной составляющих тока использовалась методика охранного кольца [159]. Диаметр центрального электрода составлял 15-20 мм, ширина кольца, разделяющего центральный и периферийный электроды, 3 мм. Электрические схемы и сопротивление разделительной канавки давали возможность разделить обратные токи с точностью до $2 \cdot 10^{-9}$ А на постоянном токе и примерно 1 мкА на импульсах.

В литературе приводятся данные по изучению природы обратных токов до напряжений 3 кВ [159]. При этом для кремниевых структур установлено, что обратные токи в соответствии с теорией Са-Нойса-Шокли [132] определяются процессом генерации-рекомбинации носителей заряда через глубокий уровень, образующийся в запрещенной зоне полупроводника. Отметим, что обычно для доказательства соответствия теории Са-Нойса-Шокли проверяют выполнение двух условий: обратный ток растет с напряжением как ширина области объемного заряда (т.е. произведение тока на емкость не зависит от напряжения), и энергия активации тока (E_a) не зависит от температуры и лежит в диапазоне $E_g/2-E_g$ (E_g - ширина запрещенной зоны полупроводника: наиболее часто $E_a \sim E_g/2$). Все работы, в которых наблюдалось

количественное несоответствие обратного тока теории, можно разбить на три группы: в них избыточный ток возникает из-за вклада поверхностной составляющей тока [132], наличия в ООЗ неоднородно распределенных структурных дефектов [159], полевой зависимости скорости эмиссии носителей заряда с глубоких уровней [197].

Обратные токи р-п-структур описываются зависимостями $I \sim V^\gamma$ (кривые 1 и 2 на рис. 3-16,а) и состоят из двух участков. В области меньших смещений $\gamma_1 = 0.33$ (при $T \leq 350$ К), а при больших смещениях для прямой фаски $\gamma_{2\text{пр.}} = 0.5$, для обратной - $\gamma_{2\text{обр.}} = 0.7$. Замена в одной и той же структуре обратной фаски прямой приводит к изменению значения γ от 0.7 до 0.5. При этом в случае прямой фаски второй участок начинается в области больших значений напряжения, чем при обратной фаске. Температурные зависимости обратного тока при фиксированных значениях напряжения приведены на рис. 3-16,б. В них можно выделить также два участка, которые хорошо аппроксимируются зависимостями $I \sim \exp(-E_a/kT)$, которые отличаются значениями энергии активации E_a . На первом участке, охватывающем большую часть области напряжений и температур, она составляет $E_{a1} = 0.6$ эВ. На втором участке (в области низких значений напряжений и повышенных температур,) значение энергии активации возрастает и по мере роста температуры стремится к значению $E_{a2} = 1.1$ эВ. Появление второго участка для различных образцов при одном и том же значении напряжения может происходить при различных значениях температуры.

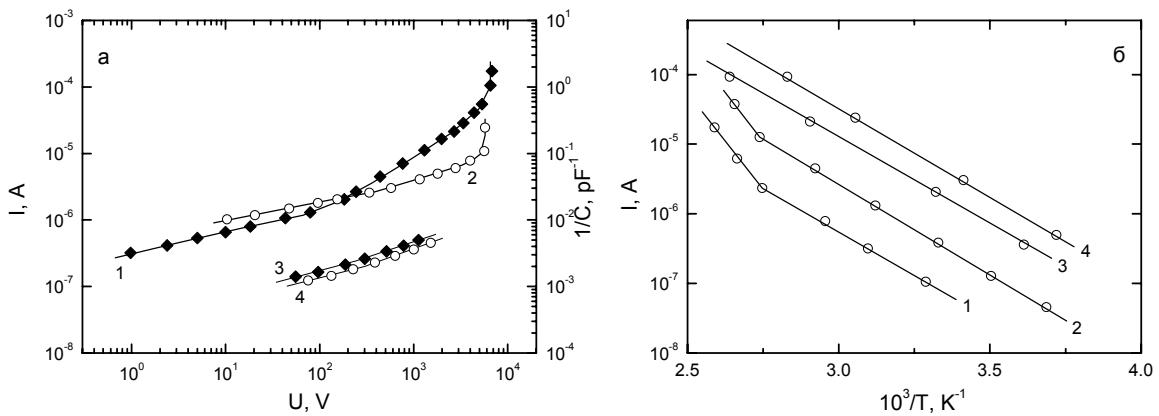


Рис. 3-16. Обратные ветви ВАХ высоковольтных кремниевых р-п переходов с обратной - 1 и прямой - 2 фасками; 3 и 4 - ВФХ этих же переходов (а). Температурные зависимости обратных токов при фиксированных напряжениях U, V : 1 - 0.1; 2 - 5; 3, 4 - 300; 1-3 - прямая, 4 - обратная фаски (б).

Измерение вольт-фарадных характеристик (ВФХ) этих же структур показало, что как и ВАХ, они описываются зависимостями $C^{-1} \sim V^\gamma$ и состоят из двух аналогичных участков независимо от вида фаски (кривые 3 и 4 на рис. 3-16,а): $\gamma_1 \approx 0.33$ и $\gamma_2 \approx 0.5$. Эти значения определяются профилем легирующих примесей и свидетельствуют о том, что при малых обратных напряжениях диффузационный переход

ведет себя как плавный р-п переход, а при больших - как резкий. С помощью методов изотермической релаксации емкости и термостимулированной емкости было установлено, что в исследованных структурах образуются только два глубоких уровня в верхней половине запрещенной зоны E1 и E4, подробно описанные нами в главе 2, с концентрацией $(0.5-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Концентрационный профиль у них отсутствовал.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что обратные токи в сверхвысоковольтных кремниевых структурах являются токами Са-Нойса-Шокли, возникающими в процессе генерации носителей заряда через глубокий уровень E1, расположенный близко к середине запрещенной зоны кремния: $E_{a1} \approx E_g - E1$. Так как в высоковольтных (и тем более сверхвысоковольтных) структурах ООЗ в случае прямой фаски в приповерхностной области располагается в основном в диффузионной р-области, а в случае обратной фаски - в n-базе, то зависимости от напряжения емкости и объема ООЗ могут отличаться. Поэтому, по-видимому, в случае прямой фаски, когда они совпадают, выполняется соотношение $I_C = \text{const}(V)$, а для обратной - нет. В области относительно малых напряжений и повышенных температур генерационный ток сменяется диффузионным током Шокли с энергией активации порядка E_g . Появление этого тока свидетельствует о высоком уровне технологии, а ранее он наблюдался только в низковольтных кремниевых приборах с очень узкой ООЗ [198].

Для проверки высказанных утверждений использовалась методика охранного кольца для разделения объемной и поверхностной составляющих тока. Вольтовые и температурные зависимости объемной составляющей обратного тока для структур с прямой и обратной фасками вели себя аналогично полному току в структурах с прямой фаской. В качестве примера на рис. 3-17 приведены эти зависимости для структур с обратной фаской. По формулам:

$$I_{\text{ген}} = q e_p M W S, \quad (3-13)$$

$$I_{\text{диф}} = q (D_p / \tau_p)^{1/2} (n_i^2 / N_D) S, \quad (3-14)$$

где q - заряд электрона, $e_p = V_p \sigma_p N_V \exp[-(E_g - E1)/kT]$ - скорость эмиссии дырок с уровня E1; V_p и σ_p - тепловая скорость и сечение захвата дырки на этот уровень; N_V - приведенная плотность состояний в валентной зоне; M - концентрация глубокого уровня; W - ширина ООЗ; S - площадь; D_p, τ_p - коэффициент диффузии и время жизни дырок; n_i - собственная концентрация носителей заряда в кремни; N_d - концентрация носителей в n-базе, были вычислены и приведены на рис. 3-17 вольтовые и температурные зависимости генерационного и диффузионного компонентов объемной составляющей обратного тока. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных значений. Отметим, что при повышении температуры показатель степени на

первом участке ВАХ уменьшается, граница участка смещается в область больших значений тока, что связано с увеличением вклада диффузационного компонента тока.

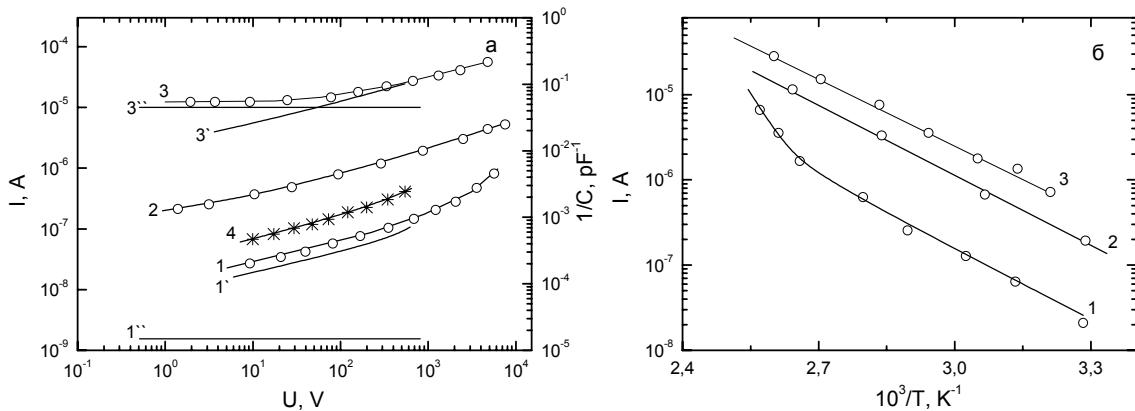


Рис. 3-17. (а) ВАХ объемного компонента обратного тока р-п перехода с обратной фаской при T , К: 1 - 300, 2 - 330, 3 - 380; 4 - ВФХ при 300 К. Расчетные зависимости генерационно-рекомбинационной ($1'$ и $3'$) и диффузационной ($1''$ и $3''$) составляющих обратного тока при T , К: 1' и $1''$ - 300, 3' и $3''$ - 380. (а) Температурные зависимости объемного компонента обратного тока при фиксированных напряжениях U , В: 1 - 2, 2 - 300, 3 - 500 (б).

Таким образом в сверхвысоковольтных кремниевых р-п структурах обратный ток контролируется процессом генерации носителей заряда в ООЗ через глубокий уровень E_1 , образовавшийся в результате пересыщения кремния собственными междоузельными атомами. При повышенных температурах и относительно небольших напряжениях наблюдается диффузионный компонент обратного тока. Соотношение генерационно-рекомбинационного тока Са-Нойса-Шокли и диффузионного тока Шокли в исследованных структурах определяется концентрацией глубокого уровня E_1 .

3.3.4. Применение термообработки в ХСА в серийной технологии изготовления структур СВП.

Поскольку на момент апробации разработанных нами процессов диффузии и окисления в серийной технологии изготавливались приборы с пробивным напряжением, не превышавшим 4 кВ, имеющие $\tau \leq 50$ мкс на кремни с $\rho \leq 260$ Ом·см., то разработанные в лабораторных условиях процессы обладали достаточно большим “запасом надежности” при их использовании в производстве. В настоящем разделе приведены результаты апробации разработанных нами процессов в условиях опытно-промышленного производства СВП, которые опубликованы в работах [199, 200]. В зависимости от типа изготавливаемого прибора в технологических процессах используются различные источники акцепторных примесей: спиртовые растворы или пленки легированного окисла на основе тетраэтоксисилана. Поэтому были разработаны

технологические процессы диффузии акцепторных примесей в ХСА применительно к конкретным типам изготавливаемых приборов.

Рассмотрим две различные схемы изготовления мощных высоковольтных тиристоров с точки зрения регулирования τ . По первой схеме регулирование τ осуществляется на каждой высокотемпературной операции. Согласно второй схеме на всех высокотемпературных операциях стремятся получить максимальное τ , а регулирование τ проводят уже на готовой структуре.

Первая схема может быть реализована как с применением ХСА, так и с помощью других технологических методов. Сравним эффективность трех различных технологических вариантов изготовления тиристора Т173-1250, осуществляемых в условиях опытно-серийного производства согласно первой схеме.

1 - диффузия акцепторных примесей из легированного окисла (на основе тетраэтоксисилана) на воздухе - окисление в комбинированном режиме (сухой - влажный - сухой кислород) - одностадийная диффузия фосфора из легированного окисла (с одновременной диффузией бора из легированного окисла со стороны р - эмиттера).

2 - диффузия на воздухе акцепторных примесей из спиртовых источников и добавкой кобальта - окисление в комбинированном режиме - двухстадийная диффузия фосфора (загонка из треххлористого фосфора, разгонка с одновременным подлегированием бором р-эмиттера и шунтов р-базы, выходящих на поверхность n+-эмиттера, из раствора борной кислоты с добавкой солей кобальта).

3 - диффузия акцепторных примесей из легированного окисла с применением ХСА на этапе нагрева - окисление в комбинированном режиме с заменой первого этапа окисления в сухом кислороде на окисление в ХСА - двухстадийная диффузия фосфора как во втором варианте, но с использованием ХСА на стадии нагрева при разгонке.

На рис. 3-18 приведено изменение времени жизни неосновных носителей заряда в n-базе структур с p-n переходами на различных стадиях их изготовления. Из приведенных данных следует, что вариант 2 характеризуется достаточно большим разбросом τ , вариант 1 обладает большей воспроизводимостью, но распределение τ несколько смещено в сторону меньших значений, а вариант 3 с применением ХСА позволяет получить оптимальные значения τ .

Исследование этих структур также показало, что после изготовления фаски с помощью струйного травления процент выхода годных приборов от поступивших на эту операцию по пробивному напряжению составил в случае диффузии на воздухе из легированных окислов 75-80 %, для способа с применением кобальта 60-65, а для

варианта с использованием ХСА 90-95 %. По-видимому, кобальт способствует не только геттерированию нежелательных примесей, но и может создавать микроскопические комплексы, приводящие к увеличению обратного тока или возникновению низковольтных микроплазм.

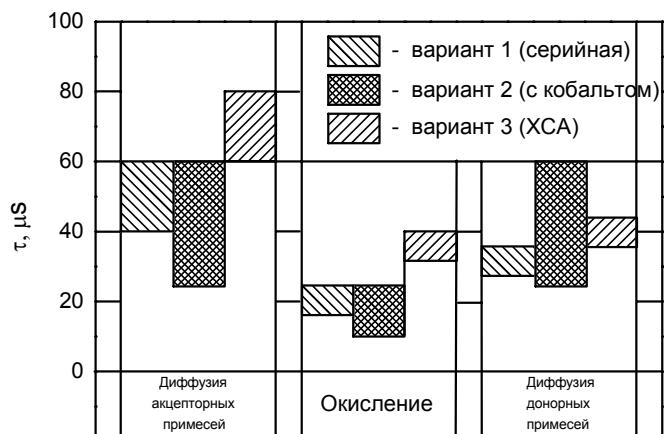


Рис. 3-18. Изменение времени жизни неосновных носителей заряда в n-базе на различных стадиях изготовления тиристорных структур

Использование ХСА в диффузионных процессах также позволяет исключить операции низкотемпературного отжига или применение медленных скоростей охлаждения, которые значительно удлиняют технологические процессы и обязательны при изготовлении силовых приборов в соответствии с рассмотренными вариантами 1 и 2.

Вторая технологическая схема может быть реализована с применением ХСА на каждой высокотемпературной операции. Эта схема также использовалась для изготовления тиристоров Т173-1250 в условиях опытно-промышленного производства на заводе “Электровыпрямитель” г. Саранска. Анализ гистограмм распределения τ , полученных на 60 партиях тиристорных структур, показал, что на последней высокотемпературной операции $\tau \sim (100-200)$ мкс имеют более 50 % изготовленных тиристорных структур. При этом структуры обладают низкими токами утечки и жесткой ВАХ.

Благодаря внедрению ХСА в серийную технологию изготовления СВП, удалось начать рентабельный выпуск самого мощного отечественного тиристора Т173-1250. Приведем данные эффективности использования термообработки в ХСА в серийном производстве тиристора Т173-1250 в течение 1986 и 1987 гг. Пооперационный контроль τ осуществлялся для 108 партий тиристоров. Средние значения τ составили после диффузии акцепторных примесей, окисления и диффузии фосфора 80-100, 40-80

и 60-140 мкс соответственно. Из 3190 изготовленных тиристорных структур 88.5% характеризуется напряжением переключения в горячем состоянии ≥ 4.4 кВ, 3.6% - 3-4.3 кВ и 7.9 % ≤ 3 кВ.

Технологический процесс, основанный на проведении высокотемпературных обработок в ХСА, позволил не только улучшить процент выхода серийно выпускаемых приборов, но и начать выпуск новых приборов на более высокие параметры. По этой технологии изготавливаются следующие приборы: Т143-630, Т253-1000, Д105-630, Д143-800, Т161-160, Т171-320, Д161-320, Т173-1250, ДЛ153-1250. Накопленный опыт использования ХСА в условиях серийного производства свидетельствует о том, что создана управляемая промышленная технология изготовления СВП в контролируемой атмосфере. Эта технология обладает достаточно большим "запасом надежности", что позволяет создавать серийные диоды и тиристоры на более высокие чем существующие в настоящее время параметры.

Выводы к главе 3.

1. Разработана технология НЛК со значениями времени жизни неосновных носителей заряда на уровне значений, достигаемых в выращенных методом бестигельной зонной плавки кристаллах с тем же номиналом удельного сопротивления.

2. Отжиг силовых высоковольтных структур с р-п переходами в ХСА позволяет геттерировать нежелательные глубокие центры, снижающие значения времени жизни неосновных носителей заряда и вызывающие появление низковольтных микроплазм. Кроме того, использование ХСА позволяет управлять временем жизни ННЗ в п-базе силовых структур путем введения в процесс термообработки рекомбинационных центров, сформированных с участием СТД.

3. В силовых высоковольтных структурах концентрация центра Е1, являющегося основным генерационным центром, снижена до уровня 10^9 см⁻³, и объемный компонент обратного тока при напряжении до 100 В определяется диффузионной составляющей.

4. На основе развитых представлений о роли СТД в формировании электрически активных центров была разработана технология изготовления структур силовых высоковольтных приборов, основанная на том, что все высокотемпературные операции окисления и диффузии донорных и акцепторных легирующих примесей проводятся в ХСА. Это позволило разработать технологию силовых высоковольтных структур с требуемыми значениями пробивного напряжения и времени жизни ННЗ. Ее использование в промышленных условиях позволило изготовить целый ряд диодов и тиристоров, рабочее напряжение которых достигало несколько кВ, а рабочий ток составлял несколько кА.

Часть 2. Инженерия дефектов в технологии светодиодов на основе кремния, имплантированного ионами редкоземельных элементов.

Вторая часть диссертации посвящена развитию инженерии дефектов в технологии светодиодов (СД) на основе Si, имплантированного ионами редкоземельных элементов (РЗЭ): Er, Ho и Dy. Необходимость таких исследований была обусловлена началом работ по развитию оптоэлектроники на основе Si. Для нее уже были созданы волноводы, разветвители, модуляторы и фотоприемники. К моменту начала наших работ наиболее слабым местом являлось отсутствие эффективных источников света, совместимых с современной Si технологией. Монокристаллический Si является непрямозонным материалом, что затрудняет получение эффективной межзонной излучательной рекомбинации. Один из путей создания светоизлучающих структур (СИС) на основе Si заключается во введении в него редкоземельных элементов. Люминесценция возникает за счет внутрицентровых переходов между спин-орбитально расщепленными 4f-состояниями, принадлежащими РЗЭ, находящимся в кристаллическом поле. Поскольку 4f-электроны хорошо экранируются внешними 5s- и 5p-электронами, то длина волны излучения слабо зависит как от материала кристаллической матрицы, в которую введены РЗЭ, так и от температуры. Применительно к Si наибольший интерес представляет примесь эрбия, так как в спектре люминесценции центра, содержащего трехзарядный ион Er^{3+} , наблюдается узкая температурно-независимая линия на длине волны 1.54 мкм, соответствующей минимуму потерь и дисперсии в кварцевых волокнах [201]. Это позволяет создавать СИС на основе Si:Er. К моменту начала наших работ была продемонстрирована фотолюминесценция ионов Er^{3+} при комнатной температуре [202]. Однако пути повышения интенсивности люминесценции ионов эрбия и эффективности ее возбуждения не были изучены. Необходимость в развитии физических основ инженерии дефектов в технологии СИС с люминесценцией ионов Er^{3+} стимулировала наши работы в этом направлении. Результаты наших исследований изложены в главе 4. В ходе исследований для проверки полученных результатов возникла необходимость в легировании кремния другими редкоземельными элементами. В пятой главе представлены результаты наших исследований по созданию первых СИС и структур СД с люминесценцией ионов редкоземельного элемента гольмия (Ho^{3+}). Также в ходе исследований люминесценции СИС, созданных имплантацией ионов РЗЭ, нами были обнаружены линии характерные для так называемой дислокационной люминесценции. Наши результаты по развитию инженерии дефектов в технологии структур кремниевых СД с дислокационной люминесценцией приведены в главе 6.

Концепция инженерии дефектов в технологии полупроводниковых приборов получила широкое применение при создании микроэлектронных и силовых высоковольтных приборов. Эта же концепция активно нами развивалась и использовалась при разработке СИС с люминесценцией ионов Er^{3+} и No^{3+} и дислокационной люминесценцией. Недавно мною была предпринята попытка сформулировать, что подразумевается под этой концепцией [203].

Понятие “инженерия дефектов в технологии полупроводниковых приборов” обычно включает четыре шага. В большинстве случаев команды исследователей концентрируют свои усилия на изучении отдельных частей всего процесса. Только комбинация всех результатов может дать полную картину.

(1) *Выбор параметра прибора, который должен быть улучшен.* Список параметров СД включает длину волны линии люминесценции, ширину линии люминесценции, интенсивность люминесценции, квантовую эффективность и т.д.

(2) *Обнаружение дефектов, их характеристизация и идентификация.* Обнаружение дефектов и их характеристизация обычно производится сначала. Как правило, для этого используются методы оптической и электрической спектроскопии, такие как фото- и электролюминесценция (ФЛ и ЭЛ), а также исследование Холл эффекта и спектроскопия глубоких уровней (DLTS). Исследование структурных свойств методами дифракции рентгеновских лучей (XRD), просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и обратного Резерфордовского рассеяния (RBS) также могут быть полезны. Они, в частности, существенны при наличии протяженных структурных дефектов. Идентификация дефектов играет ключевую роль для полного понимания их природы. Тем не менее, большое число дефектов все еще характеризуются только своими оптическими или электрическими свойствами без идентификации их реальной природы.

(3) *Развитие методов для управления параметрами дефектов и приборов.* Изучение влияния технологических условий на поведение дефектов и приборных параметров позволяет использовать конкретный дефект для того, чтобы улучшить совершенство прибора или, устранив дефект, предотвратить ухудшение качества прибора. На этой стадии очень важно выявить механизм, ответственный за образование дефекта.

(4) *Развитие технологии приборов с требуемыми параметрами.* Как правило, каждый прибор характеризуется целым набором параметров. Различные технологические шаги для придания прибору требуемых свойств могут оказывать отрицательное влияние друг на друга и, следовательно, на качество всего прибора.

Например, помимо создания оптически активного слоя технология СД включает оптимизацию конструкции прибора и изготовление р-п переходов, омических контактов и краевого контура. Каждый технологический шаг может оказывать существенное влияние на совершенство прибора.

Во второй части диссертации обобщаются результаты, полученные с применением концепции инженерии дефектов в имплантационной технологии кремниевых светодиодов с люминесценцией ионов Er^{3+} и Ho^{3+} и дислокационной люминесценцией при комнатной температуре.

Глава 4. Инженерия дефектов в технологии кремниевых светодиодов с электролюминесценцией ионов Er^{3+} .

Четвертая глава посвящена инженерии дефектов в технологии структур СД с ЭЛ ионов Er^{3+} на длине волны ~ 1.54 мкм и начинается с обзора литературы по технологии и физическим свойствам таких структур.

4.1. Кремниевые структуры с люминесценцией ионов Er^{3+} : технология и физические свойства (обзор литературы).

Впервые фото- и электролюминесценция в Si:Er (при температуре 77 К) наблюдались в 1983 и 1985 гг., соответственно [201, 204]. Систематическое исследование Si:Er началось в начале 90-х годов прошлого века. Было получено много экспериментальных результатов. В том числе продемонстрирована возможность получения ЭЛ при комнатной температуре [205 - 207]. Разумеется, при этом проводились исследования структурных, электронных и оптических свойств материала. Тем не менее, к началу наших исследований объем выполненных исследований был явно недостаточным для создания СД с интенсивной и эффективной ЭЛ ионов Er^{3+} , и предстояло выполнить большой объем физико-технологических и теоретических исследований. Впервые обзор имеющихся в литературе результатов по данной тематике был представлен в моих обзора [208, 209]. По мере накопления новых результатов появились новые обзоры [210 - 213]. Проанализируем имеющиеся в литературе результаты. При этом в обзоре за исключением вопросов, которые представляют изложенный в главах 4-6 экспериментальный материал диссертации, будет рассмотрено состояние дел на сегодняшний день, а не только на момент начала наших работ по рассматриваемой проблеме.

1. Методы введения эрбия в кремний и активация люминесцентных центров.

Согласно оценкам, выполненным в работе [214], для создания светодиодов, усилителей/модуляторов и лазеров на основе системы Si:Er концентрация оптически активных содержащих Er центров должна превышать значение 10^{18} см⁻³. Поэтому значительные усилия при разработке технологических методов были направлены на достижение высокого содержания примеси эрбия в кремнии. Основными технологическими методами для изготовления СИС с люминесценцией ионов Er³⁺ являются ионная имплантация, твердофазная эпитаксия и молекулярно-лучевая имплантация.

Впервые ФЛ эрбия в кремнии наблюдалась в образцах, которые были изготовлены путем имплантации ионов изотопа ¹⁶⁶Er с энергией 350 кэВ при дозе 5×10^{13} - 5×10^{14} см⁻² в высокоомный Si ($\rho \approx 104$ Ом·см), выращенный методом бестигельной зонной плавки (FZ), и последующего отжига в газовой смеси 92%N₂ + 8%H₂ при температуре 750°C в течение 15 мин [201]. В качестве источника ионов эрбия используются высокочистый металл или его хлорид. Обычно имплантация проводится при комнатной температуре. Энергия ионов изменяется в диапазоне от нескольких сотен кэВ до нескольких МэВ. Для исследования различных свойств светоизлучающих структур часто используются кэВ ионы с дозами, не приводящими к аморфизации имплантируемого слоя. Для создания же светодиодных структур используются МэВ ионы, чтобы увеличить толщину светоизлучающего слоя. Так, облучение ионами с несколькими значениями энергии, лежащими в диапазоне 0.2-5.25 МэВ, позволяет получить светоизлучающий слой толщиной порядка 2 мкм с практически постоянной концентрацией атомов эрбия [202, 215]. Доза имплантации варьируется в широком диапазоне 10^{10} - 10^{16} см⁻². Для устранения радиационных повреждений и активации имплантируемой примеси используются отжиги (обычные отжиги с термическим нагревом, быстрые термические отжиги с использованием галогенных ламп или лазерного луча) в широком температурном интервале (750-1350°C) в течение сравнительно непродолжительного времени (как правило, не более часа). Среда отжига - вакуум, сухой азот или его смесь с водородом. При исследовании влияния атмосферы отжига на интенсивность ФЛ ионов Er³⁺ нами в работе [216] было показано, что интенсивность увеличивается в ряду кислород-argon-XCA (хлорсодержащая атмосфера). Эффективность использования XCA мы связали с геттерированием нежелательных примесей и имеющихся структурных дефектов и управлением в процессе отжига процессом генерации избыточных собственных точечных дефектов, участвующих в формировании как оптически активных центров, содержащих Er, так и

центров, ответственных за процессы безызлучательной рекомбинации. При увеличении концентрации хлорсодержащего компонента в газовой смеси наблюдались увеличение интенсивности ФЛ и последующий спад. Появление максимума, по-видимому, наблюдается при концентрации хлорсодержащего компонента, позволяющей предотвратить пересыщение кремния неравновесными собственными дефектами. На зависимости интенсивности ФЛ ионов Er^{3+} от концентрации введенных эрбьевых атомов наблюдается линейный рост, насыщение и спад [217]. Уменьшение интенсивности ФЛ связывают с процессами дефектообразования, приводящими к уменьшению концентрации оптически активных, содержащих Er центров и к появлению каналов безызлучательной рекомбинации. Исследование влияния температуры отжига на интенсивность пика ФЛ на длине волны 1.54 мкм показало [202], что максимум интенсивности ФЛ от температуры отжига в вакууме кремния, выращенного методом Чохральского (Cz-Si), наблюдается после отжига при 900°C, что совпадает с результатами, полученными в [204, 216]. Появление максимума авторы объяснили следующим образом. При низких температурах отжига свет излучают комплексы, в состав которых входят ионы эрбия и собственные точечные дефекты, образовавшиеся в результате ионной имплантации. При увеличении температуры отжига имплантационные дефекты отжигаются, но образуются новые комплексы, в состав которых кроме ионов эрбия входят другие примеси, например кислород или углерод, содержащийся в Cz-Si в достаточно большой концентрации. Эти комплексы характеризуются большей оптической активностью. При больших (до 1100°C) температурах отжига концентрация оптически активных центров уменьшается из-за диссоциации примесных комплексов на основе Er или увеличения их размеров [202].

При исследовании влияния метода получения исходного материала на интенсивность ФЛ в [218] было обнаружено, что она возрастает в последовательности: [кремний, выращенный методом газофазного осаждения (CVD-Si)]-(FZ-Si)-(Cz-Si). Авторы связали это с разным содержанием кислорода (менее 10^{15} , $10^{15} - 10^{17}$, 10^{18} см⁻³, соответственно). Для проверки этой гипотезы была проведена имплантация кислорода в CVD-структуре, и наблюдалось увеличение интенсивности ФЛ на порядок величины. Кроме того, в процессе отжига происходило перераспределение атомов эрбия и кислорода, приводящее к формированию идентичных по форме концентрационных профилей. Таким образом, в работе [218] впервые было показано, что введение кислорода позволяет увеличить интенсивность люминесценции, а также была высказана гипотеза, что оптически активные центры представляют собой комплексы, содержащие атомы эрбия и кислорода. Увеличение интенсивности ФЛ после

имплантации кислорода и отжига наблюдалось также в FZ-Si [202]. Влияние совместной имплантации эрбия и различных примесей в кремний на интенсивность ФЛ исследовано в [202]. Введение бора, углерода, азота и фтора приводит к увеличению интенсивности. Увеличение сигнала ФЛ при введении С, N, O и F авторы связывали с их большей электроотрицательностью по сравнению с атомами кремния и, следовательно, притяжением отрицательного заряда, что способствует переходу иона Er^{2+} в оптически активное состояние Er^{3+} . Более детальное исследование процесса совместной имплантации эрбия с кислородом и углеродом было выполнено в работе [215]. Для того чтобы увеличить концентрацию вводимых атомов и одновременно предотвратить аморфизацию кремния, имплантация проводилась при повышенной температуре подложки. Для активации оптически активных центров и отжига дефектов использовался быстрый термический отжиг в атмосфере азота при 800-1000°C в течение 5-300 с. Максимальная интенсивность ФЛ наблюдалась после отжига при 900°C в течение 30 с. При введении углерода наблюдались улучшение дефектной структуры и увеличение интенсивности ФЛ по сравнению с имплантацией кислорода.

Имплантация примеси с высокой концентрацией, приводящей к созданию аморфного слоя полупроводника, и последующий относительно низкотемпературный отжиг приводят к перекристаллизации аморфного слоя и к формированию монокристаллического слоя по механизму твердофазной эпитаксии (ТФЭ). Первые работы [219, 220] по ТФЭ в системе Si:Er показали принципиальную возможность получения бездефектных слоев, но толщина их была чрезвычайно малой. Первые структуры, изготовленные с помощью метода твердофазной эпитаксии, на которых удалось наблюдать эффект ФЛ при 77 К, были получены в работе [221]. Аморфный слой толщиной 140-160 нм был создан при имплантации эрбия с энергией 250 кэВ дозой $4 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в монокристаллическую подложку, охлажденную до 77 К. Рекристаллизация этого слоя во время быстрого термического отжига в потоке аргона приводила к получению достаточно совершенных монокристаллических слоев, если концентрация вводимого эрбия была ниже критического уровня. Было обнаружено, что значение критической концентрации Er уменьшается с ростом температуры отжига от $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при 600°C до $(6 \pm 2) \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 900°C. Дальнейшее развитие метод ТФЭ получил в работах [206, 222 - 225], Авторы работы [222] обнаружили, что взаимодействие эрбия с кислородом позволяет управлять процессами сегрегации и захвата атомов эрбия на движущейся границе раздела аморфного и монокристаллического кремния во время процесса перекристаллизации. Поэтому для создания аморфного слоя использовалась совместная имплантация ионов эрбия и

кислорода. Для того чтобы получить равномерную концентрацию на уровне 10^{19} см^{-3} , ионы эрбия имплантировались с несколькими энергиями, лежащими в диапазоне 0.5-5 МэВ, при 77 К в образцы Cz-Si и FZ-Si n-типа проводимости. Постоянный концентрационный профиль на уровне 10^{20} см^{-3} формировался при имплантации ионов кислорода с несколькими энергиями из диапазона 0.15-1.4 МэВ. Перекристаллизация происходила в процессе обычного термического отжига в вакууме при 620°C в течение 3 ч. Для активации оптически активных центров использовался быстрый термический отжиг в потоке азота при 900°C в течение 30 с. Концентрация эрбия и кислорода сохранялась на уровне значений, введенных при имплантации. Как показали электронно-микроскопические исследования, в результате происходит образование высококачественного слоя толщиной порядка 2 мкм. В изготовленных структурах наблюдались ФЛ и ЭЛ при комнатной температуре [206].

Впервые ЭЛ эрбия в кремнии (при 77 К) наблюдалась в образцах, которые были изготовлены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [204]. Использовалась разновидность метода, когда в процессе выращивания эпитаксиального слоя кремния одновременно осуществлялась имплантация ионов эрбия с энергией 20 кэВ. Результирующая концентрация равнялась $5.6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Скорость роста составляла 1 мкм/ч. Нелегированные эпитаксиальные слои характеризовались проводимостью n-типа, тогда как содержащие эрбий слои были p-типа. После отжига при 900°C в течение 30 мин. концентрация дырок в слое Si:Er составляла 10^{18} см^{-3} . В работе [204] была продемонстрирована возможность введения кислорода в эпитаксиальный слой непосредственно в процессе роста. С этой целью в ростовую камеру был введен капилляр, обеспечивающий легирование кислородом и позволяющий сохранить высокий уровень вакуума в системе. Были выращены образцы, содержащие 10^{18} см^{-3} эрбия и 10^{19} см^{-3} кислорода. Интенсивность ФЛ при 77 К в образцах Si:(Er:O), выращенных методом МЛЭ, на порядок превышала интенсивность ФЛ в образцах, полученных авторами имплантацией ионов эрбия. В работе [226] для получения слоя Si:Er использовалась другая разновидность метода, когда легированные эпитаксиальные слои получались при одновременном испарении кремния и металлического эрбия. Температура роста поддерживалась постоянной и равной 500°C или 700°C. В отличие от результатов работы [204] нелегированные эпитаксиальные слои были p-типа проводимости и характеризовались концентрацией дырок $8 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Увеличение температуры источника эрбия от 800 до 1200°C приводило к росту концентрации эрбия от 10^{18} до 10^{22} см^{-3} . При этом скорость введения эрбия не зависела от температуры подложки. Для активации оптически активных центров использовался

отжиг при различных температурно-временных режимах. Максимальная интенсивность ФЛ наблюдалась при концентрации эрбия порядка 10^{18} см⁻³. Имплантация кислорода в слой, выращенный методом МЛЭ, в отличие от слоев Si:Er, полученных методом ионной имплантации, приводила к существенному увеличению интенсивности ФЛ только при температурах измерения выше 77 К [226]. Этот эффект авторы связывали с подавлением каналов безызлучательной рекомбинации. Первые МЛЭ светодиодные структуры с ЭЛ ионов Er³⁺ в режиме туннельного пробоя p-n перехода при комнатной температуре были изготовлены в работе [227]. Методом МЛЭ авторы выращивали все слои СД p⁺-n-Si:(Er,O)-n⁺ структур. Дополнительный отжиг образцов в вакууме при 900°C в течение 30 мин. приводил к незначительному увеличению интенсивности люминесценции. Существенным достоинством метода МЛЭ по сравнению с методами ионной имплантации и ТФЭ является отсутствие обусловленных имплантацией дефектов и соответствующего отжига для их устранения.

В институте физики микроструктур (г. Нижний Новгород) в последние годы активно развивается метод сублимационной МЛЭ [228]. Основное достоинство этого метода состоит в том, что скорость роста эпитаксиальных слоев увеличена более чем на порядок величины по сравнению с традиционным методом МЛЭ. Это позволяет избежать проблем, связанных с сегрегацией легирующей примеси во время процесса роста слоев.

2. Электронные свойства системы Si:Er.

Интерес к исследованию электрически активных центров обусловлен двумя обстоятельствами. Во-первых, возможностью использования для исследования поведения эрбия в кремнии наиболее чувствительных электрических методов. Во-вторых, целым рядом авторов высказывалась гипотеза о возможности возбуждения f-f - переходов за счет безызлучательной рекомбинации электронно-дырочных пар на уровнях, расположенных в запрещенной зоне кремния и принадлежащих редкоземельному центру, и передачи выделяемой энергии f-электронам редкоземельного центра через Оже-механизм [229].

Имплантация ионов Er с дозой ниже порога аморфизации и последующий отжиг образцов при температурах ниже 1000°C приводят к появлению донорных центров [230, 231]. Дополнительная имплантация ионов кислорода или углерода сопровождаются ростом концентрации донорных центров [215, 231]. Проведенные нами исследования с помощью эффекта Холла позволили выявить природу образующихся донорных центров [232]. После отжига при 700°C выявлены три группы

донорных центров: кислородные термодоноры, включающие в свой состав атомы кислорода и собственные точечные дефекты, энергия ионизации которых расположена в интервале E_C - (20 - 40) мэВ, и два донорных центра, содержащие примесные атомы Er, с энергиями ионизации E_C - 70 и E_C - 118 мэВ. После отжига при 900°C энергетическое положение первых двух групп донорных центров не изменяется для всех доз имплантации, их концентрации увеличиваются с ростом дозы имплантации, но уменьшаются по сравнению с 700°C отжигом. Повышение температуры отжига сопровождается исчезновением донорных состояний E_C - 118 мэВ и появлением других донорных состояний E_C - 145 мэВ в примерно равной концентрации, что указывает на возможную трансформацию центров. Исследование центров с глубокими уровнями в имплантированных эрбием образцах показало, что их концентрация на несколько порядков меньше концентрации образовавшихся мелких центров [231, 233]. Образование этих центров обусловлено введенными при имплантации дефектами. Они могут играть роль центров безызлучательной рекомбинации, но мало вероятно их участие в возбуждении люминесценции ионов Er^{3+} .

При изготовлении слоев Si:Er методом ТФЭ наблюдается образование донорных центров. Их максимальная концентрация ($8 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) достигается при использовании совместной имплантации эрбия и кислорода для получения аморфного слоя [206, 222]. Концентрация центров измерялась методом сопротивления растекания.

Изготовление слоев методом МЛЭ сопровождается введением акцепторных центров [204, 226]. Температурная зависимость проводимости [226] использовались для определения концентрации центров. Максимальная концентрация акцепторных центров достигала значений 10^{16} см^{-3} [226]. Однако авторам не удалось выявить ни мелкого, ни глубокого Er-содержащего центра.

3. Структурные свойства системы Si:Er.

Исследование обратного резерфордовского рассеяния высокоэнергетических частиц широко используются для определения структурного совершенства имплантированных слоев, в частности, определения степени нарушения кристаллической решетки при имплантации и ее восстановления в процессе постимплантационных отжигов. Современный уровень развития ионной имплантации, и, в частности, возможности RBS метода и полученные с его помощью результаты, представлен в монографии [234]. Основные закономерности, возникающие в процессе твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации, были установлены с использованием методов RBS и вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) [210,

221, 225]. Измерение RBS в режиме канализования в слоях Si:Er, изготовленных с помощью методов ионной имплантации, ТФЭ или МЛЭ, показало, что атомы эрбия при концентрации выше 10^{16} см⁻³ занимают преимущественно межузельные положения в решетке кремния [218, 221].

С помощью электронно-микроскопических исследований в слоях Si:Er были идентифицированы преципитаты эрбия, двойники, линии скольжения, дислокации и выделения второй фазы. Достаточно часто встречающимися дефектами являются эрбьевые преципитаты. Их образование наблюдалось в образцах, изготовленных с помощью методов ионной имплантации, ТФЭ и МЛЭ в широком диапазоне температур 600-1250°C [220, 222, 226]. В [220] было проведено их детальное исследование с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Преципитаты имеют форму пластин (platelet) с диаметром порядка 10-30 нм и толщиной около 1 нм и по структуре аналогичны соединению ErSi₂. Пороговая концентрация эрбия, когда начинается преципитация, составляет величину порядка $(1.3 \pm 0.4) \times 10^{18}$ см⁻³ при температуре отжига 900°C как для Cz-Si, так и для FZ-Si. Величина этого порога слабо зависит от энергии имплантируемых ионов. При увеличении дозы наблюдается линейный рост плотности преципитатов, которая достигает значений около 8×10^{15} см⁻³ при концентрации имплантируемого эрбия приблизительно 7×10^{18} см⁻³. Продолжительность времени отжига слабо влияет на изменение микроструктуры преципитатов.

Основным видом структурных дефектов, наблюдаемых с помощью ТЕМ, при совместной имплантации ионов эрбия и кислорода также являются преципитаты эрбия [215]. Наблюданное насыщение концентрации донорных центров при увеличении концентрации кислорода авторы связывают с образованием преципитатов кислорода. Однако экспериментального подтверждения этой гипотезы не приводится.

Соимплантация эрбия с углеродом сопровождается возникновением линий скольжения и дислокационных петель, т.е. приводит к получению менее дефектных слоев, чем при соимплантации с кислородом [215]. Образования преципитатов эрбия не наблюдалось. При увеличении концентрации углерода до значений порядка 10^{20} см⁻³ и 5×10^{20} см⁻³ наблюдались, соответственно, насыщение и спад в концентрации электрически активных центров. Авторы полагают, что такая зависимость обусловлена процессами образования углеродных кластеров, преципитатов SiC и (или) других дефектов, содержащих углерод.

Основными дефектами в слоях пластин кремния с (100) ориентацией поверхности, полученных методами ТФЭ, являются независимо от типа имплантируемых ионов (Si, As, B, Er и др.) так называемые EOR-дефекты (end-of-range

дефекты), образующиеся в узкой полосе на глубине проецированного пробега имплантированных ионов, и V-образные (так называемые hair-pin) дефекты [223, 235 - 237]. Необходимо отметить, что практически все исследования по легированным эрбием слоям проводились на кремнии с (100) ориентацией, как это было принято в микроэлектронной технологии. В образцах, имплантированных ионами Si, As, B, EOR-дефекты были идентифицированы как петли Франка или совершенные призматические дислокационные петли внедренного типа [235-237]. Однако при имплантации ионов Er они были идентифицированы как пластинчатые преципитаты ErSi_2 , залегающие в плоскостях типа {111} [220, 223], или как петли Франка внедренного типа, образующиеся в результате распада пересыщенного твердого раствора собственных межузельных атомов [238]. При этом, как отмечалось в работе [238], усложненный электронно-микроскопический контраст, наблюдавшийся в прямом разрешении кристаллической решетки на части петель, возможно, обусловлен декорированием петель эрбий-содержащими преципитатами. На рис. 4-1 показаны характерные изображения дефектной структуры слоев, имплантированных ионами Er с четырьмя энергиями 2.0, 1.6, 1.2 и 0.8 МэВ и дозами $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и отожженных в XCA при $620^\circ\text{C}/1$ час. (а) и $620^\circ\text{C}/1$ час. + $900^\circ\text{C}/0.5$ час. (б) [238].

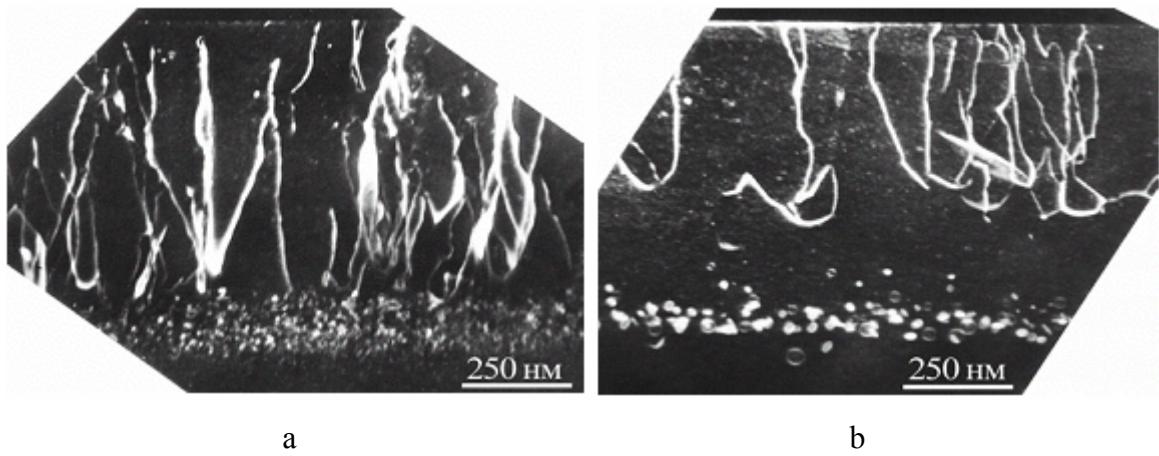


Рис. 4-1. Структурные дефекты в образцах Si(100), имплантированных ионами Er с четырьмя энергиями 2.0, 1.6, 1.2 и 0.8 МэВ и дозами $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и отожженных при $620^\circ\text{C}/1$ час. (а) и $620^\circ\text{C}/1$ час. + $900^\circ\text{C}/0.5$ час. (б). Темнопольные изображения поперечных срезов пластин.

Как видно из рисунков, основными протяженными дефектами в рекристаллизованных слоях являются V-образные дислокации и EOR-дефекты. После отжига при $620^\circ\text{C}/1$ час. V-образные дислокации имеют достаточно острые вершины, которые контактируют с верхней границей полосы EOR-дефектов. Дополнительный отжиг при $900^\circ\text{C}/0.5$ час. приводит к уменьшению длины наклонных участков V-образных дислокаций и округлению их вершин вследствие переползания дислокаций, а

также к увеличению размеров и снижению плотности EOR-дефектов. Между V-образными дислокациями и EOR-дефектами образуется бездефектная область толщиной 0.15-0.2 мкм. Плотность дислокаций $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

V-образные дислокации являются 60-градусными дислокациями, а их характерная форма обусловлена тем, что они распространяются от центра зарождения в рекристаллизуемый слой. Их зарождение часто связывают с наличием вблизи межфазной границы между аморфизованным и кристаллическим слоями переходной области, содержащей разориентированные микрокристаллиты [235]. Согласно работе [238], наиболее вероятно, что зарождение V-образных дислокаций происходит при рекристаллизации переходного слоя вследствие срастания разориентированных микрокристаллитов. Необходимо отметить, что, поскольку EOR-дефекты находятся на границе Er-содержащего слоя, то они оказывают существенно меньшее влияние на люминесценцию ионов Er^{3+} , чем V-образные дислокации. Совершенно иная ситуация имеет место с V-образными дислокациями: они проходят практически через весь ТФЭ слой, пересекая область объемного заряда р-п перехода, и могут увеличивать ток утечки р-п перехода и даже его закорачивать. Чтобы снизить концентрацию V-образных дислокаций, было предложено два технологических способа. В первом случае, имплантация ионов проводилась при температуре жидкого азота [222]. Во втором случае, имплантация проводилась при повышенных температурах [215].

Исследования с помощью TEM показали, что увеличение концентрации эрбия в МЛЭ - слое выше значения 10^{18} см^{-3} приводит к образованию преципитатов ErSi_2 [226]. По мнению авторов, именно преципитаты ответственны за наблюдаемое при этом уменьшение интенсивности ФЛ. При увеличении концентрации выше 10^{19} см^{-3} начинаются процессы силицидообразования, которые препятствуют росту монокристаллических слоев Si:Er .

Микроскопическая структура эрбьевых центров исследовалась методом EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) в работе [239]. Измерялось поглощение рентгеновских лучей L-оболочкой эрбьевых атомов в Cz-Si и FZ-Si и в соединениях ErSi_2 и Er_2O_3 . Анализ амплитудой зависимости спектра, полученного после соответствующей обработки EXAFS-данных (Фурье-преобразования, фильтрации и обратного преобразования), позволяет идентифицировать тип и число ближайших атомов, окружающих поглощающий рентгеновские лучи атом эрбия. В Cz-Si, как и в Er_2O_3 , ими оказались 6 атомов кислорода. В FZ-Si, как и в ErSi_2 , это - 12 атомов кремния. Из частотной информации преобразованного спектра было определено среднее расстояние между поглощающими атомами эрбия и ближайшими соседями:

0.225 нм для Er - O и 0.30 нм для Er - Si. В образцах Cz-Si:Er и Er₂O₃ наблюдалась ФЛ, а в FZ-Si:Er и ErSi₂ ФЛ отсутствовала. Сравнение данных EXAFS и ФЛ свидетельствует о том, что локальное окружение атомов эрбия определяет их оптическую активность.

4. Оптические свойства системы Si:Er.

Симметрия оптически активных центров. Кристаллическое поле, создаваемое окружающими атомами, определяет характер расщепления уровней эрбия. Сравнивая экспериментальные спектры люминесценции с рассчитанными положениями энергетических уровней для разных параметров кристаллического поля, можно определить симметрию образующегося центра. В случае кубического поля 16-кратно вырожденное основное состояние $^4I_{15/2}$ расщепляется на три квадруплетных состояния Г8 и два дуплетных состояния Г6 и Г7. Поскольку пики люминесценции (по крайней мере при низких температурах измерения и невысоком уровне возбуждения) соответствуют электронным переходам с нижнего уровня первого возбужденного состояния $^4I_{15/2}$ на уровни основного состояния, должно наблюдаться пять пиков.

В работе [240] впервые был идентифицирован содержащий Er центр с кубической симметрией. В дальнейшем образование аналогичных центров наблюдалось в целом ряде работ, например, [202, 233]. При изменении условий формирования слоев Si:Er наблюдалось образование Er-содержащих центров с симметрией более низкого порядка.

Влияние примесных атомов на структуру спектров ФЛ. Анализ влияния различных примесей на спектры ФЛ позволил выявить следующие закономерности. Во-первых, независимо от способа введения эрбия и наличия примесей, увеличивающих интенсивность ФЛ, положение основного максимума в спектре находится около 1.54 мкм. Это объясняется тем, что сильно экранированная внутренняя 4f-оболочка иона Er³⁺ слабо взаимодействует с внутренним кристаллическим полем, создаваемым атомами ближайшего окружения. Поэтому основное расщепление иона происходит в результате спин-орбитального взаимодействия (порядка 800 мэВ). Расщепление же основного состояния за счет кристаллического поля в лучшем случае достигает значений порядка 50 мэВ. Во-вторых, в спектрах ФЛ всегда наблюдается набор линий, принадлежащих нескольким оптически активным Er-содержащим центрам. Наиболее полный список идентифицированных на сегодняшний день Er-содержащих центров приведен в [233].

Время жизни эрбьевого иона в возбужденном состоянии. Время жизни иона Er³⁺ в возбужденном состоянии $^4I_{15/2}$ для слоев Si:Er, сформированных методами

ионной имплантации и МЛЭ, было определено по измерению кинетики спада ФЛ в работе [241]. При температуре 10 К оно составило примерно 1 мс и соответствовало значениям, наблюдаемым в других полупроводниковых материалах, легированных эрбием. Такое относительно большое значение благоприятствует формированию узких спектральных линий, но ограничивает способность материала усиливать оптический сигнал.

При исследовании двух типов образцов, отличающихся тем, что аморфный слой создавался имплантацией эрбия или совместной имплантацией эрбия и кислорода, было обнаружено, что в сформированных методом ТФЭ кристаллах кинетика спада ФЛ характеризуется двумя участками: быстрый спад (постоянная времени $\tau \approx 100$ мкс) на начальном участке и последующий медленный спад ($\tau \approx 900$ мкс) [224]. В обоих типах образцов в кинетике спада ФЛ наблюдались как быстрый, так и медленный компоненты. Однако относительный вклад обоих типов центров в сигнал ФЛ зависит от условий изготовления образцов (например, наличия дополнительной имплантируемой примеси) и условий проведения измерений (например, температуры).

Механизмы возбуждения эрбьевой люминесценции. В настоящее время экспериментально установлено, что неравновесные электронно-дырочные пары приводят к возбуждению люминесценции в Si:Er. Так, инжекция носителей заряда при протекании прямого тока через p - n - переход приводит к возбуждению ЭЛ [204-207]. Возбуждение ФЛ светом с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны кремния, также происходит благодаря электронно-дырочным парам, генерированным при поглощении света, а не за счет прямого оптического возбуждения. В работе [224] с помощью спектроскопии возбуждения ФЛ было установлено, что интенсивность ФЛ практически не зависит от изменения длины волны возбуждающего света в диапазоне 476.5-514.5 нм. Это также свидетельствует не о непрямом оптическом возбуждении иона эрбия, а о генерации фотоносителей. Наконец, в работе [217] было установлено, что квадрат интенсивности ФЛ в диапазоне температур 10-80 К линейно зависит от мощности накачки, что подтверждает участие электронно-дырочных пар в процессе возбуждения эрбьевого иона. В диапазоне низких температур возбуждение ионов эрбия происходит при рекомбинации связанного экситона, захваченного на образованный эрбийсодержащим комплексом нейтральный донорный центр; избыток энергии передается электрону, уже находившемуся на нейтральном донорном центре, в результате чего он выбрасывается в зону проводимости. При более высоких температурах возбуждение эрбия происходит при оже-рекомбинации электрона, захваченного на донорный уровень эрбьевого комплекса, с дыркой, находящейся в

валентной зоне. В этом оже-процессе избыточная энергия передается локальным фононам эрбиеового центра или третьему телу (электрону или дырке), если оно находится на небольшом расстоянии от эрбиеового центра [242].

Впервые ЭЛ в кремниевом р - п -переходе, смещенном в обратном направлении, наблюдалась в режиме туннельного пробоя в работе [206]. При этом в структурах, изготовленных с помощью метода ТФЭ, интенсивность ЭЛ (при комнатной температуре) при приложении обратного напряжения оказалась более чем на порядок величины выше, чем при прямом смещении. По оценке, энергия генерируемых при пробое горячих носителей составляет примерно 0.9 эВ. Этой энергии достаточно для возбуждения эрбиеевого иона [229]. Таким образом, было установлено, что механизм ударной ионизации ответствен за возбуждение ЭЛ ионов Er^{3+} в режиме туннельного пробоя кремниевого р-п перехода.

Влияние температуры на спектры люминесценции. При увеличении температуры положение доминирующей линии ФЛ и ЭЛ практически не изменяется, но наблюдаются уширение линии и уменьшение ее интенсивности. Так для образцов, сформированных с помощью ионной имплантации, ширина линии ФЛ увеличивается от 0.01 нм при 4.2 К до 10 нм при 300 К [202], а ширина линии ЭЛ - от 8.5 нм при 100 К до 13 нм при 300 К [207].

Интенсивность ФЛ и инжекционной ЭЛ в слоях, приготовленных различными методами, при увеличении температуры от 4.2 до 300 К уменьшается на 2-3 порядка [202, 226]. На температурной зависимости интенсивности люминесценции можно выделить два участка. Низкотемпературный участок характеризуется энергией активации спада интенсивности 4-20 мэВ, а при более высоких температурах 120-300 К - энергией 75-200 мэВ [226, 243, 244]. Основными процессами безызлучательного девозбуждения иона Er^{3+} являются оже-девозбуждение свободными носителями заряда [245] при низких температурах и так называемый механизм “back-transfer” [243] при более высоких температурах. В случае девозбуждения свободными носителями заряда электрон 4f оболочки, находящийся в возбужденном состоянии, безызлучательно релаксирует, передавая энергию электрону в зоне проводимости или дырке в валентной зоне [242]. Данный механизм девозбуждения является обратным к ударному механизму возбуждения иона Er^{3+} в кремнии. Девозбуждение иона Er^{3+} вследствие обратной передачи энергии является процессом, полностью обратным рекомбинационному механизму возбуждения. При реализации механизма “back-transfer” энергия возбужденного состояния 4f оболочки иона Er^{3+} передается электрону

валентной зоны, который переходит на донорный уровень, связанный с ионом Er^{3+} , и термически возбуждается в зону проводимости.

Интенсивность ЭЛ ионов Er^{3+} в режиме туннельного пробоя р-п переходов, основанных на слоях (100)Si:(E,O) и приготовленных методами ТФЭ и МЛЭ, при увеличении температуры от 4.2 до 300 К уменьшается не более чем в четыре раза [206, 227]. Это обусловлено тем обстоятельством, что возбужденные ионы Er^{3+} находятся в слое объемного заряда р-п перехода, где практически отсутствуют носители заряда.

Основные выводы, следующие из обзора литературы, заключаются в следующем.

1. Разработаны технологические методы твердофазной эпитаксии (ТФЭ) и молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) для создания слоев (100)Si:(E,O) с высокой концентрацией вводимых атомов Ег до уровня 10^{18} - 10^{20} см⁻³. На базе этих слоев были изготовлены СД структуры, работающие в режиме туннельного пробоя при комнатной температуре, что позволило избежать заметного температурного гашения интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} .

2. Образующиеся в процессе ТФЭ перекристаллизации аморфизованных (100)Si:(E,O) слоев V-образные дислокации пересекают область объемного заряда и вызывают снижение интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} . Для предотвращения их образования или снижения их концентрации было предложено имплантацию ионов эрбия проводить при пониженных или повышенных температурах. Это требует специального оборудования. Нами была поставлена задача исследовать возможность предотвращения появления V-образных дислокаций, если имплантацию проводить в (111) ориентированные подложки кремния при комнатной температуре.

3. Хорошо известно, что в случае лавинного пробоя р-п перехода ширина области объемного заряда больше и энергия образующихся при пробое горячих носителей выше, чем в случае туннельного пробоя. Нами была поставлена задача исследовать возможности улучшения параметров структур СД с ЭЛ ионов Er^{3+} , работающих в режиме лавинного пробоя р-п перехода.

4. Данные по поведению других РЗЭ в кремнии отсутствовали. Нами была поставлена задача исследовать общие закономерности и особенности в процессах образования люминесцентных центров и структурных дефектов, возникающих при легирования кремния другими РЗЭ.

5. Анализ методов, используемых для исследования легированных эрбием слоев кремния, показал, что для получения более полной картины процессов

дефектообразования при формировании слоев Si:Er представляется полезным привлечение метода рентгеновской дифракции.

В целом, выполненный обзор и анализ литературных данных позволили сформулировать задачу наших дальнейших исследований - развитие инженерии дефектов в технологии структур СД на основе кремния, имплантированного ионами редкоземельных элементов.

4.2. Структурные дефекты в (111)Si:(Er,O) слоях, образовавшиеся в процессе твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации.

Как отмечалось в предыдущем разделе, СИС с люминесценцией ионов Er³⁺ изготавливались на кремниевых подложках с ориентацией поверхности (100). Работающие при комнатной температуре СД были созданы с использованием метода ТФЭ перекристаллизации аморфизованных слоев Si:(Er,O) также на (100)-ориентированных подложках кремния [206]. Поскольку в процессе ТФЭ (111) слоев, аморфизованных имплантацией ионов легирующих примесей или ионов Si, наблюдалось образование двойников [246, 247], являющихся достаточно большими структурными дефектами, считалось не возможным использовать подложки с такой ориентацией для создания светодиодов. Однако, было установлено, что образование двойников само по себе не приводит к деградации электрофизических параметров кремниевых подложек [248]. Более того, использование (111) подложек позволило изготовить нам структуры (111)Si:(Er,O) СД с повышенной эффективностью возбуждения ЭЛ ионов Er³⁺ по сравнению с (100) Si:(Er,O) СД [249]. Этот вопрос будет более подробно рассмотрен в разделе 4.4. Детальной информации о дефектной структуре Si:(Er,O) слоев с ориентацией поверхности (111), практически не было. В данном параграфе представлены результаты наших исследований структурных свойств таких слоев [250].

Ионы Er с энергиями 2.0 и 1.6 МэВ имплантировались в (111)Cz-Si с дозами 1×10^{14} , 3×10^{14} и 9×10^{14} см⁻² при комнатной температуре. Для увеличения интенсивности люминесценции ионов Er³⁺ проводилась дополнительная имплантация ионов O с энергиями 0.28 и 0.22 МэВ и на порядок большими дозами имплантации. Отжиг проводился в ХСА при 620°/ 1 час. + 900°/ 0.5 час. Микроструктура образцов после имплантации и отжигов исследовалась методами TEM и XRD.

Исследование имплантированных слоев методом TEM на поперечных сечениях образцов показало, что они полностью аморфизованы, т.е. доза имплантации ионов Er

была выше порога аморфизации кремния. Толщина аморфного слоя ~ 0.8 мкм для всех доз.

Согласно данным TEM и XRD после твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации при 620°C аморфизованный слой становился монокристаллическим. Картинам электронной дифракции для продольного и поперечного сечений образцов содержали фундаментальные дифракционные $\{220\}$, $\{111\}$, $\{400\}$ и $\{422\}$ точки, которые являются характеристическими для монокристаллического материала, и экстра точки, указывающие на присутствие двойников [251]. Темнополевая микрофотография образца, полученная с использованием $\{220\}$ точки, для поперечного сечения образца приведена на рис. 4-2.

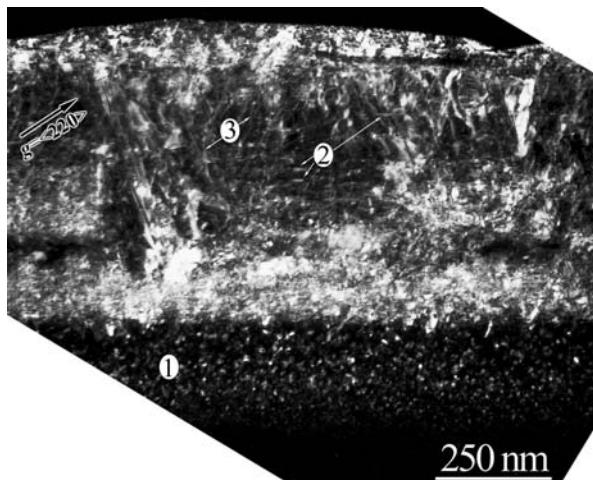


Рис. 4-2. TEM микрофотография поперечного сечения образца, имплантированного ионами Er с дозой $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и ионами O с дозой $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$, отожженного при 620°C в течение 1 час. ($g = [220]$).

В рекристаллизованном слое наблюдается большое количество решеточных дефектов. В нем можно выделить две части: слой толщиной 0.2 мкм (1), расположенный около бывшей границы между аморфным и монокристаллическим слоями и содержащий EOR-дефекты (мелкие дислокационные петли) с высокой плотностью, и более толстый слой (~ 0.6 мкм), располагающийся между зоной EOR-дефектов и поверхностью. Его дефектная структура более сложная и состоит из микродвойников и дислокаций. Многочисленные микродвойники образовались на (111) плоскостях, параллельных и наклоненных к поверхности, и наблюдаются в верхнем приповерхностном слое. Распределение двойников неоднородно: две широкие зоны с высокой плотностью (яркие области) преимущественно расположены около поверхности и области EOR-дефектов, тогда как область с относительно низкой плотностью двойников находится в середине слоя. Изолированные хорошо определенные микродвойники (2), параллельные поверхности, хорошо видны в области с низкой плотностью. Они имеют пластинообразную форму с латеральными размерами

20-30 нм и толщиной \sim 7-9 нм. Более мелкие двойники с латеральными размерами \sim 15 нм и толщиной \sim 2.5-3 нм в основном находятся в областях с низкой плотностью двойников. Необходимо отметить, что параллельные поверхности двойники составляют большую часть от полного числа образовавшихся микродвойников в рекристаллизованном слое, в отличие от случая рекристаллизованного слоя полученного при имплантации ионов Si [252]. Микродвойники, образовавшиеся на наклоненных (111) поверхностях, изучались на продольных сечениях образцов, используя темнополевые изображения, взятые из экстра точек. Для [001] зоны картина электронной дифракции содержит такие экстра точки (см. рис. 4-3а).

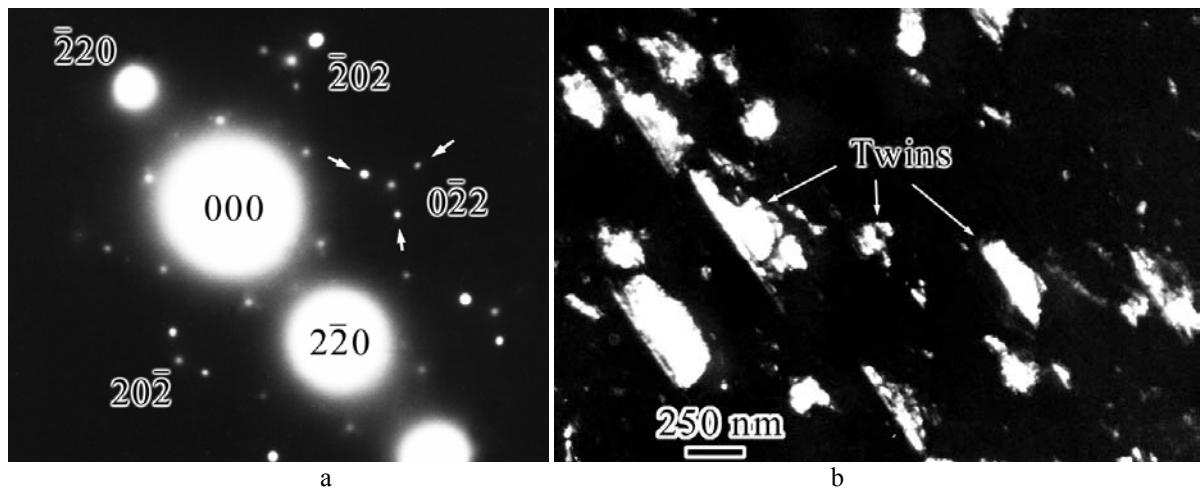


Рис. 4-3. Результаты TEM исследования продольного сечения образца, показанного на рис. 4-2: (а) картина электронной дифракции и (б) темнополевая микрофотография микродвойников, сделанная для одной из экстра точек. Стрелки на картине электронной дифракции показывают экстра точки, связанные с образованием двойников в монокристаллическом кремнии.

Система двойников определенной ориентации для одной из наклоненных плоскостей видна в каждой из трех экстра точек, отмеченных стрелками на рис. 4-3а. Плотность двойников различна для разных систем. Микрофотография системы двойников с самой высокой плотностью показана на рис. 4-3б. Размеры больших ярких областей составляют 100-350 нм. Однако, их контраст удивительно неоднороден, по-видимому, в результате наложения изображений маленьких двойников с характеристическими размерами \leq 30 нм в областях с наибольшей плотностью. Дислокации, обозначенные (3) на рис. 4-2, образуют густую пространственную цепочку, распространяющуюся через весь верхний слой. Линии дислокаций скорее сильно изогнуты, чем прямолинейны. Это не позволяет их идентифицировать как V-образные дислокации, которые наблюдались в (100) слоях кремния, рекристаллизованных по механизму ТФЭ после аморфизации их ионами Si [235] и Er [253]. Изгибы дислокационных линий, по-видимому, обусловлены взаимодействием между дислокациями и микродвойниками.

Количественно оценить плотности двойников и дислокаций из исследований ТЕМ микрофотографий достаточно сложно. Корректная оценка плотности двойников затрудняется двумя факторами: невозможностью наблюдать одновременно все микродвойники из-за различной их ориентации и трудностью идентификации малых микродвойников из-за их слабого дифракционного контраста. Что касается дислокаций, их взаимодействие с микродвойниками создает большие трудности в оценке их плотности. Качественная оценка дает значение их плотности выше 10^{10} см^{-2} .

При исследовании рентгеновской дифракции мы использовали асимметричные Брэгговские (115) и (224) отражения, чтобы выявить присутствие двойников в (111) ориентированных образцах. Кривые качания измерялись для (224) отражения в двух геометриях: при скользящих падении и отражении, когда образец поддерживался в одном и том же азимутальном положении, как показано на рис. 4-4.

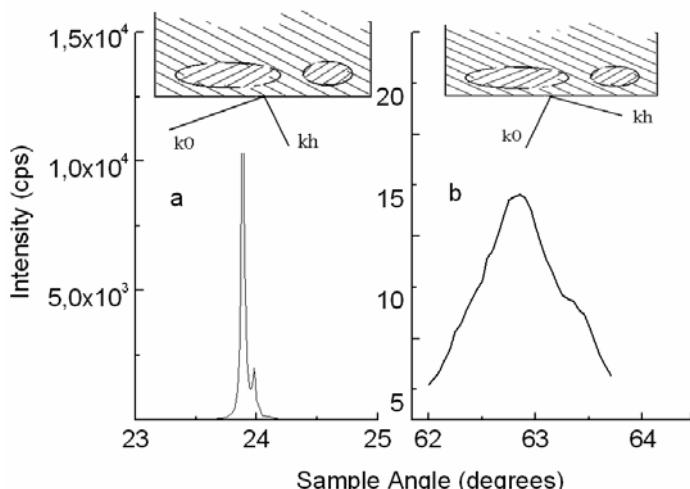


Рис. 4-4. Двукристальные кривые качания для асимметричного Брэгговского отражения (224) для (111)Si, имплантированного и отожженного при 620°C ; показана геометрия скользящих (a) падения и (b) отражения. Падающий и отраженный углы составляют 24.5° and 63.5° относительно (111) поверхности.

Таким образом, мы зарегистрировали двойники параллельные поверхности. Ориентация атомных плоскостей матрицы по отношению к двойникам показана на вставках к рисунку. Распределение интенсивности вокруг точек обратной решетки двойников определялось путем θ сканирования и имело форму сферы. Это указывает на то, что уширение линии в обоих направлениях вызвано главным образом конечными размерами двойников.

(224) отражение не оптимально для определения размеров двойников поскольку полуширина кривых качания содержит вклады от нормальных и латеральных размеров и возникает проблема, как их разделить. Поэтому размеры двойников определялись из (115) отражений. В этом случае углы падения и отражения составляли соответственно

8.5 и 86.5° относительно (111) поверхности. Измеряя две кривых качания с помощью широко открытого детектора, мы определяли интегральную интенсивность в пространстве обратной решетки вдоль направления перпендикулярного к дифрагирующему лучу, т.е. параллельно поверхности, для скользящего падения (рис. 4-5а), и перпендикулярного к дифрагирующему лучу для скользящего отражения (рис. 4-5б).

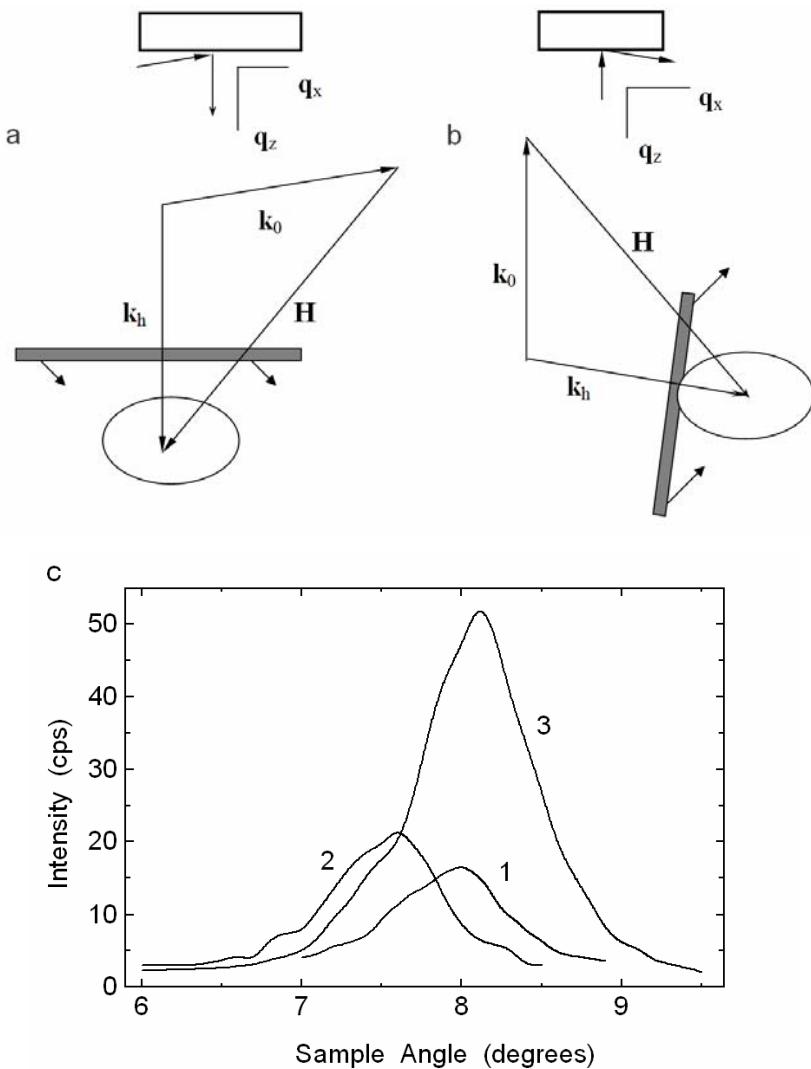


Рис. 4-5. Схемы направлений в обратном пространстве для асимметричного (115) Брэгговского отражения для скользящей падающей (а) и скользящей отраженной (б) геометрий. Обусловленные двойниками кривые качания, измеренные с широко открытым детектором (с).

Кривые качания, измеренные при вращении образца, позволяли измерить распределение интегральной интенсивности вдоль q_z и q_x направлений, соответственно. В предположении, что уширение линии определяется размерами двойников, размеры двойников параллельные и перпендикулярные к поверхности могут быть определены из полуширины (115) пиков для двух геометрий образца. Кривые качания для образцов представлены на рис. 4-5с (только для скользящего падения). При дозах имплантации

1×10^{14} , 1×10^{14} и 1×10^{14} см $^{-2}$ значения полуширин линий равны для двойников параллельных поверхности 2170, 2490 и 2770 угл. сек., а для перпендикулярных поверхности 2670, 2730 и 3095 угл. сек., соответственно. Видно, что при увеличении дозы имплантации полуширина возрастает, а размер двойников уменьшается. Эффективный размер двойников параллельный поверхности (τ_x) изменяется от 13 до 11 нм. Их размеры перпендикулярные к поверхности (τ_z) меньше на 10-15%. Эти результаты по порядку величины аналогичны средним размерам двойников, определенным с помощью TEM.

Сравнение кривых качания для различных образцов (рис.4-5с) выявило, что с увеличением дозы имплантации максимум и интегральная интенсивность пиков отражения от двойников возрастают. Эффективный объем рассеяния двойниками был определен для (115) интегрального коэффициента отражения. Интегральный коэффициент отражения был рассчитан как площадь под связанным с двойником пиком, деленная на интенсивность падающего луча. Отношение этой величины к рассчитанному коэффициенту интегральной интенсивности кремниевого 0.8 мкм слоя (равного толщине рекристаллизованного слоя) дает долю двойников в объеме рекристаллизованного слоя. Для доз имплантации 1×10^{14} , 1×10^{14} и 1×10^{14} см $^{-2}$ эта доля возрастает в последовательности 0.01, 0.016 и 0.024.

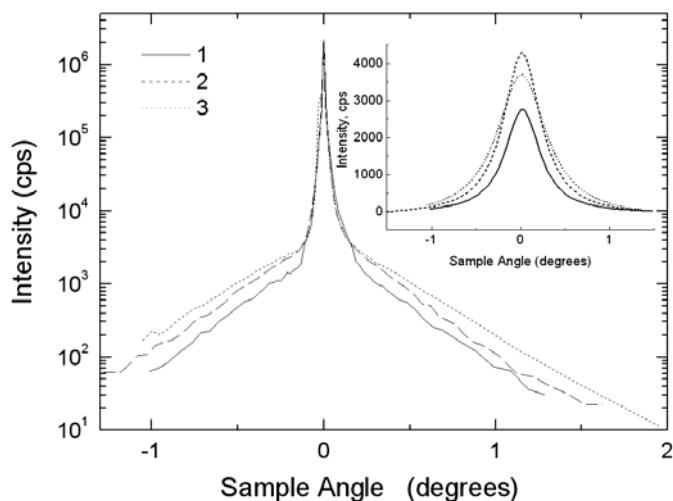


Рис. 4-6. Кривые качания θ сканирования, измеренного в двухкристальной системе с узкой щелью перед детектором, для симметричного Брэгговского отражения (111) для образцов, имплантированных ионами Eg с дозами (1) 1×10^{14} , (2) 3×10^{14} и (3) 9×10^{14} см $^{-2}$ и отожженных при 620°C. На вставке показаны аппроксимирующие пики диффузной интенсивности.

Интенсивное диффузное рассеяние наблюдается на хвостах кривых качания симметричного Брэгговского (111) отражения (см. рис. 4-6). Сравнение θ и ($\theta - 2\theta$) сканов, измеренных в двухкристальной системе с узкой щелью перед детектором,

показывает, что диффузная интенсивность резко распространяется в направлении нормальном к дифракционному вектору (т.е. параллельно поверхности кристалла). С большой вероятностью это означает, что дислокационный ансамбль вызывает диффузное рассеяние. Существование дислокаций в материале согласуется с нашими результатами по изучению ТЕМ. На рис. 4-6 также видно, что с увеличением дозы имплантации ионов Er интенсивность диффузного рассеяния возрастает.

Трудности в определении плотности дислокаций обусловлены тем, что в отличие от эпитаксиальных слоев мы не имеем отдельного пика интенсивности от поверхностных слоев, содержащих дислокации. Чтобы оценить плотность дислокаций из диффузного рассеяния оно должно быть отделено от когерентного рассеяния. Для этой цели хвосты кривых θ сканов были отрезаны при углах $\pm 0.15^\circ$ (точки перегибов на кривых качания) и аппроксимированы функцией Лоренца. Полученные пики диффузной интенсивности показаны на вставке рис. 4-6. Полуширины пиков равны 1690, 1840 и 2450 угл. сек. для доз имплантации 1×10^{14} , 1×10^{14} и $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Поскольку имеет место увеличение интенсивности в направлении нормальном к дифракционному вектору, то необходимо учитывать только разориентацию дифрагирующих плоскостей параллельных поверхности. При этом плотность дислокаций $N_{\text{дисл}}$ может быть рассчитана с помощью хорошо известного соотношения $N_{\text{дисл}} = w^2 / (4.36b^2)$ [254]. В этой формуле w - полуширина диффузного пика и b - перпендикулярная к поверхности проекция вектора Бюргерса. Мы предполагали, что имеем дело с дислокациями смешанного типа с (110) векторами Бюргерса, лежащими в (111) плоскостях скольжения. Рассчитанные значения плотности дислокаций составили 1.6×10^{10} , 1.8×10^{10} и $3.2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ для увеличивающихся доз имплантации. Видно, что плотность дислокаций незначительно возрастает с дозой имплантации. Поскольку ТЕМ анализ показал, что дислокационные ансамбли достаточно сложные, а выделение диффузного рассеяния не очень точное, то проведенная процедура может рассматриваться как приблизительная оценка плотности дислокаций. Наблюдавшееся нами увеличение интегральной интенсивности диффузного рассеяния может быть также обусловлено другими дефектами, дающими вклад в диффузное рассеяние, или тем, что напряженные области вокруг дислокационных линий не перекрываются.

Дополнительный отжиг образцов при 900°C не приводит к заметным изменениям дифракционной картины в симметричных и ассимметричных отражениях. Это свидетельствует о том, что дефектная картина рекристаллизованных слоев практически не изменяется в процессе последующего отжига. Тем не менее, необходимо отметить наличие незначительного снижения интенсивности диффузного

рассеяния на хвостах (111) кривых качания, что может быть связано с отжигом малых дефектов (например, преципитатов), которые дают вклад в диффузное рассеяние.

Таким образом, ТФЭ перекристаллизация слоев, аморфизованных во время имплантации ионов Er в (111) ориентированные кремниевые пластины, приводит к образованию мелких дислокационных петель с высокой концентрацией в нижнем слое и двойников и дислокаций в верхнем приповерхностном слое. Доза имплантации влияет на плотность и размеры образующихся во время отжига дефектов, но не на их тип. Вторая стадия отжига, проводящаяся при 900°C и оказывающая влияние на свойства электрически и оптически активных центров, практически не влияет на параметры двойников и дислокаций.

4.3. Развитие технологии структур светодиодов с электролюминесценцией ионов Er³⁺ в режиме пробоя p-n перехода.

К началу наших исследований было установлено, что наибольшая интенсивность ЭЛ ионов Er³⁺ при комнатной температуре наблюдается в структурах, изготовленных методом ТФЭ перекристаллизации слоев, аморфизованных при имплантации ионов Er с несколькими энергиями в диапазоне 0.2-5.25 МэВ и дозами $\sim 10^{15}$ см⁻² и О с энергиями и дозами, обеспечивающими постоянный концентрационный профиль, повторяющий профиль Er, но на порядок большей концентрацией, и работающих в режиме туннельного пробоя [206]. Анализ результатов исследований итальянской команды показал, что имеющаяся в нашем распоряжении установка High Voltage Engineering Europe B2K (находящаяся в институте автоматики и микроэлектроники РАН, г. Ярославль) обеспечивает имплантацию ионов Er с энергиями 0.8-2 МэВ и позволяет получать светоизлучающие слои достаточной ширины для работы прибора в режиме пробоя p-n перехода. Нами также было высказано предположение, что можно улучшить некоторые параметры СД структур, используя режим лавинного пробоя вместо туннельного, поскольку спектр генерируемых горячих носителей заряда сдвигается в область больших энергий. Наш вклад в развитие работ в этом направлении состоит в разработке технологии и исследовании свойств лавинных Si:(Er,O) СД, в которых эффективность возбуждения ЭЛ ионов Er³⁺ при комнатной температуре была увеличена более, чем на порядок величины, и исследовании влияния ориентации Si подложки на параметры СД, в частности, в обнаружении и объяснении эффекта температурного возгорания интенсивности ЭЛ ионов Er³⁺ в работающих в режиме пробоя (111)Si:(Er,O) СД.

Результаты этих исследований были опубликованы в [249, 255 - 262] и изложены в настоящем разделе диссертации.

Разработанная нами технология Si:(Er,O) СД структур с ЭЛ ионов Er^{3+} в режиме пробоя при комнатной температуре была основана на методе ТФЭ кристаллизации слоев кремния, аморфизованных при имплантации ионов Er [255 - 258]. Соимплантация ионов эрбия с энергиями (2.0 + 1.6) МэВ и дозами $(1-9)\times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и кислорода (0.28 + 0.22) МэВ/ $(1-9)\times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в полированные пластины (100)n-Cz-Si с удельным сопротивлением $\rho = 20 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и (111)n-Cz-Si с $\rho = 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ сопровождалась аморфизацией приповерхностного слоя. Отжиг при 620°/ 1 час. + 900°/ 0.5 час. в XCA с концентрацией четыреххлористого углерода или трихлорэтилена 0.5-1 мол.% приводил к перекристаллизации аморфного слоя и образованию эрбийсодержащих оптически и электрически активных центров в n⁺-Si:(Er,O) слое. Структуры с p⁺⁺-n⁺ переходами формировались имплантацией ионов бора (40 кэВ/ $5\times 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Сильнолегированный n⁺⁺-слой для омического контакта к обратной стороне пластины создавался имплантацией ионов Р (80 кэВ/ $1\times 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Все процессы ионной имплантации проводились при комнатной температуре. Отжиг радиационных дефектов и активация мелких акцепторных и донорных центров бора и фосфора проводился при 900°/ 0.5 час. в XCA. Мезадиоды с рабочей площадью $s = 2.3-6.5 \text{ мм}^2$ изготавливались напылением титана, никеля и золота или алюминия и травлением в СР-4.

Вольтамперные характеристики СД структур измерялись на прямоугольных импульсах на частоте $f \sim 30 \text{ Гц}$ и длительности $\Delta t = 0.5 \text{ мс}$. ЭЛ в диапазоне 80-300 К возбуждалась прямоугольными импульсами тока на частоте $\sim 30 \text{ Гц}$ при скважности 1:5. Излучение от образца собиралось системой линз и подавалось на вход монохроматора, разлагалось в нем в спектр, а затем сигнал с выхода монохроматора в инфракрасном (ИК) диапазоне 1.00-1.65 мкм регистрировался InGaAs неохлаждаемым диодом, а в видимом диапазоне - охлаждаемым до 77 К фотоэлектронным умножителем. Спектры ЭЛ, как правило, нормировались, используя функцию зависимости фототока регистрирующего устройства от длины волны.

4.4. (100)Si:(Er,O) светодиодные структуры с электролюминесценцией ионов Er^{3+} в режиме лавинного пробоя.

Технология первых лавинных Si:(Er,O) СД структур и их свойства были нами разработаны и исследованы в [255]. Исследование спектров обратного Резерфордовского рассеяния (RBS) протонов с энергией 234 кэВ после имплантации ионов Er с энергиями 2.0 и 1.6 МэВ и дозами $1\times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в полированные пластины

(100)n-Cz-Si показало, что спектры в случайному и каналирующем направлениях практически совпадают (рис. 4-7 кривые 1, 2), т.е. произошла полная аморфизация имплантированного слоя. Выбор энергий и доз при дополнительной имплантации ионов O ($(0.28 + 0.22)$ МэВ/ 1×10^{15} см $^{-2}$) для увеличения концентрации оптически активных Er-O центров выбирался таким образом, чтобы профили атомов Er и O были подобными, а концентрация атомов O была в десять раз выше. RBS исследования образцов после отжигов в XCA показали, что во время первого 620°C/1 час. отжига произошла ТФЭ кристаллизация аморфованного Si:(Er,O) слоя, а во время второго 900°C/0.5 час. отжига уменьшилась концентрация структурных дефектов и образовался высококачественный Si:(Er,O) слой: отношение интенсивностей обратнорассеянных протонов в каналирующем режиме к случайному в каналах после поверхностного пика, так называемый минимальный выход в канале, было меньше 3% (рис. 4-7 кривые 1, 3).

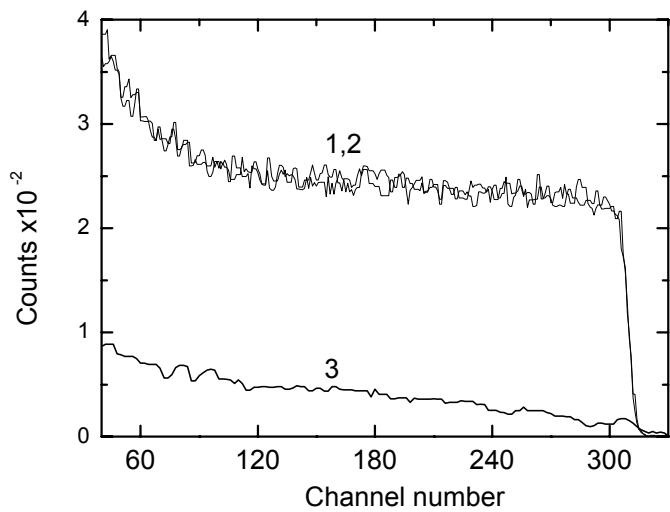


Рис. 4-7. RBS спектры (100) Si:(Er,O) слоя после имплантации (1, 2) и после отжига при 620°/ 1 час. + 900°/ 0.5 час. в XCA (1, 3). Кривая 1 измерена в случайному направлении, кривые 2 и 3 измерены в каналирующих направлениях.

Измерение ВФХ показало, что концентрация донорных центров в эпитаксиальном слое достигает значений 10^{17} см $^{-3}$. Имплантация ионов бора и фосфора с высокими дозами и последующий отжиг при 900°C/0.5 часа в XCA обеспечивали эффективную модуляцию слаболегированной n-базы структуры неосновными носителями заряда при протекании тока через СД структуру с p-n переходом, смещенным в прямом направлении. Концентрационные профили имплантированных примесей Er, O, B и P измерялись методом вторичной ионной масс-спектроскопии (SIMS), и максимальные значения составили 4.6×10^{18} Er/cm 3 и 5.0×10^{19} O/cm 3 . Глубина образовавшегося p $^{++}$ -n $^+$ перехода определялась методом косого шлифа с последующим

медным декорированием и составляла 0.35 мкм. Активная область мезаструктурь формировалась на фотолитографии. Мезаструктурь химически вытравливались в растворе CP4. Слои двуокиси кремния и нитрида кремния напылялись на травленую поверхность мезаструктурь для защиты. Контактные окна формировались на второй фотолитографии. Для металлических контактов напылялись титан и золото. На последней фотолитографии формировались металлические контакты для СД в виде кольца, закрывающего 4% рабочей площади, равной 6.42 мм². Поперечное сечение структуры СД показано на рис. 4-8.

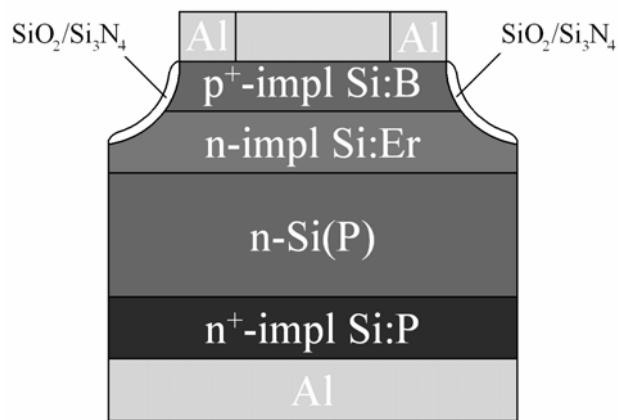


Рис. 4-8. Поперечное сечение мезаструктурь светодиода с электролюминесценцией ионов Er³⁺.

ВАХ СД структуры при 80 и 300 К показаны на рис. 4-9. При обратном смещении на образце экстраполированное значение напряжения пробоя возрастает с температурой. Анализ обратных ветвей ВАХ указывает на лавинный характер пробоя. Величина напряжения пробоя соответствует значениям, полученным, исходя из измеренных значений концентрации донорных центров.

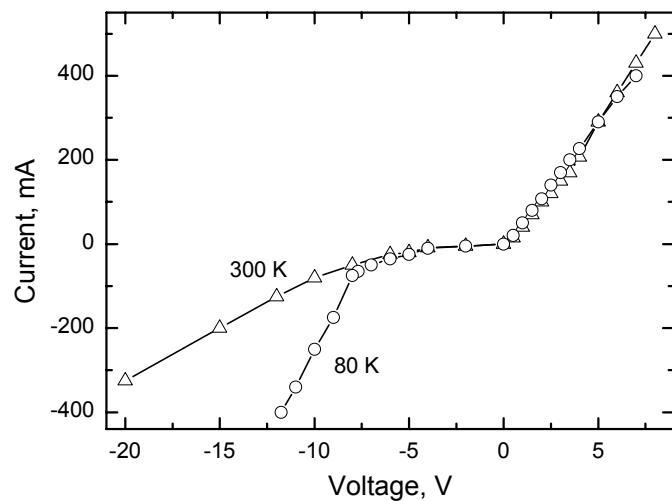


Рис. 4-9. ВАХ (100) Si:(Er,O) СД, измеренные при различных температурах.

Спектры ЭЛ образца, измеренные при 80 и 300 К и плотности обратного тока 4.6 А/см², показаны на рис. 4-10 (кривые 1 и 2, соответственно). Узкая линия люминесценции при 1.537 мкм наблюдается при обеих температурах. Никакого сдвига в положении пика линии не наблюдается, поскольку люминесценция обусловлена электронными переходами внутри 4f-оболочки ионов Er³⁺. С ростом температуры происходит только слабое уширение линии: ее полуширина возрастает от 20 нм при 80 К до 28 нм при 300 К. Полуширина линии при 300 К в режиме лавинного пробоя соизмерима с полушириной в режиме туннельного пробоя (33 нм) [227]. Кроме эрбиевой линии в спектрах ЭЛ наблюдается начинающееся при ~ 1.01 мкм и практически независящее от длины волны в области прозрачности кремния излучение, обусловленное генерацией горячих носителей заряда в режиме пробоя p-n перехода и их излучательной рекомбинацией. В ряде проведенных исследований [244, 263 - 265,] было показано, что это излучение в основном обусловлено прямыми переходами электронов между второй и нижней подзонами зоны проводимости кремния $\Delta_2 \rightarrow \Delta_1$. Краевая люминесценция кремния в спектрах ЭЛ не наблюдается.

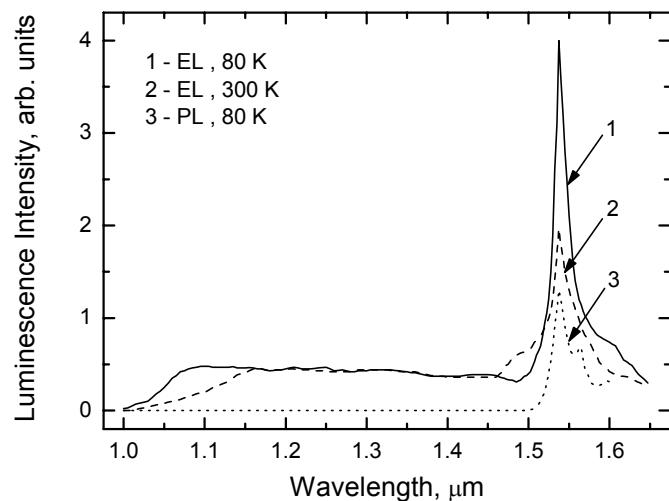


Рис. 4-10. Спектры ЭЛ и ФЛ при разных температурах. Спектры ЭЛ измерены в условиях пробоя при плотности тока 4.6 А/см².

Спектр возбужденной излучением 75 мВт галогенной лампы ФЛ этого же диода при 80 К показан на рис. 4-10 (кривая 3). Помимо доминирующего также наблюдаются два дополнительных максимума при 1.564 и 1.595 мкм, связанных с ФЛ ионов Er³⁺, но краевая ФЛ Si не регистрируется. При прямом смещении и 80 К в спектрах ЭЛ помимо эрбиевой люминесценции при 1.54 мкм присутствует полоса ЭЛ в диапазоне 1.4-1.5 мкм, обусловленная образовавшимися структурными дефектами [207, 266]. Интенсивности эрбиевой и дефектной ЭЛ при токах выше 2 А/см² были соизмеримы.

При одном и том же токе 2.3 A/cm^2 интенсивность ЭЛ ионов Er^{3+} при прямом смещении была на 40% меньше, чем при обратном смещении.

Зависимости интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} от плотности обратного тока при 80 и 300 К приведены на рис. 4-11. Пороговая плотность тока, когда регистрируется ЭЛ ионов Er^{3+} , составляет 0.6-0.7 A/cm^2 .

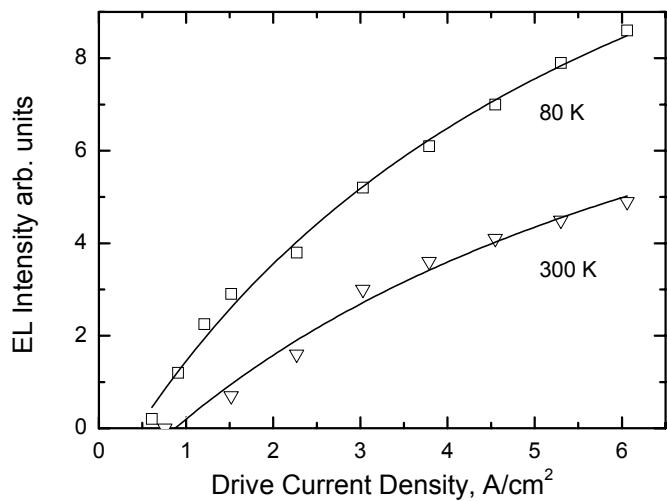


Рис. 4-11. Зависимость интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} от плотности обратного тока при разных температурах.

В том же самом диапазоне плотностей тока наблюдается практически независящее от длины волны излучение (см. рис. 4-10), интенсивность которого растет с током. Это излучение обусловлено генерацией горячих носителей заряда в режиме пробоя p-n перехода и их излучательной рекомбинацией [267]. Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что ударная ионизация горячими носителями заряда возбуждает ЭЛ ионов Er^{3+} в режиме лавинного пробоя p-n перехода.

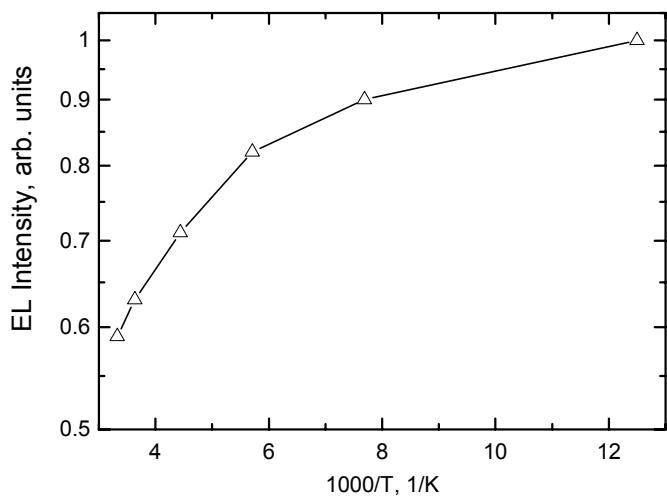


Рис. 4-12. Температурная зависимость интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} в условиях пробоя.

Температурная зависимость интенсивности эрбиевой ЭЛ при плотности обратного тока 4.6 A/cm^2 показана на рис. 4-12. С ростом температуры от 80 до 300 К интенсивность эрбиевой ЭЛ уменьшается только в 1.7 раза. Такое незначительное уменьшение интенсивности ЭЛ в режиме лавинного пробоя аналогично температурному гашению ЭЛ в режиме туннельного пробоя [206, 227]. При плотности прямого тока 4.6 A/cm^2 интенсивность эрбиевой ЭЛ уменьшается более, чем на порядок величины при увеличении температуры от 80 до 300 К.

Таким образом, мы наблюдали ЭЛ ионов Er^{3+} в лавинных (100)Si:(Er,O) СД при комнатной температуре. Представленные результаты впервые показали, что ударная ионизация в режиме лавинного пробоя может использоваться для возбуждения эрбиевой люминесценции. При увеличении температуры от 80 до 300 К интенсивность эрбиевой люминесценции уменьшается только в 1.7 раза.

4.5. Эффективность возбуждения электролюминесценции ионов Er^{3+} в режиме пробоя р-п перехода при комнатной температуре.

Важным параметром СД является эффективность возбуждения ЭЛ. Авторы работы [245] впервые исследовали зависимость интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} от плотности обратного тока в (100)Si:(Er,O) туннельных СД. Согласно работам [244, 245] в условиях ударного механизма возбуждения горячими носителями заряда для нахождения зависимости интенсивности эрбиевой ЭЛ (EL) от плотности протекающего через образец тока (j) необходимо решить кинетическое уравнение, учитывающее процессы возбуждения и девозбуждения ионов Er^{3+} :

$$dN^*/dt = \sigma j(N - N^*)/q - N^*/\tau, \quad (4-1)$$

где N и N^* - концентрации всех и возбужденных ионов Er^{3+} , σ - эффективное сечение возбуждения ионов Er^{3+} , τ - время жизни возбужденного состояния $^4\text{I}_{13/2}$, q - заряд электрона. Интенсивность ЭЛ пропорциональна N^*/τ_{rad} , где τ_{rad} – излучательное время жизни ионов Er^{3+} . Решение уравнения (4-1) в стационарном состоянии определяет зависимость интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} от плотности тока и описывается выражением:

$$EL / EL_{\text{max}} = [\sigma\tau(j-j_{\text{thr}})/q] / [\sigma\tau(j-j_{\text{thr}})/q + 1], \quad (4-2)$$

где EL_{max} - максимальная интенсивность ЭЛ, j_{thr} - пороговая плотность тока, когда появляется эрбиевая ЭЛ. Оказалось, что параметр $\sigma\tau$ фактически характеризует

эффективность возбуждения люминесценции, т.е. чем больше это произведение, тем быстрее достигается максимальная интенсивность ЭЛ.

Для того чтобы разделить вклад процессов возбуждения и девозбуждения в произведении $\sigma\tau$, можно провести независимые измерения сечения возбуждения σ и времени жизни τ [245]. Для описания кинетики нарастания интенсивности эрбиевой ЭЛ от времени t после подачи на диод прямоугольных импульсов тока различной амплитуды необходимо решить уравнение (4-1). Эта зависимость описывается выражением:

$$EL(t)/EL_{max} = \{[\sigma\tau(j-j_{thr})/q]/[\sigma\tau(j-j_{thr})/q + 1]\} \{1 - \exp[-(\sigma(j-j_{thr})/q + 1/\tau)t]\}. \quad (4-3)$$

Значение интенсивности ЭЛ приближается к стационарному состоянию с характеристическим временем τ_{on} , определяемым выражением:

$$1/\tau_{on} = \sigma(j-j_{thr})/q + 1/\tau. \quad (4-4)$$

Из выражения (4-4) видно, что зависимость величины обратной постоянной нарастания интенсивности ЭЛ (τ_{on}) от обратного тока представляет собой прямую линию. Значение эффективного сечения возбуждения ионов Er^{3+} определяется из наклона этой зависимости, а времени жизни ионов Er^{3+} в возбужденном состоянии – из пересечения прямой с осью абсцисс.

4.5.1. (111)Si:(Er,O) лавинные светодиоды.

В разделе 4.2. нами было показано, что использование подложек Si с (111) ориентацией поверхности приводит к качественному изменению спектров структурных дефектов в Si:(Er,O) ТФЭ слоях. Поэтому можно было ожидать появления целого ряда особенностей в природе образующихся оптически и электрически активных центров и люминесцентных свойствах СД структур. Исследование ЭЛ в лавинных (111) Si:(Er,O) СД структурах было впервые нами проведено в работах [249, 256, 257]. Условия изготовления СД (режимы имплантации, отжигов, нанесения контактов и формирования краевого контура) были аналогичны описанным в предыдущем параграфе для лавинных (100) Si:(Er,O) СД. Были изготовлены мезадиоды с разной рабочей площадью $s = 3-5.5 \text{ mm}^2$.

Обратная ветвь ВАХ при разных температурах показана на рис. 4-13. Экстраполированное напряжение пробоя при комнатной температуре равно 6.7 В. Наблюдается положительный температурный коэффициент напряжения пробоя.

Величина напряжения пробоя и его температурная зависимость свидетельствуют, что в исследованных диодах имеет место лавинный пробой.

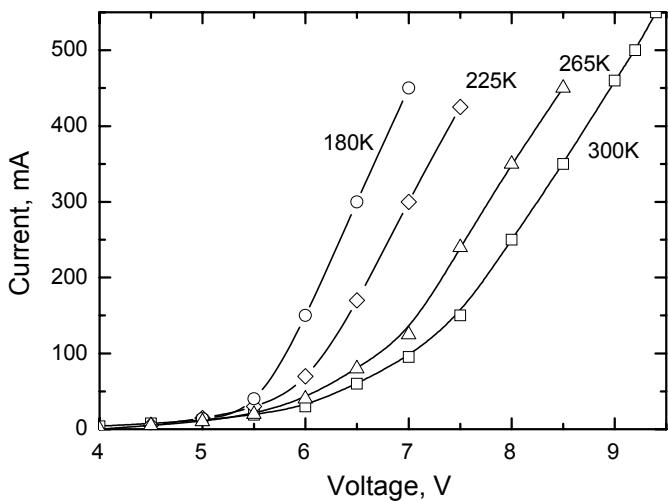


Рис. 4-13. Обратная ветвь BAX (111) Si:(Er,O) диода, измеренная при разных температурах. $s = 5.5 \text{ mm}^2$.

Спектры ЭЛ в диоде, смещенном в прямом (при 80 К) и обратном (при 300 К) направлениях при плотностях тока 6.25 A/cm^2 показаны на рис. 4-14. В обоих спектрах наблюдается резкая линия люминесценции на длине волны $\lambda = 1.538 \text{ мкм}$, обусловленная электронными переходами внутри 4f-оболочки ионов Er^{3+} . При прямом смещении кроме эрбииевой линии наблюдается достаточно сильное излучение в диапазоне $\lambda = 1.4-1.65 \text{ мкм}$. Это излучение, по-видимому, обусловлено образовавшимися в процессе ТФЭ кристаллизации структурными дефектами, которые были выявлены методом ТЕМ. Интенсивность эрбииевой линии при прямом смещении убывает с увеличением температуры быстрее, чем интенсивность дефектной полосы, и не регистрируется при комнатной температуре.

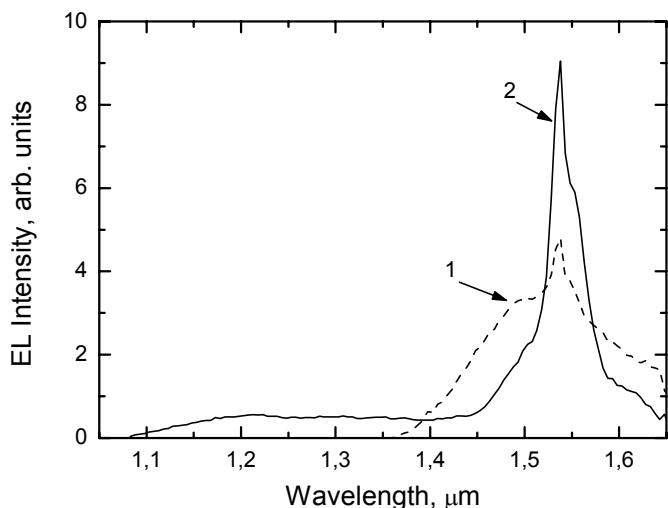


Рис. 4-14. Спектры ЭЛ в диоде, смещенном в прямом направлении при 80 К (1) и обратном направлении при 300 К (2) при плотностях тока $6,25 \text{ A/cm}^2$.

ЭЛ ионов эрбия при обратном смещении появляется при плотности тока, превышающей некоторое пороговое значение, соответствующее началу лавинного умножения. При этом, кроме эрбиевой линии появляется практически независящее от длины волны излучение в ИК диапазоне (рис. 4-14), а также излучение в видимом диапазоне (см. рис. 4-15), которое наблюдается в темноте невооруженным глазом на не покрытой металлом поверхности образца.

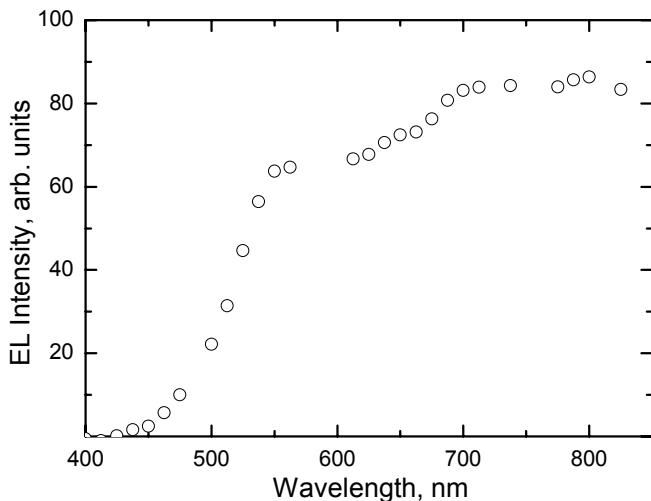


Рис. 4-15. Спектр ЭЛ, наблюдаемый на непокрытой поверхности лавинного (111)Si:(Er,O) СД при плотности обратного тока равной 4 A/cm^2 .

Такое излучение наблюдалось как при лавинном, так и при туннельном пробое кремниевых р-п переходов и связано с генерацией горячих носителей заряда и их излучательной рекомбинацией при внутризонных переходах [267]. Присутствие горячих носителей во время лавинного пробоя является существенным аргументом в пользу того, что возбуждение ЭЛ ионов Er^{3+} происходит по ударному механизму. В этом случае все ионы Er^{3+} , расположенные в области пространственного заряда, могут быть возбуждены. Важно также отметить, что при обратном смещении не наблюдается так называемой дефектной люминесценции, связанной с образованием структурных дефектов.

Распределение интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} по поперечному сечению образца в режиме лавинного пробоя при плотности обратного тока 1.8 A/cm^2 показано на рис. 4-16. Однородное распределение интенсивности по рабочей (центральная часть) области свидетельствует, что имеет место однородный лавинный пробой. Провал в интенсивности соответствует окружающей рабочей области, покрытой металлическим контактом. Возрастание интенсивности ЭЛ на периферии обусловлено многократными отражениями излучения в подложке. Важно отметить, что лавинные СД с (111) ориентацией поверхности значительно превосходят диоды с ориентацией (100) прежде

всего по однородности распределения излучения по площади р-п перехода. Как следствие, люминесцентные параметры лавинных (111)Si:Er:O СД хорошо воспроизводятся, тогда как при (100) ориентации наблюдается значительный разброс люминесцентных параметров даже в пределах одной технологической партии диодов.

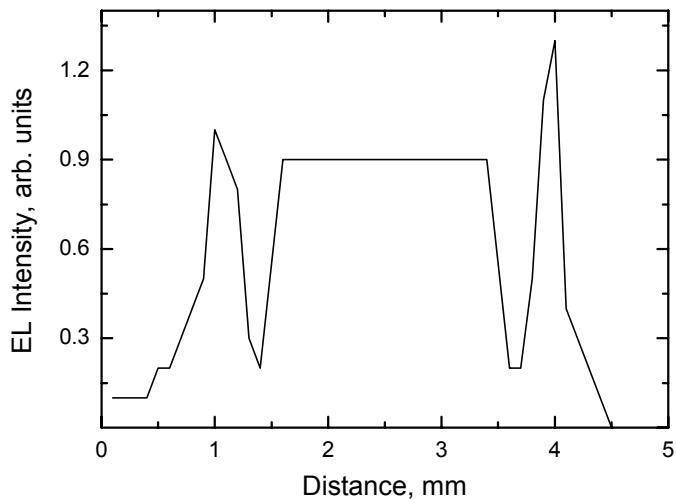


Рис. 4-16. Распределение интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} по поперечному сечению СД.

Зависимость интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} на $\lambda = 1.538$ мкм от плотности обратного тока приведена на рис. 4-17. На этом же рисунке для исследованного диода приведена зависимость интенсивности ЭЛ горячих носителей заряда в режиме лавинного умножения на $\lambda = 1.42$ мкм от плотности обратного тока.

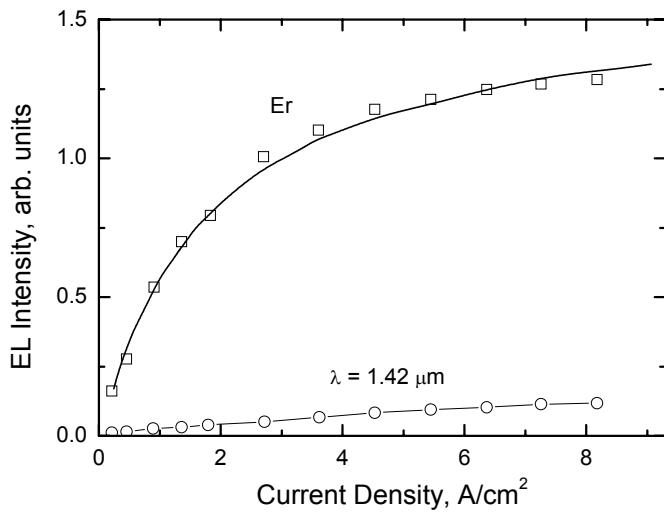


Рис. 4-17. Зависимость интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} на $\lambda = 1.538$ мкм и излучения горячих носителей заряда на $\lambda = 1.42$ мкм от плотности обратного тока в СД с $s = 5.5$ мм².

Как было сказано выше, согласно работе [245] в предположении об ударном возбуждении ионов Er^{3+} горячими носителями, зависимость интенсивности эрбивой ЭЛ от плотности протекающего через образец тока описывается выражением (4-2).

Апроксимация данных рис. 4-17 дает значение $\sigma\tau = 8.7 \times 10^{-20}$ см²сек. Это значение на порядок величины выше, чем наблюдалось в [245] для туннельных диодов. Иными словами, при лавинном пробое насыщение эрбиевой ЭЛ наблюдается при плотности тока, на порядок величины меньшей, чем в случае туннельного пробоя.

Значения эффективного сечения возбуждения ЭЛ ионов Er³⁺ и времени их жизни в возбужденном состоянии (параметры σ и τ) для этого же диода определялись из измерений кинетики нарастания интенсивности эрбиевой ЭЛ от времени t после подачи на диод прямоугольных импульсов тока различной амплитуды [245]. Эта зависимость описывается выражением (4-3). На рис. 4-18 приведены экспериментальные зависимости кинетики нарастания ЭЛ ионов Er³⁺ от времени t после подачи напряжения при разных значениях обратного тока. Апроксимация экспериментальных зависимостей позволила для каждого значения тока определить постоянную времени нарастания интенсивности ЭЛ τ_{on} .

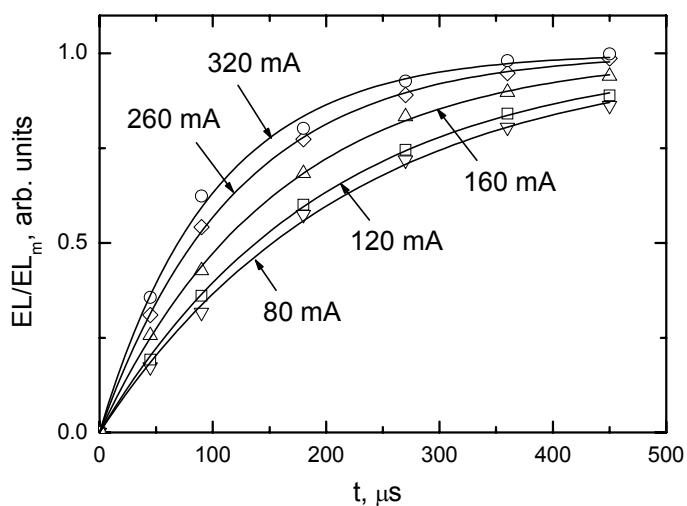


Рис. 4-18. Зависимость интенсивности эрбиевой ЭЛ от времени при разных значениях обратного тока.

Апроксимация экспериментальных зависимостей на рис. 4-18 позволила для каждого значения тока определить постоянную времени нарастания интенсивности ЭЛ τ_{on} . Используя расчетные значения τ_{on} , была построена зависимость величины $1/\tau_{on}$, обратной постоянной времени нарастания интенсивности ЭЛ, от амплитуды приложенного тока, которая приведена на рис. 4-19. Апроксимация данных рис. 4-19 с помощью формулы (4-4) дала значения $\sigma = 2.25 \times 10^{-16}$ см² и $\tau = 383$ мкsec. Их произведение совпадает со значением, независимо вычисленным для этого же образца по данным, представленным на рис. 4-17. По сравнению с соответствующими значениями, полученными для туннельных диодов ($\sigma = 6 \times 10^{-17}$ см² и $\tau = 100$ мкс) [245], наблюдается увеличение σ и τ в ~3.8 раза.

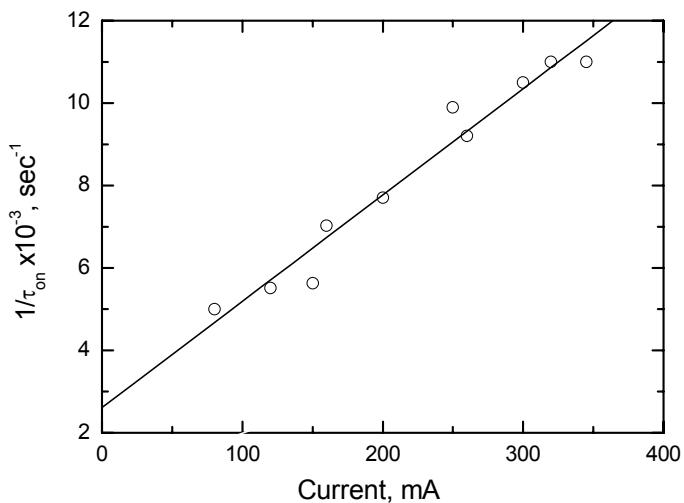


Рис. 4-19. Зависимость расчетного значения обратной величины постоянной времени нарастания интенсивности ЭЛ от обратного тока.

Таким образом, полученная нами эффективность возбуждения эрбиевой ЭЛ при комнатной температуре в режиме лавинного пробоя более чем на порядок величины выше, чем в исследованных ранее образцах при туннельном пробое. Можно предположить, что увеличение эффективного сечения возбуждения ЭЛ обусловлено изменением энергетического спектра (увеличением средней энергии) горячих носителей заряда при изменении механизма пробоя, а увеличение времени жизни в возбужденном состоянии – уменьшением поля в области пространственного заряда р-п перехода. Значения τ и $\sigma\tau$ для различных образцов изменились в пределах 280-390 мкsec и $(6-9) \times 10^{-20} \text{ см}^2 \text{ сек}$, соответственно.

Разработанная нами технология, основанная на ТФЭ перекристаллизации аморфизованных имплантаций ионов эрбия и кислорода, позволяет изготовить лавинные СД на основе монокристаллического кремния. В (111) Si:(Er,O) лавинных СД структурах при комнатной температуре эффективность возбуждения эрбиевой ЭЛ выше, а плотность тока, при котором наблюдается насыщение ЭЛ, ниже, чем в описанных в литературе туннельных СД [245].

4.5.2. (111) Si:(Er,O) туннельные светодиоды.

Использование в качестве подложек кремниевых пластин монокристаллического кремния с (111) ориентацией поверхности вместо традиционно используемой в микроэлектронике (100) ориентации привело к качественному изменению спектра протяженных дефектов в эпитаксиальном n-Si:(Er,O) слое. В предыдущем разделе было продемонстрировано, что использование таких слоев в лавинных СД позволило достигнуть повышенных значений эффективности возбуждения ЭЛ ионов Er³⁺, сечения

возбуждения ионов Er^{3+} и времени их жизни в возбужденном состоянии. В настоящем разделе будут представлены результаты наших исследований, которые были получены при использовании (111) подложек для изготовления туннельных СД [259].

Исследования структур Si, легированного Er, проводились с целью создания светоизлучающих приборов для кремниевой оптоэлектроники. На момент проведения работы наибольшая интенсивность ЭЛ в СД при комнатной температуре наблюдалась в режиме пробоя p-n перехода, смешенного в обратном направлении. Для практического использования таких СД необходимо было решить две основные задачи - повышение интенсивности ЭЛ и быстродействия. Повышение интенсивности может быть достигнуто за счет увеличения концентрации возбуждаемых редкоземельных ионов Er. Скорость нарастания интенсивности ЭЛ редкоземельных ионов Er^{3+} при протекании через СД тока плотностью j характеризуется постоянной времени τ_{on} , которая определяется формулой (4-4) и может быть увеличена при увеличении эффективного сечения возбуждения ионов σ и уменьшении времени их жизни в возбужденном состоянии τ . В исследованных ранее туннельных (100)Si:(Er,O) СД, работающих в режиме туннельного пробоя, $\sigma \approx 6 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ и $\tau \approx 100 \text{ мкс}$ [245]. Интенсивность ЭЛ ионов эрбия в таких диодах насыщается при $j \sim 200 \text{ A/cm}^2$. При такой плотности тока значения τ_{on} относительно велики ($\sim 12 \text{ мкс}$) из-за малых значений σ . При $j = 50 \text{ A/cm}^2$ τ_{on} еще больше ($\sim 34 \text{ мкс}$). В лавинных (111)Si:(Er,O) СД, работающих в режиме лавинного пробоя, $\sigma \approx 2 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ и $\tau \approx 380 \text{ мкс}$ [257]. Образование Er-содержащих центров с большими значениями σ позволяет в таком СД при $j = 50 \text{ A/cm}^2$ достигнуть значений $\tau_{on} \approx 15 \text{ мкс}$. В работах [244, 245] было показано, что за счет Оже-девозбуждения ионов Er^{3+} с передачей энергии свободным носителям заряда в Si:(Er,O) СД при работе в режиме как прямого, так и обратного смещения времена спада интенсивности ЭЛ ионов Er τ_{off} могут быть получены весьма малыми. Экспериментальные же значения τ_{off} в диодах, работающих в режимах туннельного [245] или лавинного [249] пробоя, были $\sim 10 \text{ мкс}$ и характеризовали быстродействие регистрирующей системы. В настоящем разделе будут представлены технология и характеристики (111)Si:(Er,O) СД структур, работающих в режиме туннельного пробоя при комнатной температуре. В них было обнаружено образование двух люминесцентных центров, один из которых характеризуется максимальным сечением возбуждения ЭЛ, минимальным временем жизни ионов Er^{3+} в возбужденном состоянии и, соответственно, наивысшей скоростью нарастания интенсивности ЭЛ. Впервые при комнатной температуре была измерена "собственная" постоянная времени спада

интенсивности ЭЛ, обусловленная передачей энергии от возбужденных ионов эрбия свободным носителям заряда.

Условия изготовления туннельных (111)Si:(Er,O) СД структур (режимы имплантации, отжигов, нанесения контактов и формирования краевого контура) были аналогичны описанным в предыдущих параграфах для лавинных (100) и (111)Si:(Er,O) СД. Отличия заключались в увеличении дозы имплантации ионов: 3×10^{14} Er/cm² и 3×10^{15} O/cm². По данным SIMS в результате имплантации и отжигов слой кремния был легирован примесью Er с практически постоянной концентрацией $\sim 1 \times 10^{19}$ см⁻³ на расстоянии 0.5 – 0.8 мкм от поверхности полупроводника. Концентрация электрически активных донорных центров, определенная из ВФХ, составляла $\sim 1 \times 10^{18}$ см⁻³. По данным SIMS концентрация атомов бора в максимуме достигала $\sim 3 \times 10^{20}$ см⁻³. Мезадиоды имели рабочую площадь $S = 2.3$ мм². Некоторые особенности были при измерении ЭЛ. Во-первых, ЭЛ возбуждалась прямоугольными импульсами тока с фронтами менее 0.1 мкс. Во-вторых, для измерения кинетик нарастания и спада интенсивности ЭЛ использовался более быстродействующий, но менее чувствительный, чем при измерении спектральных характеристик усилитель фототока InGaAs неохлаждаемого диода. Для компенсации потери в чувствительности в этом случае излучение направлялось на широкополосный фильтр, пропускающий на фотоприемник весь спектр излучения ионов эрбия, относящийся к переходам электронов с первого возбужденного состояния в основное. Время реакции τ_{resp} светорегистрирующей системы на световой импульс с временами нарастания и спада интенсивности $\tau_{\text{light}} \leq 0.1$ мкс в этом случае не превышало 1.5 мкс.

Обратная ветвь ВАХ диодной структуры при разных температурах показана на рис. 4-20. Наблюдающееся увеличение экстраполированного напряжения пробоя при

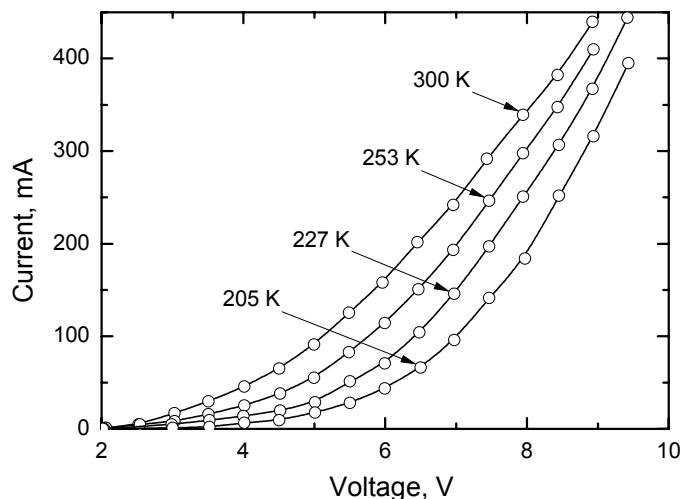


Рис. 4-20. Обратная ветвь ВАХ диода при различных температурах.

понижении температуры характерно для туннельных диодов. Однако, величина экстраполированного напряжения пробоя при 300 К (~ 4.2 В) свидетельствует, что определенный вклад в формирование обратного тока могут вносить носители заряда, возникающие в результате лавинного умножения [268].

Спектры ЭЛ при 300 К для диода, смещенного в обратном направлении, при различных токах показаны на рис. 4-21. Помимо пика с максимумом при $\lambda = 1.538$ мкм, обусловленного излучательными переходами электронов между расщепленными в кристаллическом поле уровнями $^4I_{13/2}$ и $^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , в области прозрачности кремния наблюдается относительно слабое и почти не зависящее от λ излучение, обусловленное переходами горячих электронов внутри зоны проводимости кремния (так называемая “горячая” ЭЛ) [267].

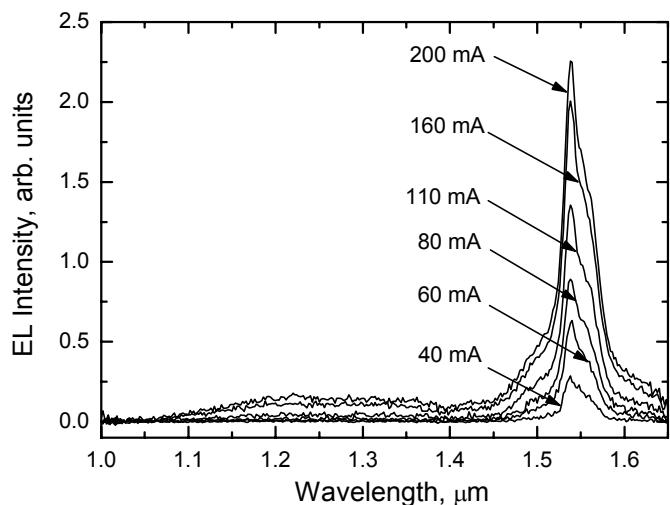


Рис. 4-21. Спектры ЭЛ светодиода измеренные при различных обратных токах и 300 К.

Зависимости интенсивности эрбиевой ЭЛ при $\lambda = 1.538$ мкм и горячей ЭЛ при $\lambda = 1.45$ мкм от обратного тока в диодной структуре при 300 К, представлены на рис. 4-22. ЭЛ ионов Er^{3+} возникает при токе ~ 25 мА. Интенсивность ЭЛ горячих носителей может быть описана двумя прямыми линиями с пороговыми значениями тока $j_{thrS} \sim 25$ мА (начало появления ЭЛ горячих носителей) и $j_{thrS} \sim 75$ мА (начало ее интенсивного роста). На рис. 4-23 представлены кинетики нарастания интенсивности ЭЛ при различных величинах амплитуды импульсов тока прямоугольной формы, протекающих через образец, и спада интенсивности ЭЛ после пропускания тока с амплитудой 0.4 А.

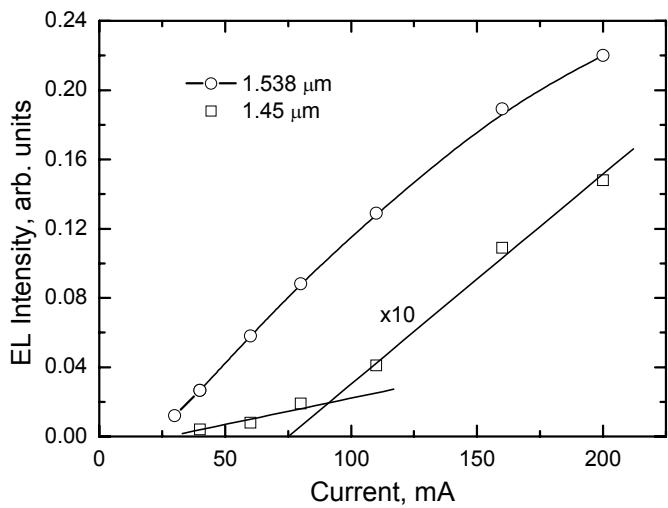


Рис. 4-22. Зависимости интенсивности ЭЛ на длинах волн $\lambda = 1.538$ мкм и $\lambda = 1.45$ мкм от обратного тока при 300 К.

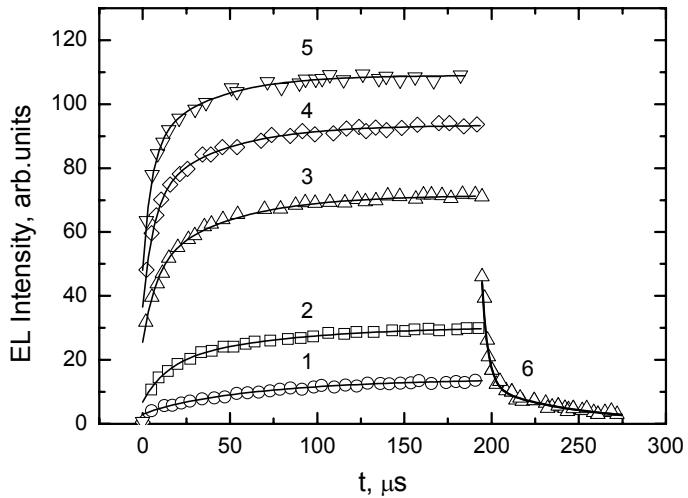


Рис. 4-23. Кинетика нарастания (1-5) и спада (6) ЭЛ при различных обратных токах, А: 1 – 0.1; 2 – 0.2; 3,6 – 0.4; 4 – 0.6; 5 – 0.8. Сплошные линии – аппроксимация экспериментальных данных формулой (4-5) для 1–5 и формулой (4-6) для 6.

При наличии одного типа центров кинетика нарастания интенсивности ЭЛ ионов эрбия (EL_{Er}) обычно хорошо описывается выражением, аналогичным формуле (4-3) [245, 257]:

$$EL_{Er} = (EL_{Er})_m [1 - \exp(-t/\tau_{on})], \quad (4-5)$$

где $(EL_{Er})_m$ – максимальное значение интенсивности ЭЛ при фиксированном значении плотности тока, t – время после подачи импульса тока, и τ_{on} определяется формулой (4-4). При наличии ЭЛ горячих носителей интенсивность измеряемой ЭЛ (EL) определяется следующим выражением:

$$EL = EL_{Si} + (EL_{Er})_m [1 - \exp(-t/\tau_{on})], \quad (4-6)$$

где EL_{Si} – интенсивность ЭЛ горячих носителей, которая при наших экспериментальных условиях и $t \geq 1.5$ мкс не зависит от времени, поскольку время установления ЭЛ горячих носителей меньше 200 нс [269]. Представленные на рис. 4-23 экспериментальные зависимости неудовлетворительно описываются уравнением (4-6), но хорошо аппроксимируются выражением:

$$EL(t) = EL_{Si} + (EL_{Er})_{m1} [1 - \exp(-t/\tau_{on1})] + (EL_{Er})_{m2} [1 - \exp(-t/\tau_{on2})], \quad (4-7)$$

т.е. в рамках представлений о наличии в образце двух типов независимо возбуждаемых Er-содержащих центров с различными постоянными времени нарастания интенсивности ЭЛ (τ_{on1} и τ_{on2}), каждое из которых описывается формулой (4-4) и различными максимальными значениями интенсивности их ЭЛ ($(EL_{Er})_{m1}$ и $(EL_{Er})_{m2}$). При этом оказалось, что два Er-содержащих центра возбуждаются при разных значениях порогового тока ($j_{thr1} \approx 25$ мА и $j_{thr2} \approx 75$ мА), а $(EL_{Er})_{m2} \approx 2(EL_{Er})_{m1}$ в условиях, когда $(EL_{Er})_{m1}$ и $(EL_{Er})_{m2}$ практически перестают зависеть от j .

На рис. 4-24 приведены расчетные значения величины $1/\tau_{on}$, обратной постоянной времени нарастания интенсивности ЭЛ, для двух типов центров при различных значениях обратного тока. Апроксимация данных рис. 4-24 формулой (4-4) позволила получить значения $\sigma_1 \approx 8 \times 10^{-17} \text{ см}^2$, $\tau_1 \approx 85$ мкс, $\sigma_2 \approx 7 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ и $\tau_2 \approx 17$ мкс.

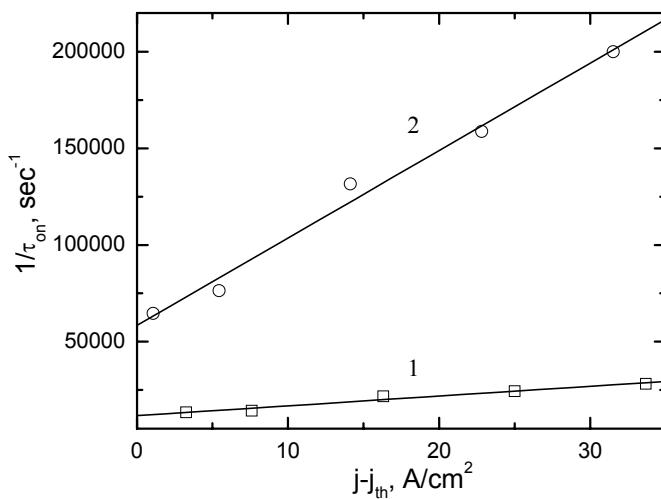


Рис. 4-24. Зависимости величины, обратной постоянной времени нарастания интенсивности ЭЛ, от разности измеряемой и пороговой плотности тока для центров первого (1) и второго (2) типа.

ЭЛ ионов эрбия для первого типа центров появляется одновременно с ЭЛ горячих носителей, а значения σ_1 и τ_1 близки к значениям для центров, наблюдавшихся в туннельных диодах в [245] ($\sigma = 6 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ и $\tau = 100$ мкс), для которых был определен

ударный механизм возбуждения ЭЛ ионов эрбия [270]. Это свидетельствует, что возбуждение центров первого типа происходит горячими носителями по ударному механизму. Интенсивный рост ЭЛ горячих носителей и появление ЭЛ ионов эрбия в центрах второго типа при $j \geq j_{thr2}$, по-видимому, связан с появлением лавинного умножения носителей заряда в р-п переходе. Можно предположить два механизма возбуждения ионов эрбия в этих центрах: ударное возбуждение горячими электронами, появившимися в верхней подзоне Δ_2 зоны проводимости и Оже-возбуждение в результате рекомбинации электронов и дырок, возникающих при лавинном умножении. Отметим, что относительно малое время жизни ионов Er^{3+} в возбужденном состоянии ($\tau \sim 25$ мкс при температуре ~ 160 К) для центров, находящихся в области пространственного заряда обратносмещенного р-п перехода, ранее наблюдалось в [244]. Поскольку центры второго типа характеризуются наибольшими значениями σ и наименьшими значениями τ , из зарегистрированных в обратносмещенных р-п переходах, в исследованных нами диодах имеет место минимальное время нарастания интенсивности ЭЛ этих центров при фиксированной плотности тока. Так при $j = 50$ A/cm^2 $\tau_{on} \cong 4$ мкс, что значительно меньше вышеприведенных значений для ранее исследованных туннельных и лавинных диодов.

Кинетика спада интенсивности ЭЛ ионов эрбия после выключения обратного тока хорошо описывается выражением:

$$EL(t) = (EL_{Er})_1 \exp(-t/\tau_1) + (EL_{Er})_2 \exp(-t/\tau_2) + (EL_{Er})_3 \exp(-t/\tau_3), \quad (4-8)$$

где $\tau_3 \cong 3$ мкс. Оказалось, что $(EL_{Er})_3 \cong 2 [(EL_{Er})_1 + (EL_{Er})_2]$. Два первых члена в (4-8) описывают процесс девозбуждения ионов эрбия, оставшихся в области пространственного заряда р-п перехода при выключении тока. Появление третьего компонента спада интенсивности ЭЛ ионов эрбия обусловлено их девозбуждением в электронейтральной области. Наиболее вероятным механизмом девозбуждения ионов является их Оже-взаимодействие со свободными электронами, концентрация которых в электронейтральной области довольно высока [244, 245]. Константа этого процесса определяется выражением:

$$C_A = 1/n\tau_3, \quad (4-9)$$

где n – концентрация свободных электронов в электронейтральной области. В нашем случае $C_A \cong 3 \times 10^{-13} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$, что достаточно хорошо согласуется с данными для Оже-константы, полученными в [244, 245], и подтверждает доминирующую роль Оже-механизма девозбуждения.

Таким образом, нами впервые изготовлены и исследованы работающие в режиме пробоя р-п перехода туннельные (111)Si:(Er,O) СД. В СД наблюдалось образование Er-содержащих центров с максимальными значениями эффективного сечения возбуждения ЭЛ ионов эрбия и минимальными значениями времени их жизни в возбужденном состоянии, благодаря чему наблюдалось снижение в несколько раз постоянной времени нарастания интенсивности эрбийовой ЭЛ по сравнению с ранее достигнутыми значениями при тех же значениях плотности тока. Впервые измерена постоянная времени спада ЭЛ Er-содержащих центров после выключения обратного тока при комнатной температуре. При этом время спада определяется процессом Оже-девозбуждения Er-содержащих центров с передачей энергии свободным электронам.

4.6. Температурная зависимость интенсивности электролюминесценции ионов Er^{3+} в (111)Si:(Er,O) светодиодах в режиме пробоя р-п перехода.

В предыдущем разделе было продемонстрировано, что обусловленное использованием подложек монокристаллического кремния с (111) ориентацией поверхности изменение спектра протяженных дефектов в эпитаксиальном Si:(Er,O) слое привело к формированию новых Er-содержащих люминесцентных центров и, как следствие, к существенным изменениям таких характеристик лавинных и туннельных (111)Si:(Er,O) СД как эффективность возбуждения ЭЛ ионов Er^{3+} при комнатной температуре. В настоящем разделе будут представлены результаты наших исследований температурной зависимости интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} в туннельных и лавинных (111)Si:(Er,O) СД, которые были опубликованы в [256, 258, 262] и в которых впервые наблюдался эффект температурного возгорания интенсивности ЭЛ Er-содержащих центров.

4.6.1. (111)Si:(Er,O) лавинные светодиоды.

Ранее было установлено, что в режиме туннельного или лавинного пробоя (100) Si:(Er,O) СД наблюдается незначительное (в несколько раз) снижение интенсивности ЭЛ Er-содержащих центров при повышении температуры от 77 до 300 К [206, 255, 271]. В настоящем разделе будут представлены результаты исследований, в которых впервые был обнаружен эффект температурного возгорания интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} в диапазоне температур 150-180 К, а в нижней половине запрещенной зоны эпитаксиального, легированного эрбием и кислородом п- слоя обнаружено существование дырочных ловушек, ответственных за аномальное поведение ЭЛ. В

одних и тех же образцах эрбиевая ЭЛ при высоких температурах наблюдалась в режиме лавинного пробоя, а при низких температурах - туннельного пробоя.

Технология изготовления и ряд параметров исследованных в данном разделе лавинных (111)Si:(Er,O) СД были приведены в разделе 4.4. Условия проведения люминесцентных измерений описаны в главе 4.5. Электрофизические свойства исследовались методами ВФХ, термостимулированной емкости и изотермической релаксации емкости. Емкостные измерения проводились на частоте 300 кГц при амплитуде сигнала 10 мВ. Диоды имели рабочую площадь $S = 0.6\text{--}5.5 \text{ mm}^2$.

Впервые увеличение интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} при 300 К по сравнению с интенсивностью при 85 К наблюдалось нами в работе [256]. В спектрах ЭЛ образца с $S = 5.4 \text{ mm}^2$, измеренных при обратном токе $I = 200 \text{ mA}$, узкая люминесцентная линия с максимумом при $\lambda = 1.538 \text{ мкм}$, обусловленная внутрицентровыми 4f переходами ионов Er^{3+} , наблюдается при 300 и 85 К температурах. Помимо линий, связанных с переходами Er-содержащего центра из первого возбужденного состояния $^4\text{I}_{13/2}$ в основное $^4\text{I}_{15/2}$, в спектрах присутствует почти не зависящее от длины волны относительно слабое излучение, связанное с излучательными переходами горячих носителей и начинающее регистрироваться при $\lambda_1 \sim 1.08 \text{ мкм}$ (300 К) и $\lambda_2 \sim 1.025 \text{ мкм}$ (85 К). Различие между λ_1 и λ_2 обусловлено увеличением ширины запрещенной зоны Si с уменьшением температуры, приводящим к расширению области прозрачности Si в исследованном диапазоне длин волн.

Важно отметить, что сигналы ЭЛ начинаются с порогового тока $I_{\text{thr}} \sim 10 \text{ mA}$. Появления порога в зависимостях может быть обусловлено высокими значениями тока

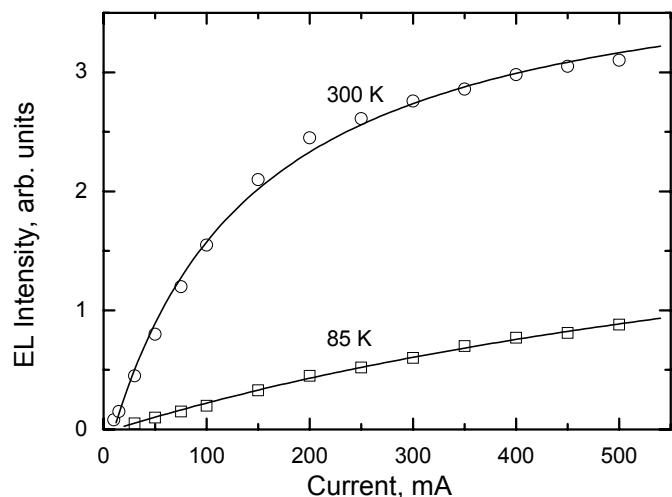


Рис. 4-25. Зависимость интенсивности ЭЛ Er-содержащих центров от обратного тока при разных температурах.

утечки и отсутствием горячих носителей заряда, ответственных за возбуждение ЭЛ ионов Er^{3+} , при $I_R < I_{\text{thr}}$. Как видно из рис. 4-25, интенсивность ЭЛ эрбия при 300 К значительно превосходит интенсивность ЭЛ при 85 К во всем диапазоне токов.

На рис. 4-26 приведены температурные зависимости интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} при $\lambda = 1.538$ мкм и падения напряжения на р-п структуре при $I_R = 200$ мА. Обратные ветви ВАХ диода при нескольких температурах приведены на рис. 4-27.

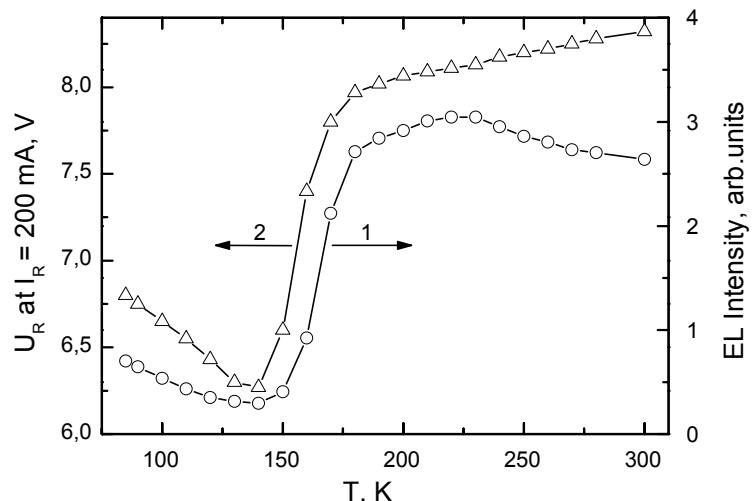


Рис. 4-26. Температурные зависимости интенсивности ЭЛ при $\lambda = 1.538$ мкм (кривая 1) и падения напряжения на р-п структуре U_R (кривая 2) при плотности обратного тока $3.7 \text{ A}/\text{см}^2$.

Из анализа приведенных на рис. 4-26 (кривая 2) и 4-27 зависимостей видно, что при фиксированном обратном токе значения падения напряжения на р-п структуре и его температурная зависимость (уменьшение падения напряжения при уменьшении температуры) свидетельствуют, что при $T > 180$ К имеет место лавинный пробой [268].

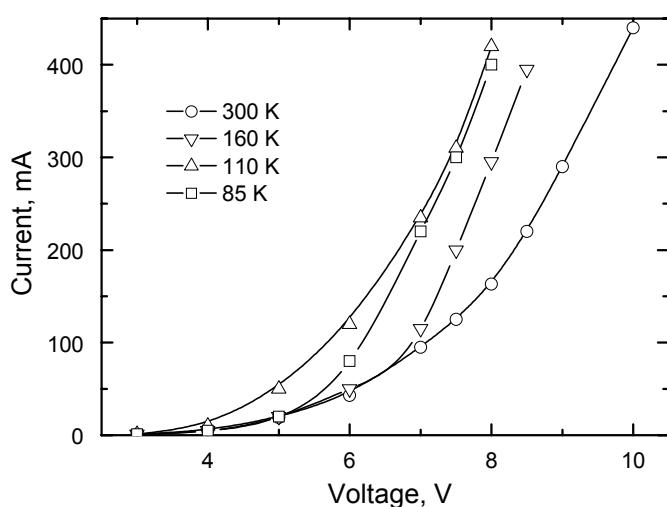


Рис. 4-27. Обратная ветвь ВАХ диода при разных температурах.

С другой стороны, при $T < 140$ К падение напряжения возрастает с падением температуры, указывая, что происходит туннельный пробой [268]. Разумно предположить, что изменение доминирующего механизма пробоя р-п перехода и температурное поведение падения напряжения на р-п структуре при фиксированном обратном токе связаны с изменением эффективной концентрации ионизованных уровней в области пространственного заряда. Чтобы проверить эту гипотезу мы провели измерения емкостной спектроскопии.

На рис. 4-28 приведены данные термостимулированной емкости образца с рабочей площадью 0.6 mm^2 .

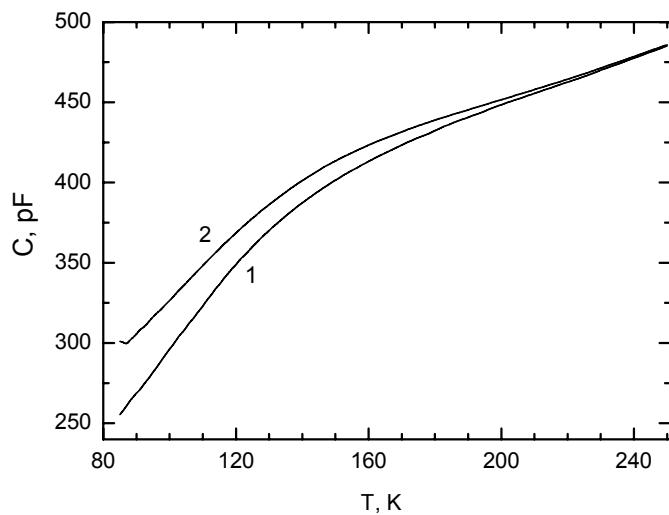


Рис. 4-28. Термостимулированная емкость. Кривая 1 - охлаждение образца от 300 до 85 К при $U_R = 1$ В. Кривая 2 - нагрев образца от 85 до 300 К после его переключения от $I_R = 100$ мА до $U_R = 1$ В.

Кривая 1 представляет зависимость емкости р-п перехода при уменьшении температуры от 300 до 85 К при обратном смещении $U_R = 1$ В. Кривая 2 показывает изменение емкости при линейном увеличении температуры (скорость нагрева равнялась 2.5 К/мин.) от 85 до 300 К после переключения р-п структуры при 85 К от обратного тока $I_R = 100$ мА (режим пробоя) до $U_R = 1$ В.

Чтобы оценить концентрацию центров захвата дырок, ответственных за изменение эффективной концентрации ионизованных центров в слое пространственного заряда, мы провели измерения изотермической емкости после переключения р-п перехода при 85 К от $I_R = 100$ мА до $U_R = 1$ В (рис. 4-29). Эффективная концентрация ловушек, заполненных дырками через 200 мксек после того, как было приложено обратное напряжение $U_R = 1$ В, была в 2.3 раза выше, чем концентрация ионизованных центров в слое пространственного заряда перед тем, как диод был переключен в режим пробоя. Неэкспоненциальный характер спада емкости

может быть связан с существованием нескольких уровней с разными энергиями ионизации или полосой ловушек в нижней половине запрещенной зоны кремния.

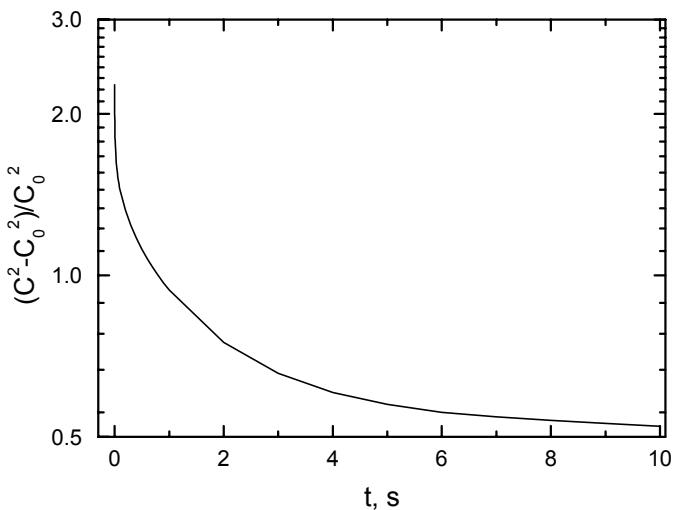


Рис. 4-29. Температурная зависимость изотермической емкости после переключения p-n перехода при 85 К от $I_R = 100$ мА до $U_R = 1$ В. C_0 - значение емкости при $t \rightarrow \infty$.

Существование высокой концентрации дырочных ловушек объясняет необычные температурные зависимости падения напряжения на p-n структуре и интенсивность ЭЛ при фиксированном значении обратного тока, приведенные на рис. 4-26. Когда температура достаточно высока ($T > 225$ К), ловушки свободны от дырок, и наблюдается увеличение интенсивности ЭЛ с понижением температуры при лавинном пробое [255]. При меньших температурах ($T < 140$ К), когда ловушки заполнены дырками, эффективная концентрация ионизованных центров в слое пространственного заряда становится достаточно большой, чтобы вызвать туннельный пробой. В этом случае интенсивность ЭЛ определяется обычной температурной зависимостью интенсивности эрбииевой ЭЛ при туннельном пробое [206]. Уменьшение интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} при понижении температуры от 225 до 140 К (рис. 4-26, кривая 1) может быть связано с уменьшением ширины слоя пространственного заряда и соответствующим уменьшением концентрации Er -содержащих центров, которые могут быть возбуждены, а также с изменениями пространственного и энергетического распределений горячих носителей, определяющих эффективность возбуждения ЭЛ и концентрации возбуждаемых Er -содержащих центров.

Наши образцы позволили сравнить эффективности возбуждения ЭЛ Er -содержащих центров в одном диоде в режимах лавинного и туннельного пробоя при разных температурах. Аппроксимируя данные рис. 4-25 формулой (4-2), мы получили $\sigma t(300 \text{ К}) = 6.1 \times 10^{-20} \text{ см}^2 \text{сек}$, $\sigma t(85 \text{ К}) = 8.6 \times 10^{-21} \text{ см}^2 \text{сек}$ и $EL_{max}(300 \text{ К}) = 1.5 EL_{max}(85 \text{ К})$. Обычно время жизни Er -содержащего центра в

возбужденном состоянии, τ , возрастает при уменьшении температуры из-за меньшей вероятности безызлучательных переходов. Поэтому меньшая интенсивность ЭЛ при туннельном пробое при 85 К по сравнению с интенсивностью ЭЛ в лавинном пробое при 300 К связана не только с меньшей концентрацией возбуждаемых ионов Er^{3+} , но также и с меньшей эффективностью возбуждения Er -содержащих центров.

Таким образом, детальные измерения ЭЛ и электрофизических свойств СД позволили установить причины обнаруженного эффекта температурного возгорания интенсивности ЭЛ Er -содержащих центров: образование в нижней половине запрещенной зоны кремния дырочных ловушек с высокой концентрацией. Также обнаружена более высокая эффективность возбуждения ЭЛ ионов Er^{3+} в условиях лавинного пробоя по сравнению с туннельным пробоем в одном и том же образце.

4.6.2. (111)Si:(Er,O) туннельные светодиоды.

Детальное исследование появления аномальной температурной зависимости интенсивности ЭЛ ионов эрбия в туннельных (111) Si:(Er,O) СД было проведено в работе [262] и изложено в настоящем разделе.

Главное отличие исследованных в настоящей работе туннельных (111) Si:(Er,O) светодиодов от ранее детально изученных лавинных (111) Si:(Er,O) диодов [255] заключается в более высоких (в 3 раза) дозах имплантации ионов эрбия и кислорода. Информация о технологии их изготовления, спектрах ЭЛ и зависимости интенсивности ЭЛ ионов эрбия от плотности тока была приведена в разделе 4.5.2.

Обратная ветвь ВАХ диодной структуры при разных температурах показана на рис. 4-30. Представленные зависимости были получены при увеличении температуры

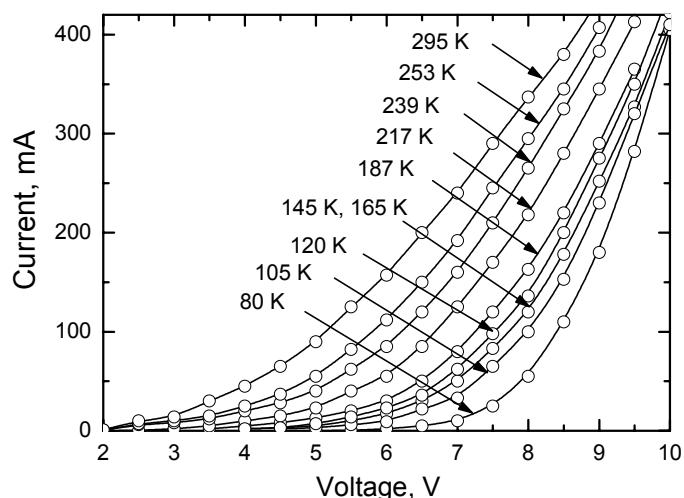


Рис. 4-30. Обратная ветвь ВАХ туннельного светодиода при различных температурах.

образца после выдержки его под обратным импульсным током 100 мА в течение нескольких минут при 80 К. Увеличение напряжения пробоя при понижении температуры характерно для туннельных диодов. Однако, величина экстраполированного напряжения пробоя V_{th} (напряжения, полученного линейной экстраполяцией зависимостей на рис. 4-30 при больших токах к нулевым значениям тока) в диапазоне температур от 80 до 300 К изменяется немонотонно (см. кривую 1 на рис. 4-31).

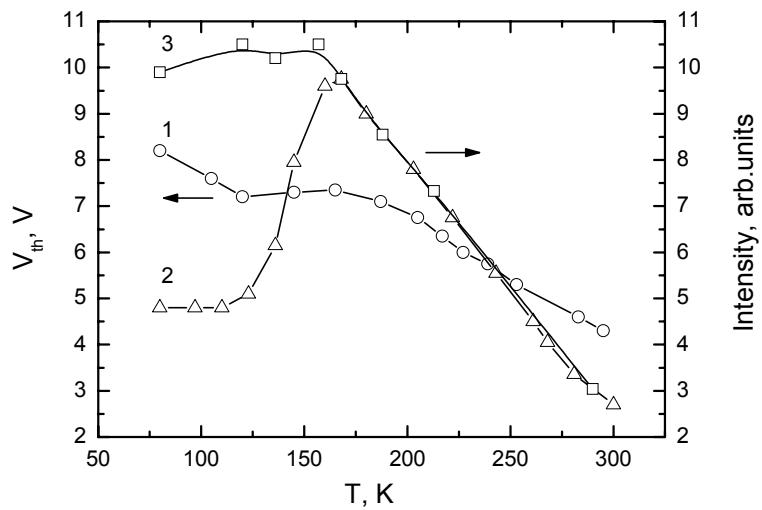


Рис. 4-31. 1 - зависимость экстраполированного значения напряжения пробоя диодов (V_{th}) от температуры. 2,3 - зависимости интенсивности ЭЛ ионов эрбия на $\lambda = 1.538$ мкм от температуры при обратном токе 100 мА. Кривая 2 - после выдержки образца перед измерениями в течении нескольких минут при 80 К и 100 мА. Кривая 3 - измерения ЭЛ через 2 секунды после включения тока.

При увеличении температуры от 120 К до 165 К наблюдается небольшой рост напряжения пробоя. Температурная зависимость ЭЛ эрбия на $\lambda = 1.538$ мкм, измеренная одновременно с измерениями ВАХ при токе 100 мА, представлена кривой 2 на рис. 4-31. Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 4-31 видно, что участку увеличения с ростом температуры напряжения пробоя соответствует участок температурного возгорания интенсивности ЭЛ.

В появлении участка температурного возгорания интенсивности ЭЛ исследуемые диоды подобны ранее исследованным лавинным при комнатной температуре (111) Si:(Er,O) светодиодам [258]. Наиболее существенное качественное отличие состоит в том, что исследованные в настоящей работе светодиоды как при температурах ниже участка температурного возгорания интенсивности ЭЛ, так и выше его, имеют температурную зависимость напряжения пробоя, характерную для туннельного механизма пробоя (напряжение пробоя при понижении температуры возрастает). Представленные экспериментальные результаты дают основание полагать,

что, как и в работе [258], эффект температурного возгорания интенсивности ЭЛ ионов эрбия обусловлен термическим опустошением заполненных при низких температурах ловушек для дырок, которое приводит к изменению характеристик пробоя, таких как ширина области объемного заряда, пространственное и энергетическое распределение горячих носителей заряда. Изменение характеристик пробоя в свою очередь вызывает изменение интенсивности ЭЛ.

Все проведенные исследования температурных зависимостей ЭЛ эрбия в обратносмещенных (111) Si:(Er,O) диодах выполнялись в условиях подачи на них импульсного напряжения. Таким образом, в промежутках между импульсами тока, вызывающими ЭЛ, напряжение на диоде отсутствовало (равнялось нулю). Поэтому можно предположить два возможных механизма заполнения ловушек для дырок: 1) - ловушки быстро заполняются дырками при протекании каждого импульса тока и опустошаются в отсутствие напряжения, 2) - ловушки заполняются дырками, возможно, в течение не одного, а определенного количества импульсов тока, и длительное время остаются заполненными при отсутствии внешнего напряжения. Первая ситуация может иметь место, например, если ловушки находятся в той части области пространственного заряда p-n перехода, которая становится электронейтральной после снятия внешнего напряжения. Вторая ситуация может быть, если ловушки расположены в той части области пространственного заряда p-n перехода, в которой обеднение основными носителями заряда (электронами) сохраняется и после снятия внешнего напряжения.

Как показали результаты описанных ниже экспериментов, в исследованных нами диодах имеют место оба этих механизма. При наличии первого из них заполнение дырочных ловушек в n-слое p-n перехода должно приводить к эффекту возрастания тока после приложения к диоду каждого импульса напряжения прямоугольной формы, поскольку оно обусловливает уменьшение напряжения пробоя и сдвиг ВАХ в область меньших напряжений. Если время возрастания тока существенно превосходит время нарастания напряжения на диоде, то этот эффект не сложно зарегистрировать экспериментально. В наших экспериментах постоянная времени нарастания импульсов постоянного напряжения составляла ~ 1 мкс, и в процессе измерений кривой 2 на рис. 4-31 при температурах 170...300 К форма импульсов тока амплитудой 100 мА при временах > 1 мкс практически повторяла форму импульсов напряжения (см. график 1 на рис. 4-32). При температурах же, соответствующих эффекту возгорания ЭЛ и более низких, действительно, наблюдался существенный рост тока в течении нескольких миллисекунд, который для 80 К и амплитуды тока 100 мА иллюстрируется графиком 2

на рис. 4-32. Еще раз подчеркнем, что описанные выше эксперименты по измерению ЭЛ при пониженных температурах проводились после выдержки образцов при 80 К и обратном импульсном токе 100 мА в течение нескольких минут. Если образец охлаждать без подачи напряжения, а измерения ЭЛ производить через ~ 2 секунды после приложения импульсного напряжения, то при том же токе зависимость интенсивности ЭЛ от температуры описывается не кривой 2, а кривой 3 на рис. 4-31.

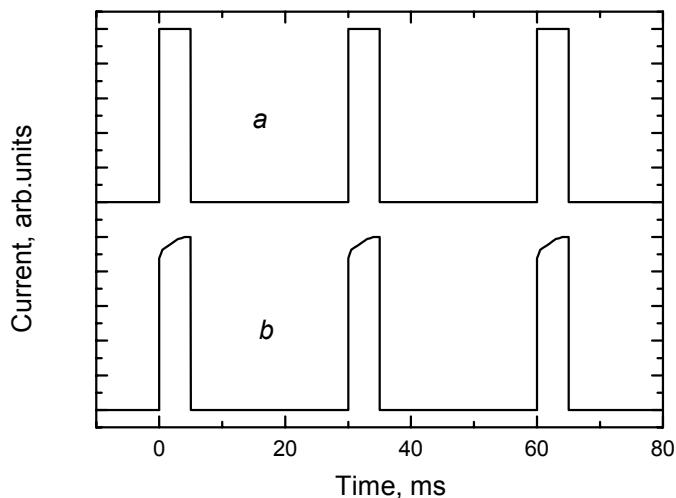


Рис. 4-32. Форма импульсов обратного тока при подаче на диод прямоугольных (постоянная времени нарастания и спада ~ 1 мкс) импульсов напряжения. 1 - при температурах 170-300 К, 2 - при 80 К. Амплитуда импульсов тока 100 мА.

Эта зависимость отличается от зависимости 2 только в области температур, соответствующих эффекту температурного возгорания ЭЛ, и при еще более низких температурах. На зависимости 3 отсутствует хорошо выраженный эффект температурного возгорания интенсивности ЭЛ.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что в исследованных структурах присутствуют ловушки дырок, время заполнения которых при 80 К и токе 100 мА значительно превосходит максимальную использованную нами длительность импульсов тока (5 мс). Эти ловушки практически не опустошаются за время отсутствия напряжения в промежутках между импульсами и, главным образом, именно они определяют эффект температурного возгорания ЭЛ. При 80 К, обратном токе 100 мА, длительности импульсов тока 5 мс и периоде следования 30 мс уменьшение интенсивности ЭЛ завершалось за время порядка нескольких десятков секунд (менее 1 минуты).

Представленные экспериментальные результаты подтверждают ранее высказанное предположение о том, что температурное возгорание интенсивности ЭЛ ионов эрбия в (111) Si:(Er,O) светодиодах в режиме туннельного пробоя обусловлено

термическим опустошением ловушек в n-слое, захвативших дырки при низкой температуре, которое меняет характеристики пробоя. Впервые показано, что в таких структурах формируются ловушки для дырок, которые сохраняют захваченный положительный заряд и после снятия с диода напряжения. Именно эти ловушки в основном и определяют эффект температурного возгорания интенсивности ЭЛ в исследованных структурах при низких температурах.

4.7. Влияние дозы имплантации ионов Er на характеристики (111) Si:(Er,O) светодиодных структур, работающих в режиме пробоя p-n перехода.

В данном разделе приведены результаты наших исследований [260] по влиянию дозы имплантации ионов эрбия в (111)-ориентированные подложки кремния на характеристики СД структур, работающих в режиме пробоя p-n перехода.

В качестве подложек использовались полированные пластины кремния n-типа проводимости с удельным сопротивлением 5 Ом·см, выращенного по методу Чохральского в направлении (111). Для создания оптически активного слоя проводилась совместная имплантация ионов эрбия с энергиями 2.0 и 1.6 МэВ и дозами $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (образец 3.1), $3 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (образец 3.2), $9 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (образец 3.3) и кислорода (0.28 и 0.22 МэВ, $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (3.1), $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (3.2), $9 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (3.3)), которая сопровождалась аморфизацией приповерхностного слоя кремния. Используемые энергии обеспечивали совпадение проецированных пробегов ионов Er и O. Для формирования сильнолегированных p⁺- и n⁺-слоев ионы бора (40 кэВ, $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и фосфора (80 кэВ, $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) имплантировались в лицевую и обратную стороны пластин, соответственно. Все имплантации проводились при комнатной температуре. Отжиг образцов проводился в хлорсодержащей атмосфере в наиболее широко используемом температурно-временном режиме 620°C / 1 час. и 900°C / 0.5 час. [206, 227, 255 - 259]. Первая низкотемпературная стадия отжига сопровождалась перекристаллизацией аморфного слоя по механизму твердофазной эпитаксии. На втором этапе отжига происходило образование эрбийсодержащих оптически и электрически активных центров. Светодиоды с мезаподобным краевым контуром и рабочей площадью $S = 2.3 \text{ mm}^2$ изготавливались с применением напыления титана и золота, фотолитографии и химического травления [249].

В результате имплантации и отжига формировались слои n-типа проводимости с практически постоянной на расстоянии 0.5 – 0.8 мкм от поверхности образца и увеличивающейся с ростом дозы имплантации концентрацией атомов эрбия $\sim 4 \times 10^{18}$, 1×10^{19} и $4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На концентрационных профилях эрбия в области 0.8-1.1 мкм от

поверхности наблюдаются провалы. Их образование обусловлено изменением коэффициента сегрегации на движущейся в процессе твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации границе аморфный слой – монокристалл [257]. Концентрация электрически активных центров, определяемая из вольт-фарадных измерений, для образцов с минимальной и промежуточной дозами имплантации составляла $\sim 3 \times 10^{17}$ и $\sim 10^{18}$ cm^{-3} , соответственно. Данные для образцов с максимальной дозой требуют дополнительного анализа.

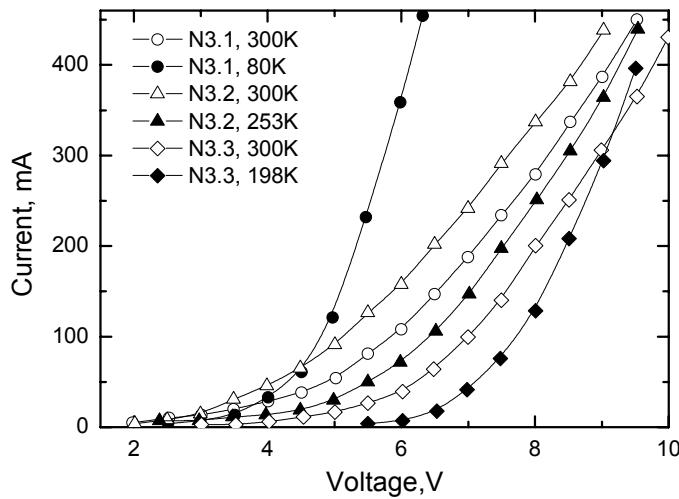


Рис. 4-33. Обратные ВАХ диодов, измеренные при различных температурах.

Обратные ветви ВАХ для диодных структур с разными дозами при различных температурах показаны на рис. 4-33. Для образца с минимальной дозой имплантации величина экстраполированного напряжения пробоя при 300 К (~ 6.2 В) и его уменьшение при понижении температуры свидетельствуют, что имеет место лавинный пробой. Напротив, наблюдавшиеся для обоих образцов с большими дозами увеличение экстраполированного напряжения пробоя при понижении температуры характерно для туннельных диодов [258]. Интересно отметить, что увеличение концентрации введенных ионов Er и O в образце 3.3 по сравнению с образцом 3.2 сопровождается увеличением экстраполированного напряжения пробоя при комнатной температуре от ~ 4.2 В до ~ 5.2 В.

Исследование спектров ЭЛ диодов, измеренных при 300 К и обратном токе 300 мА, выявило ряд закономерностей. Для лавинных диодов 3.1 интенсивный рост ЭЛ ионов Er^{3+} и горячей ЭЛ начинается при значении обратного тока ≤ 10 мА. Для туннельных диодов 3.2 и 3.3 пороговые значения токов, при которых начинается значительный рост интенсивности ЭЛ ионов эрбия (~ 25 мА в 3.2 и ~ 200 мА в 3.3),

были меньше пороговых значений токов, при которых начинается интенсивный рост горячей ЭЛ (~ 75 мА и ~ 500 мА, соответственно).

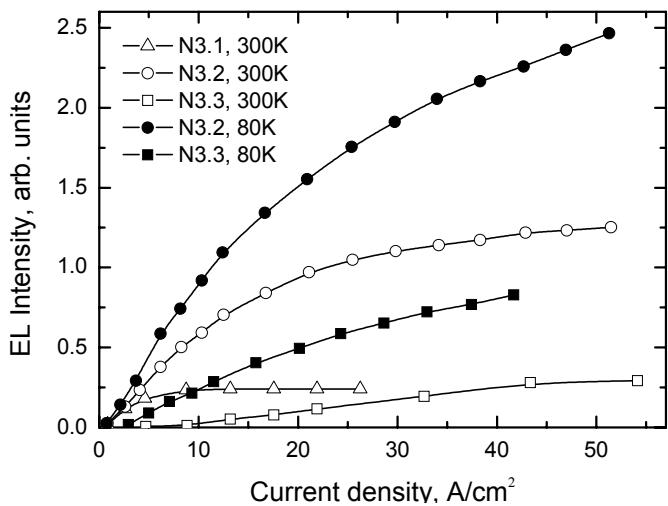


Рис. 4-34. Зависимость интенсивности ЭЛ ионов эрбия исследованных образцов от плотности обратного тока при 300К и 80К.

Зависимости интенсивности ЭЛ ионов эрбия на длине волны $\lambda = 1.538$ мкм от плотности обратного тока j для исследованных диодов представлены на рис. 4-34. Максимальная интенсивность ЭЛ как при 300 К, так и при 80 К наблюдается в туннельных диодах типа 3.2. Однако, плотность тока, при которой практически достигается насыщение зависимости интенсивности ЭЛ от плотности тока, как и в ранее исследованных туннельных диодах с (100) ориентацией Si [206], примерно на порядок величины больше, чем в лавинных диодах. Туннельные диоды типа 3.3, несмотря на большую концентрацию введенного эрбия, характеризуются меньшей интенсивностью излучения, чем диоды 3.2. Кроме того, пороговые токи начала ЭЛ ионов эрбия и горячей ЭЛ в этих диодах значительно выше, чем в 3.2. Для возбуждения ЭЛ ионов эрбия по ударному механизму в режиме туннельного пробоя нужны горячие носители заряда с энергией не менее чем ~ 0.8 эВ [206]. Кроме того, согласно современным представлениям [259], интенсивная ЭЛ горячих носителей в исследованной нами области λ обусловлена излучательными переходами электронов между второй Δ_2 и первой Δ_1 подзонами зоны проводимости. Поэтому большая величина порогового тока в диодах 3.3 может быть обусловлена недостаточным разогревом носителей заряда в электрическом поле р-п перехода. Одной из возможных причин меньшей интенсивности ЭЛ в образце 3.3 по сравнению с 3.2 является большая дефектность легированного эрбием слоя кремния, приводящая, например, к

неоднородному протеканию тока через р-п переход или появлению дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации.

Для исследованных в настоящей работе (111) Si:(Er,O) туннельных светодиодов интенсивность ЭЛ на $\lambda = 1.538$ мкм при 80 К существенно выше, чем при 300 К (см. рис. 4-34). Температурные зависимости интенсивности эрбийевой ЭЛ для исследованных диодов приведены на рис. 4-35.

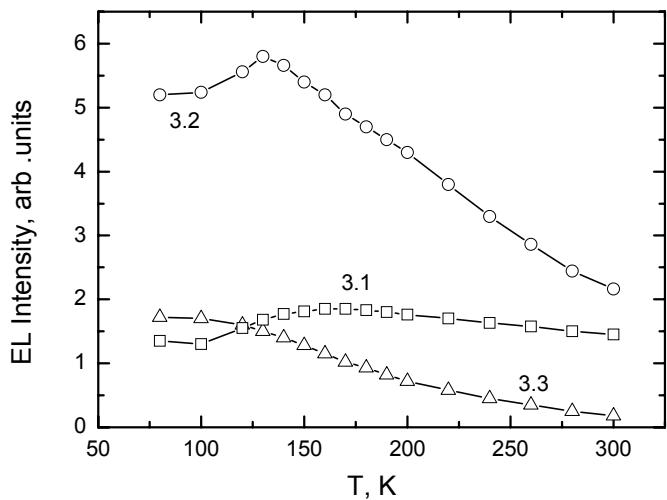


Рис. 4-35. Температурные зависимости интенсивности ЭЛ на $\lambda = 1.538$ мкм для исследованных структур при токе 0.3 А (измерения проводились при нагреве образца).

Для светодиодов типа 3.3 имеет место монотонное уменьшение интенсивности ЭЛ с ростом температуры. Такой (обычный) характер температурных зависимостей ранее наблюдался для (100) Si:(Er,O) туннельных [206] и (100) Si:(Er,O) лавинных светодиодов. В образцах 3.1 и 3.2 имеются участки немонотонного изменения (возгорания) интенсивности ЭЛ с ростом температуры. Для (111) Si:(Er,O) лавинных диодов этот эффект был нами обнаружен ранее [258], и было показано, что он может быть связан с заполнением при низких температурах дырочных ловушек в активной области р-п перехода, приводящим к изменению характеристик пробоя. По-видимому, с этой же причиной может быть связан и эффект возгорания ЭЛ, обнаруженный в данной работе в (111) Si:(Er,O) туннельном диоде 3.2.

Целый ряд обнаруженных в настоящей работе особенностей в характеристиках (111) Si:(Er,O) светодиодных структур при увеличении дозы имплантируемых ионов, по-видимому, обусловлен процессами образования структурных дефектов в процессе постимплантационных отжигов. Как показали предварительные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии [253], в рабочей области (111) Si:(Er,O) лавинных светодиодных структур образуются два типа структурных дефектов – микродвойники и непрямолинейные дислокации с плотностью превышающей 10^{10} см⁻².

Можно ожидать, что увеличение дозы имплантации ионов Er и O сопровождается не только увеличением концентрации этих протяженных дефектов, но и их значительной трансформацией, вызывающей немонотонное изменение электрических и оптических свойств светодиодных структур.

Таким образом, установлено, что при формировании на (111)-ориентированных подложках кремния Si:(Er,O) светодиодных структур, работающих в режиме пробоя p-n перехода, интенсивность эрбиевой ЭЛ немонотонно зависит от концентрации введенных редкоземельных ионов. В некоторых туннельных диодах, как ранее в лавинных образцах, обнаружен эффект температурного возгорания интенсивности эрбиевой ЭЛ. Полученные экспериментальные результаты указывают на существенную роль структурных дефектов, образующихся в процессе твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации аморфизованных при имплантации ионов эрбия слоев кремния, на электрические и оптические свойства Si:(Er,O) светодиодов.

4.8. Механизм возбуждения электролюминесценции ионов Er³⁺ в (111)Si:(Er,O) светодиодах в режиме пробоя p-n перехода.

Наличие люминесценции горячих носителей и ее одновременное появление с ЭЛ ионов Er³⁺ при превышении некоторого порогового значения напряжения (когда начинается лавинное умножение носителей заряда) позволило нам предположить, что возбуждение ионов Er³⁺ в образцах с (100) ориентацией подложки происходит горячими носителями по ударному механизму. Далее, в лавинных образцах с другой, (111) ориентацией ЭЛ горячих носителей и ионов Er³⁺ не только возникали при практически одинаковых значениях обратного напряжения, но и характеризовались подобной температурной зависимостью. Тем не менее, в работе [272] было высказано утверждение, что при обратном смещении на p-n перехода механизм возбуждения является Оже-процесс рекомбинации электронов из второй подзоны зоны проводимости Δ_2 с дырками валентной зоны, с последующим переходом ионов Er³⁺ из основного состояния во второе возбужденное состояние $^4I_{11/2}$. Причем этот процесс становится резонансным при температуре 150-170 К. Чтобы окончательно прояснить этот вопрос, в работах [273, 261] были изготовлены (111) Si:(Er,O) светодиоды, в которых изменялись условия имплантации ионов Er и В (см. табл. 4-1).

Таблица 4-1.

№ Образца	Ориен- тация Si	Энергия (МэВ) доза (см^{-2}) ионов Er^+	Энергия (МэВ) доза (см^{-2}) ионов O^+	Условия первого отжига	Источник ионов для p^{++} -слоя	Условия второго отжига
1.1	100	2+1.6 1×10^{14}	0.28+0.22 1×10^{15}	620°C/1ч + 900°C/0.5ч	B	900°C/0.5ч
1.2	111	2+1.6 1×10^{14}	0.28+0.22 1×10^{15}	620°C/1ч + 900°C/0.5ч	B	900°C/0.5ч
2.1	100	2+1.6 1×10^{14}	0.28+0.22 1×10^{15}	620°C/1ч + 900°C/0.5ч	BF_2	900°C/0.5ч
2.2	111	2+1.6 1×10^{14}	0.28+0.22 1×10^{15}	620°C/1ч + 900°C/0.5ч	BF_2	900°C/0.5ч
3.2	111	2+1.6 1×10^{14}	0.28+0.22 1×10^{15}	не проводился	B	620°C/1ч + 900°C/0.5ч
4.2	111	2+1.6+1.2 1×10^{14}	0.28+0.22+0.17 1×10^{15}	не проводился	B	620°C/1h + 900°C/0.5ч

На рис. 4-36 приведены профили полных концентраций примесей Er и B для некоторых образцов из таблицы 4-1. Распределения Er , в первом приближении, для всех образцов совпадают. Концентрационные профили бора зависят от вида имплантируемых ионов (B или BF_2) и, в меньшей степени, от ориентации подложки.

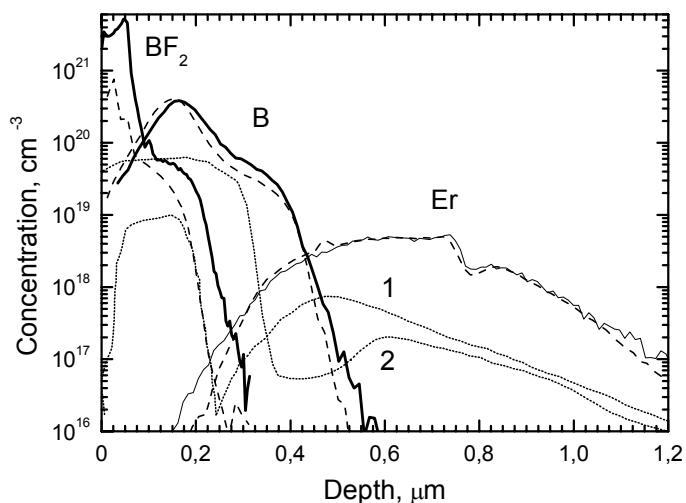


Рис. 4-36. Концентрационные профили исследованных ЭЛ структур для различной ориентации кремния (111) (сплошная) и (100) (пунктир). Профили электрически активных центров структур 1.1 (1) и 1.2 (2).

Измерение профилей электрически активных центров методом сопротивления растекания показало, что концентрация образующихся донорных центров выше в (100) слоях, чем в (111) слоях. Исследование структурных дефектов в светоизлучающих слоях методом TEM выявило, что в структурах с ориентацией (100) образуются V-образные дислокации с плотностью $\sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и EOR-дефекты с диаметром $\sim 20 \text{ нм}$. В структурах с ориентацией (111) наблюдались дислокации с плотностью $> 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и двойники неправильной формы с эффективными размерами 10-350 нм. По-видимому, разный спектр структурных дефектов обуславливает наблюдавшиеся различия в концентрационных профилях примеси бора и электрически активных центров.

На рис. 4-37 приведены измеренные при 300 К обратные ветви ВАХ образцов с (111) ориентацией кремния и $s = 2.3 \text{ мм}^2$. Экстраполированное напряжение пробоя для образцов 1.2, 2.2 и 1.1 $V_b > 7 \text{ В}$, что характерно для лавинного пробоя. Величины V_b (между 5 и 6.2 В) образцов 3.2 и 4.2 характерны для области напряжений, где

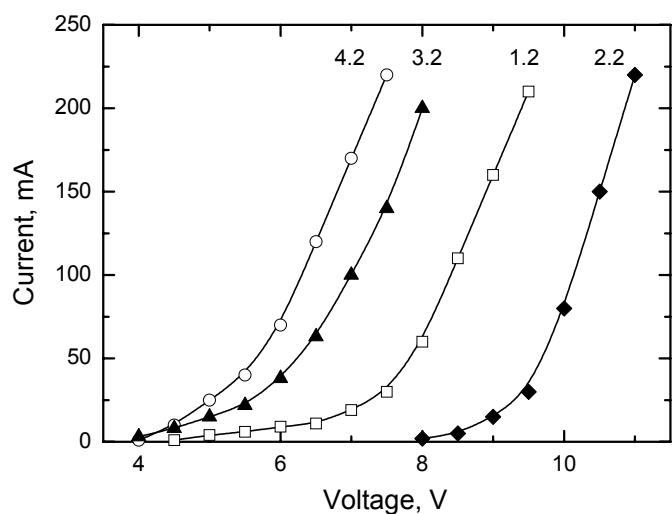


Рис. 4-37. Обратные ветви ВАХ структур 4.2, 3.2, 1.2 и 2.2, измеренные при 300 К. $s = 2.3 \text{ мм}^2$.

наблюдается переход от лавинного пробоя к туннельному. Для всех исследованных структур при уменьшении температуры до 80 К наблюдалось уменьшение V_b . Это свидетельствует о наличии во всех структурах лавинного умножения носителей заряда при пробое p-n переходов.

На рис. 4-38 приведены температурные зависимости интенсивности E_g ЭЛ для этих образцов. Измерения проводились при токе $I = 100 \text{ mA}$. Площадь образцов $s = 2.3 \text{ мм}^2$. Для всех структур наблюдаются участки температурного возгорания E_g ЭЛ, но диапазон температур, где происходит возгорание, зависит от технологических условий. Температура (T_s), при которой интенсивность ЭЛ достигает максимума, практически

линейно увеличивается при увеличении экстраполированного значения напряжения пробоя в диапазоне 150-280 К.

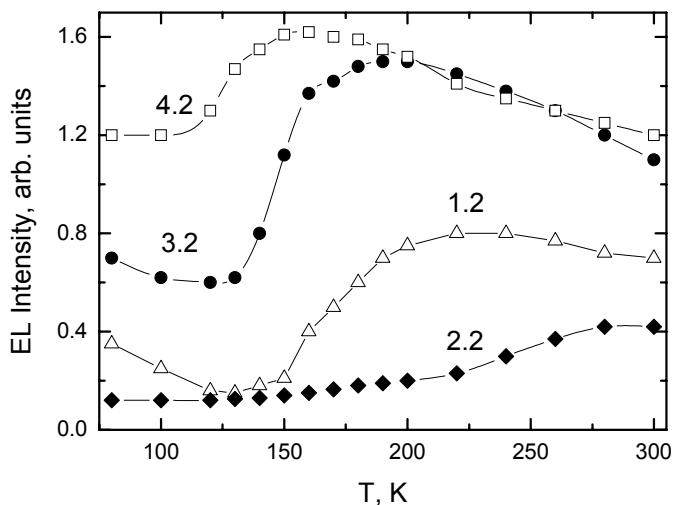


Рис. 4-38. Температурные зависимости интенсивности ЭЛ образцов 4.2, 3.2, 1.2 и 2.2, измеренные при длине волны 1.538 мкм и при токе 100 мА.

Далее в главе 5 будет показано, что возгорание ЭЛ ионов Ho^{3+} также наблюдается при повышении температуры (111) $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ светодиодов. Поскольку энергия, необходимая для возбуждения ионов Ho^{3+} из основного во второе возбужденное состояние, существенно отличается от энергии для ионов Er^{3+} , можно утверждать, что в режиме лавинного пробоя возбуждение ионов РЗЭ происходит горячими носителями по ударному механизму.

Представленные результаты демонстрируют, таким образом, что значительное влияние на электролюминесцентные характеристики современных эффективных при комнатной температуре $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ светоизлучающих обратносмешенных диодов оказывает не только концентрация электрически активных эрбийсодержащих центров (тип пробоя p-n перехода), но и ориентация кремния.

Выводы к главе 4.

1. Впервые исследованы и идентифицированы структурные дефекты в изготовленных с помощью твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ слоях с ориентацией поверхности (111).
2. Разработана технология структур $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ СД и исследованы их свойства. Впервые наблюдалась ЭЛ ионов Er^{3+} в режиме лавинного пробоя p-n перехода.
3. Наибольшая эффективность возбуждения интенсивности ЭЛ ионов Er^{3+} при комнатной температуре достигается в ТФЭ (111) $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ СД в режиме лавинного пробоя p-n перехода. Значение параметра σt , характеризующего эффективность

возбуждения, равно 8.7×10^{-20} см²сек и более чем на порядок величины выше, чем для достигнутого ранее в (100)СД в режиме туннельного пробоя, а соответствующие значения эффективных сечения возбуждения ионов Er³⁺ и времени жизни возбужденного состояния ⁴I_{13/2} возрастают в ~ 3.8 раза.

4. Температурное возгорание интенсивности ЭЛ ионов Er³⁺ в режиме пробоя p-n переходов в Si:(Er,O) СД, приготовленных методом твердофазной эпитаксии на подложках с (111) ориентацией, обусловлено перезарядкой центров с глубокими уровнями, образующихся в нижней половине запрещенной зоны и характеризующихся сечением захвата дырок большим, чем электронов.

Глава 5. Инженерия дефектов в технологии кремниевых светодиодов с электролюминесценцией ионов Ho^{3+} .

Изучение свойств структур Si, имплантированного ионами различных РЗЭ, позволило нам установить основные закономерности процессов образования электрически активных центров, обусловленных одинаковым строением их наружных электронных s- и p-оболочек (см. главу 4). Исследование люминесцентных свойств таких структур может позволить выяснить целый ряд вопросов, касающихся процессов возбуждения и девозбуждения люминесценции ионов РЗЭ. Кроме того, излучение структур Si, легированных другими РЗЭ, может привести к созданию оптических приборов на длину волны, характерную для этих РЗЭ. Например, переходы ионов Ho^{3+} из первого и второго возбужденных состояний в основное состояние ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ и ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ должны сопровождаться появлением люминесцентных линий с длинами волн ~ 2 и ~ 1.2 мкм [274], соответственно (рис. 5-1).

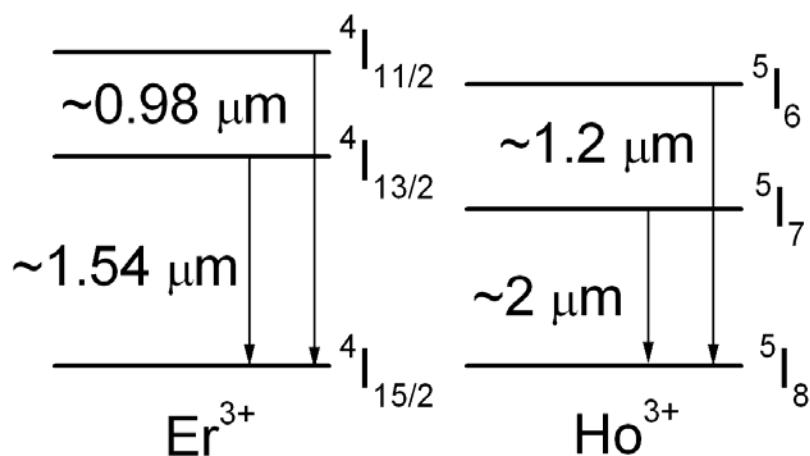


Рис. 5-1. Схемы энергетических уровней ионов Er^{3+} и Ho^{3+} .

До наших работ люминесценции ионов Ho^{3+} в монокристаллическом Si не наблюдалось. В настоящей главе приведены результаты наших исследований по инженерии дефектов в технологии Si СД с ЭЛ ионов Ho^{3+} , в результате которых впервые наблюдались ФЛ и ЭЛ ионов Ho^{3+} в Si, выявлен ряд Ho^{3+} -содержащих оптически активных центров, разработана технология и изготовлены работающие при комнатной температуре Si:(Ho,O) СД и исследованы их свойства в широких диапазонах температуры и мощности накачки [275-280].

5.1. Светоизлучающие структуры с фотолюминесценцией ионов Ho^{3+} .

5.1.1. Обнаружение фотолюминесценции ионов Ho^{3+} .

Впервые ФЛ ионов Ho^{3+} наблюдалась нами в работе [275]. Ионы гольмия имплантировались в (100) Cz-Si n- и p- типов проводимости с энергиями $E = 1.0, 1.6$ и 2.0 МэВ и дозами $D = 1 \times 10^{13}, 1 \times 10^{14}$ и 3×10^{14} см $^{-2}$. В некоторые образцы дополнительно имплантировались ионы кислорода с энергиями, при которых проецированный пробег обоих типов ионов совпадал, а доза на порядок превышала дозу гольмия. Отжиг образцов, имплантированных с неаморфизующими дозами ионов ($D = 1 \times 10^{13}$ Но/см 2), проводился при температуре 900°C в течение 0.5 часа. Отжиг аморфизованных слоев ($D \geq 1 \times 10^{14}$ Но/см 2) проводился в два этапа: $620^\circ\text{C}/1$ час. + $900^\circ\text{C}/0.5$ час. На первом этапе происходила кристаллизация аморфного слоя по механизму твердофазной эпитаксии, а на втором - формирование гольмийсодержащих оптически и электрически активных центров.

Для фотовозбуждения Si:Ho использовали непрерывное излучение криптонового лазера ($\lambda = 647$ нм) мощностью до 300 мВт. Спектры ФЛ в диапазоне температур 4.2 - 78 К регистрировались с разрешением до 0.5 см $^{-1}$ на вакуумном Фурье-спектрометре Bomem DA3 в диапазоне 3000 - 12000 см $^{-1}$ с кварцевым делителем луча в интерферометре и приемником InSb (удельная обнаружительная способность - не менее 4×10^{11} см \cdot Гц $^{1/2}$ \cdot Вт $^{-1}$ при рабочей температуре 78 К и холодном фильтре).

После имплантации ионов гольмия с дозой 1×10^{13} см $^{-2}$ и отжига не наблюдалось линий ФЛ, связанных с 4f-переходами электронов в ионе РЗЭ. Однако, в образцах с дополнительной соимплантацией ионов кислорода появляется сигнал ФЛ иона Ho^{3+} при температуре жидкого гелия (см. рис. 5-2). Наиболее интенсивные линии наблюдаются на частотах 5119 и 5103 см $^{-1}$. Появление линий обусловлено расщеплением гольмийевых термов $^5\text{I}_7$ и $^5\text{I}_8$ в кристаллическом поле кремниевой матрицы. Ионы кислорода способствуют формированию оптически активных гольмийсодержащих центров и, возможно, входят в состав этих центров.

Отметим, что в полупроводниковой матрице положение доминирующих линий в $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ переходе ионов Ho^{3+} смешено в область более коротких длин волн по сравнению с положением доминирующих линий в диэлектриках [274]. Более детальное сравнение спектров ФЛ в монокристаллической матрице Si, стекле ZBLAN и оксиде Ho_2O_3 приведено в разделах 5.1.2 и 5.1.4.

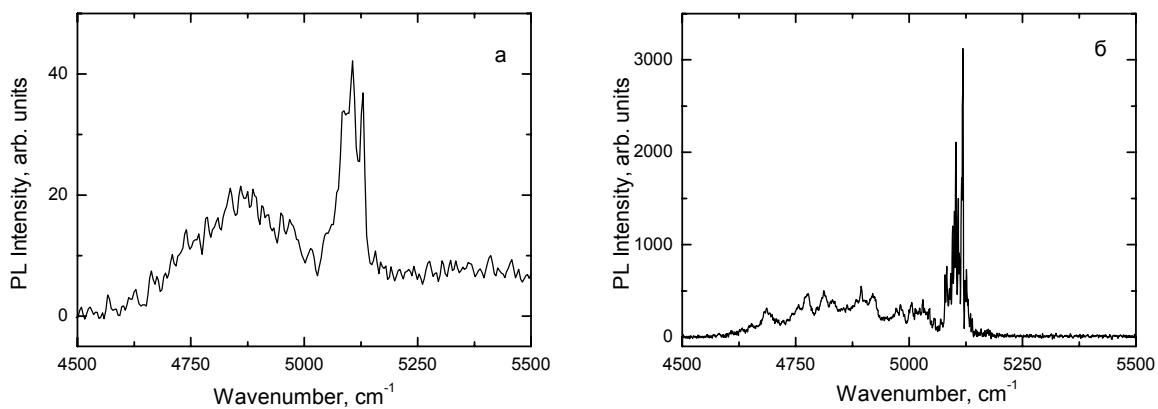


Рис. 5-2. Спектры ФЛ Si:(Ho,O) структур после имплантации ионов Ho и O с энергиами $E_{\text{Ho}} = 1$ МэВ и $E_O = 0.14$ МэВ, измеренные при 4.2 К. Дозы имплантации: (а) $D_{\text{Ho}} = 1 \times 10^{13}$ Ho/cm² и $D_O = 1 \times 10^{14}$ O/cm², (б) $D_{\text{Ho}} = 1 \times 10^{14}$ Ho/cm² и $D_O = 1 \times 10^{15}$ O/cm². Разрешение в спектрах (а) 10 и (б) 1 cm⁻¹.

Увеличение дозы имплантации ионов гольмия и кислорода на порядок сопровождается появлением дополнительных линий и значительным ростом интенсивности ФЛ ионов Ho³⁺ при 4.2 К (рис. 5-2б). Однако, 5119 и 5103 см⁻¹ линии продолжают доминировать в спектре. Дальнейшее увеличение дозы имплантации до 3×10^{14} Ho/cm² и 3×10^{15} O/cm² приводит к некоторому снижению интенсивности Ho³⁺ ФЛ, что, по-видимому, связано с появлением дополнительных каналов безызлучательной рекомбинации.

В спектрах ФЛ при 4.2 К кроме гольмийевых линий наблюдаются линии экситонов, связанных на примесях легирующих примесей бора и фосфора. Интенсивность линий связанных экситонов примерно на порядок меньше интенсивности линий ионов Ho³⁺. При увеличении температуры от 4.2 до 78 К наблюдается значительное (более чем на порядок величины) уменьшение интенсивности люминесценции при неизменном положении наиболее интенсивных линий 5119 и 5103 см⁻¹. Наблюданное температурное гашение ФЛ ионов Ho³⁺ в области спектра ~5100 см⁻¹ при повышении температуры сопровождается исчезновением линий экситонов, связанных на примесях в кремнии, и появлением доминирующего пика свободного экситона.

5.1.2. Влияние условий отжига на спектры фотолюминесценции ионов Ho³⁺.

Влияние температуры и времени отжига на спектры и интенсивность ФЛ ионов Ho³⁺ исследовалось нами в работах [279, 280]. Ионы Ho с $E = 1.0$ МэВ и $D = 1 \times 10^{14}$ см⁻² и кислорода с $E = 0.14$ МэВ и $D = 1 \times 10^{15}$ см⁻² имплантировались в (100) p-Cz-Si. Концентрация кислорода в исходном Si составляла 1.2×10^{18} см⁻³. Отжиг аморфизованных слоев проводился в хлорсодержащей атмосфере в два этапа. Первый

отжиг при 620°C в течение 1 часа сопровождался твердофазной перекристаллизацией аморфизованного имплантацией слоя. Для того, чтобы увеличить интенсивность ФЛ ионов Ho³⁺ проводились изохронные (в течение 0.5 час.) отжиги при 700-1000°C или изотермические (при 900°C) отжиги в течение 3-30 мин. При изучении влияния температуры отжига на трансформацию спектров ФЛ для фотовозбуждения кремния использовали непрерывное излучение аргонового лазера с длинами волн излучения 514.5 и 488 нм при мощности до 500 мВт, а спектры ФЛ при 4.2 К регистрировали на вакуумном Фурье-спектрометре Вомет-ДА3 в диапазоне 3000-12000 см⁻¹ с кварцевым делителем и InSb детектором, охлажденным до 78 К. Зависимость интенсивности пиков ФЛ при 78 К от времени отжига изучали при освещении Si:(Ho,O) структур видимым светом от галогеновой лампы мощностью до 50 мВт, а спектры люминесценции регистрировали InGaAs фотодиодом ($\lambda \sim 1$ -1.65 мкм) и охлажденным до 80 К PbS фотосопротивлением ($\lambda \sim 1.75$ -2.4 мкм).

Изменение температуры второго отжига существенно изменяет интенсивность ФЛ и спектр Ho-содержащих центров. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ для $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ перехода в диапазоне 4550–5200 см⁻¹ от температуры изохронного отжига приведена на рис. 5-3.

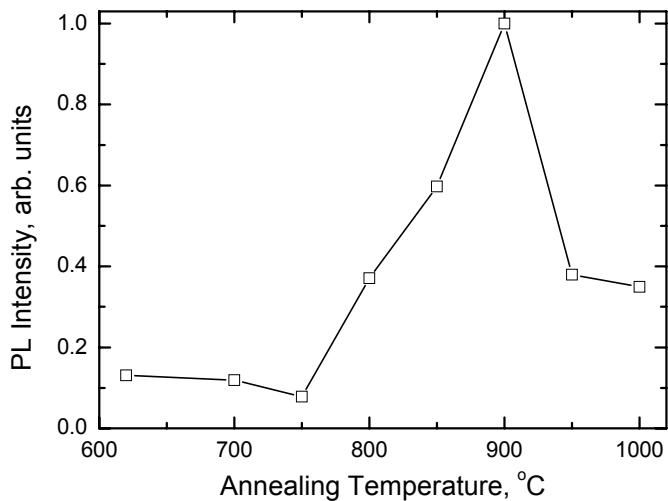


Рис. 5-3. Зависимость интегральной интенсивности ФЛ ионов Ho³⁺ от температуры изохронного (0.5 час.) отжига.

Максимум и минимум интенсивности наблюдаются при температурах отжига 900 и 750°C. Изменения интенсивности связаны с трансформацией излучающих Ho-содержащих центров. Это хорошо видно на рис. 5-4. В приведенных на рисунке спектрах можно выделить два типа излучающих центров: центры с очень узкими

линиями люминесценции, полуширина которых менее 1.5 cm^{-1} , и центры с широкими ($\geq 40 \text{ cm}^{-1}$) линиями.

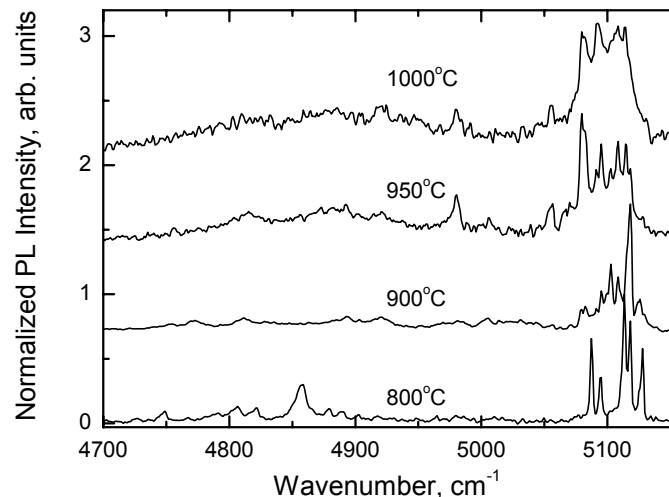


Рис. 5-4. Спектры ФЛ Si:(Ho,O) структур после отжига при разных температурах. Разрешение в спектре 2 cm^{-1} .

Вклад широких линий с максимумами на 5100 cm^{-1} (полуширина $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$) и 4900 cm^{-1} (полуширина $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) в интегральную интенсивность ФЛ увеличивается с ростом температуры отжига от 800 до 1000°C . Интенсивность линии 5100 cm^{-1} больше, чем у низкоэнергетической линии. Наблюдаемые широкие линии люминесценции иона Ho^{3+} близки к спектру гольмивой ФЛ в стекле ZBLAN (53% ZrN_4 - 20% BaF_2 - 4% LaF_3 - 3% AlF_3 - 20% NaF), легированном гольмием (см. рис. 5-5). Отличие состоит в изменении соотношения интенсивностей низко- и высокоэнергетических линий.

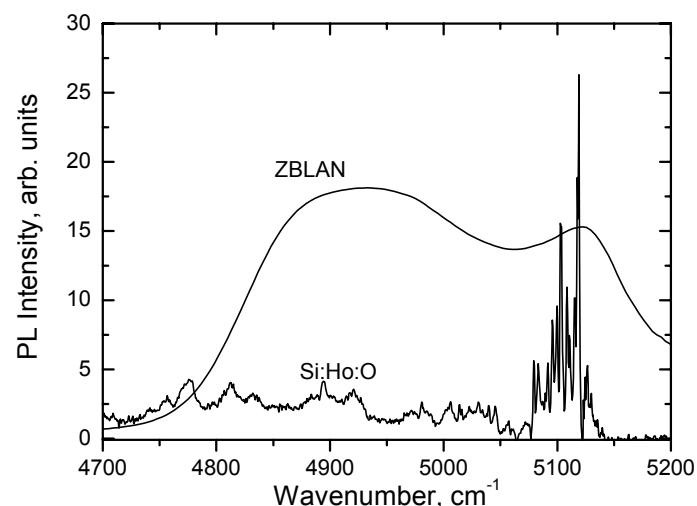


Рис. 5-5. Спектры ФЛ в стекле ZBLAN и Si:(Ho,O) структуре после отжига при 900°C . Разрешение в спектре Si:(Ho,O) 1 cm^{-1} .

Появление аналогичных широких линий ФЛ для ионов Er^{3+} наблюдалось в ионнолегированном монокристаллическом Si с высокими концентрациями Er и O [281] и позднее в монокристаллических слоях $\text{Si}:(\text{Er},\text{O},\text{C})$, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии при температурах роста $\geq 600^\circ\text{C}$ [282]. Поскольку появление широких линий связывалось с ионами РЗЭ в SiO_x -подобных преципитатах, то это позволило нам предположить, что и в случае гольмия широкие линии ФЛ принадлежат ионам Ho^{3+} в SiO_x -подобных преципитатах, формирующихся при высокотемпературном отжиге.

Увеличение температуры отжига от 750 до 950°C приводит к трансформации излучающих центров, дающих серию узких линий в спектре ФЛ. Коррелированное изменение интенсивностей для нескольких линий при изменении температуры отжига позволило нам объединить такие линии в серию, принадлежащую одному изолированному излучающему центру, содержащему ионы Ho и O. Спектры ФЛ указывают на существование нескольких связанных с ионами Ho^{3+} изолированных центров с линейчатыми спектрами в этой серии образцов и "преципитатного" центра. Спектры изолированных центров близки по положению линий и их относительным интенсивностям и сдвинуты друг относительно друга. Мы смогли выделить три серии линий (см. табл. 5-1), относящихся к переходам в $4f$ -оболочке иона Ho^{3+} из первого возбужденного состояния $^5\text{I}_7$ в основное состояние $^5\text{I}_8$ для трех изолированных центров Ho-1 , Ho-2 и Ho-3 , доминирующих в спектрах ФЛ образцов после отжигов при 800, 900 и 950°C соответственно.

Таблица 5-1. Положение линий в спектрах ФЛ (см^{-1}) и относительная интенсивность линий для переходов $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} для различных центров в $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$.

Серии линий	1	2	3	4	5	6	7
Ho-1 (800°C)	5127,9 (0.9)	5125,4 (0.2)	5118 (0.8)	5113,5 (1)	5110,6 (0.7)	5094,7 (0.4)	5087,7 (0.7)
Ho-2 (900°C)	5119 (1)	5116 (0.6)	5108 (0.5)	5102,7 (0.8)	5099,7 (0.5)	5082 (0.2)	5079 (0.2)
Ho-3 (950-1000°C)	5095,7 (0.8)	5092 (0.5)	5082 (0.8)	5079 (1)	5070 (0.2)	5056 (0.3)	5053 (0.3)

Линия 5127 см^{-1} характерна для гольмийевых излучающих центров в лазерных кристаллах и для спектров поглощения одновременно. На этой же частоте мы наблюдали переход ионов Ho^{3+} в монокристаллическом Si - линия 1 в Ho-1 центре. В таблице 5-1 указаны интенсивные линии переходов в расщепленное основное состояние. Основное состояние $^5\text{I}_8$ расщеплено кристаллическим полем на две группы подуровней, характерных для центров в лазерных кристаллах (например, в ниобате лантана $\text{LaNbO}_4:\text{Ho}$). Это хорошо видно в спектре на рис. 5-4 для образца после отжига при 800°C . Общее расщепление, как и в лазерных кристаллах, составляет величину $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Подуровни верхней группы уширены по сравнению с нижней.

Насыщение более интенсивных Ho - содержащих линий достигается при мощности лазера $\geq 350 \text{ мВт}$. В спектре ФЛ кроме Ho -содержащих линий наблюдаются экситоны, связанные на примеси бора. Интенсивность экситонов ниже интенсивности Ho -содержащих линий в образцах, отожженных при 800°C .

Зависимость интенсивности ФЛ Ho -содержащих центров на длине волны 1.96 мкм при 78 К от времени отжига $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ структур при 900°C приведена на рис. 5-6. Интенсивность возрастает на порядок величины после 15 мин. отжига и затем слегка уменьшается. Сходную зависимость для Er -содержащих центров на длине волны 1.54 мкм наблюдалась в работе [283]. В отличие от Ho максимум интенсивности Er -содержащей линии достигался после отжига в течение 1 час. Такое поведение авторы связали с изменением размеров и структуры Er-O -содержащих излучающих центров.

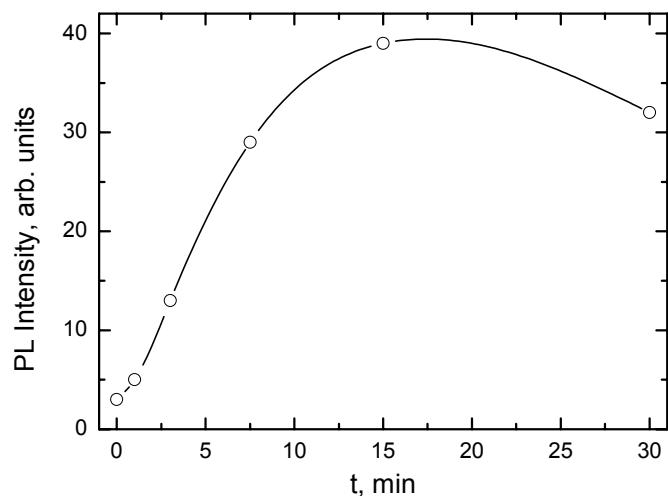


Рис. 5-6. Зависимость интенсивности ФЛ ионов Ho^{3+} в максимуме линии 1.96 мкм от времени отжига $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ структуры при 900°C .

5.1.3. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции ионов Ho^{3+} .

Температурная зависимость ФЛ ионов Ho^{3+} исследовалась нами в [277]. Ионы Ho с $E = 1.0$ МэВ и $D = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ имплантировались в (100) p-Cz-Si. В некоторые образцы дополнительно имплантировались ионы кислорода с энергией 0.14 МэВ, а доза на порядок превышала дозу ионов гольмия. Концентрация кислорода в исходном Si составляла $1.2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Отжиг аморфизованных слоев проводился хлорсодержащей атмосфере в два этапа: $620^\circ\text{C}/1$ час. + $900^\circ\text{C}/0.5$ час. Для фотовозбуждения $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ использовали освещение видимым светом от галогеновой лампы. Спектры ФЛ регистрировали InGaAs фотодиодом ($\lambda \sim 1-1.65 \text{ мкм}$) и охлажденным до 80 К PbS фотосопротивлением ($\lambda \sim 1.75-2.4 \text{ мкм}$). Отметим, что чувствительность InGaAs фотодиода более чем на порядок превышала чувствительность PbS фотосопротивления.

После имплантации ионов гольмия и отжига наблюдались линии ФЛ при 80 К, связанные с 4f-переходами электронов в ионах Ho^{3+} с максимумом при $\lambda \sim 1.96 \text{ мкм}$, полоса излучения в области 1.3-1.65 мкм, обусловленная образовавшимися структурными дефектами, и пик с максимумом при $\lambda \sim 1.13 \text{ мкм}$, который мог принадлежать свободному экситону или переходам ионов Ho^{3+} из второго возбужденного состояния $^5\text{I}_6$ в основное состояние $^5\text{I}_8$ (рис. 5-7а). Соимплантация ионов кислорода увеличивает интенсивности ФЛ ионов Ho^{3+} и дефектов.

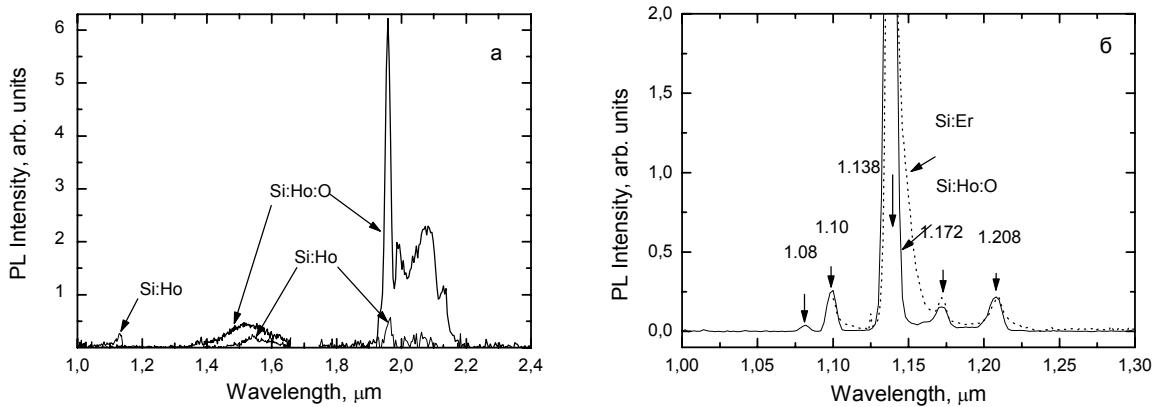


Рис. 5-7. Спектры ФЛ $\text{Si}:\text{Ho}$ и $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ структур при 77 К (а) и $\text{Si}:\text{Er}$ и $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ структур при 4.2 К (б).

Для того чтобы установить природу пика в области 1.13 мкм, мы провели дополнительные измерения спектров ФЛ $\text{Si}:\text{Er}$ и $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ структур при 4.2 К (рис. 5-7, б). Для изготовления $\text{Si}:\text{Er}$ структур проводились имплантация ионов Er с $E = 1.0$ МэВ и $D = 1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ в (100) p-Cz-Si и последующий отжиг при 800°C в течение 30 мин. Четкие пики наблюдались при 1.10, 1.138, 1.172 и 1.208 мкм в спектрах обоих образцов. Они обусловлены связанными с фононами межзонными переходами (так называемой краевой люминесценции) в Si [284]. Таким образом, пик в области 1.13

мкм принадлежит свободным экситонам, а переходы ионов Ho^{3+} из второго возбужденного состояния $^5\text{I}_6$ в основное состояние $^5\text{I}_8$ не наблюдались.

На рис.5-8 приведена температурная зависимость интенсивности ФЛ ионов Ho^{3+} при $\lambda \sim 1.96$ мкм. Для сравнения показаны аналогичные зависимости, измеренные для ионов Er^{3+} в Si [226, 243]. Хорошо видно, что параметры температурного гашения интенсивности ФЛ ионов Ho^{3+} близки к аналогичным параметрам для ФЛ ионов Er^{3+} в кристаллическом Si: интенсивность уменьшается в ~ 25 раз при повышении температуры от 4.2 до 150 К, а энергия активации ~ 160 мэВ при $T \geq 130$ К.

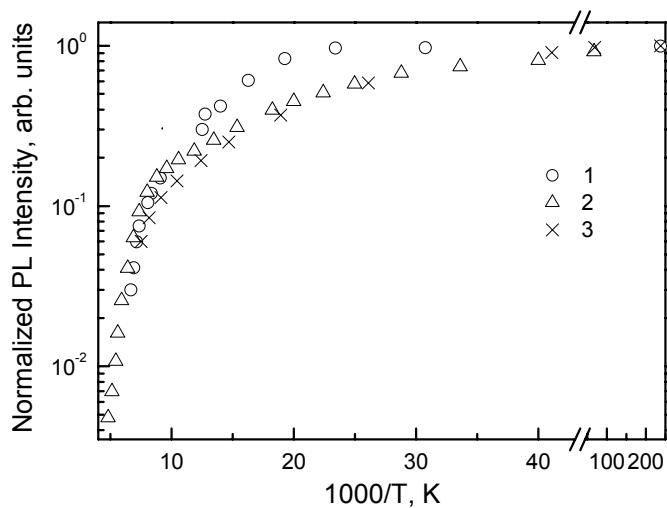


Рис. 5-8. Температурные зависимости интенсивности ФЛ ионов: 1- Ho^{3+} ; 2 - Er^{3+} [226]; 3 - Er^{3+} [243].

5.1.4. Сравнение спектров фотолюминесценции в $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ и Ho_2O_3 .

Сравнение спектров ФЛ в монокристаллическом $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ и оксиде гольмия (Ho_2O_3) проводилось нами в [279]. Образцы оксида гольмия были вырезаны из слитка с кубической структурой, полученные высокочастотным (5.28 МГц) расплавом высокочистого порошка в холодном тигле на воздухе. Температура плавления Ho_2O_3 равнялась 2670 К. Технология изготовления образцов $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ и методика измерения спектров ФЛ были аналогичны описанным в предыдущем разделе 5.1.3.

Измеренные при 77 К спектры ФЛ монокристаллического $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ и оксида Ho_2O_3 в диапазонах 1.25-2.25 и 1.05-1.65 мкм приведены на рис. 5-9. Недостаточное разрешение экспериментальной установки, используемой в данных экспериментах, не позволило выявить отдельные узкие линии ФЛ ионов Ho^{3+} , которые были выявлены в спектрах $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ образцов в наших предыдущих работах [275, 280].

Мы нашли существенные различия в спектрах исследованных образцов: (1) в отличие от $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ в Ho_2O_3 помимо переходов ионов Ho^{3+} из первого возбужденного состояния в основное $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ наблюдаются переходы из второго возбужденного

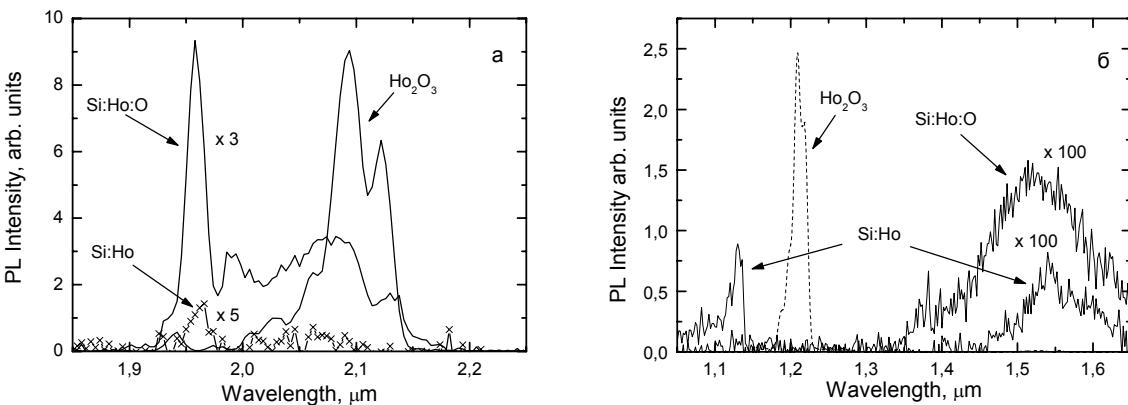


Рис. 5-9. Спектры ФЛ Si:Ho, Si:(Ho,O) and Ho₂O₃ в диапазонах длин волн (а) 1.85-2.25 мкм и (б) 1.05-1.65 мкм, измеренные при 77 К. Имплантированные ионами Ho образцы отжигались при 620°C/1 час. + 900°C/0.5 час. Разрешение в спектрах (а) 12 нм и (б) 6 нм.

сстояния в основное $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$; (2) положения максимумов интенсивностей для $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ переходов существенно отличаются; (3) несмотря на то, что концентрация гольмия в монокристаллическом Si:(Ho,O) более чем на четыре порядка выше чем в оксиде, максимальное значение интенсивности ФЛ для $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ переходов в Si:(Ho,O) лишь в три раза меньше чем в Ho₂O₃. Выявленные отличия в спектрах ФЛ обусловлены различием в структуре Ho-содержащих центров в этих материалах. Таким образом, мы обнаружили существенные различия в спектрах ФЛ, обусловленные разным характером Штарковского расщепления в кристаллическом поле 4f-состояний ионов Ho³⁺ в Si:(Ho,O) и Ho₂O₃.

5.2. Светодиоды с электролюминесценцией ионов Ho³⁺ в режиме пробоя p-n перехода.

При разработке технологии Si:(Ho,O) СД мы использовали наши предварительные результаты по разработке технологии Si:(Er,O) СД (см. гл. 4). Было понятно, что необходимо использовать имплантацию ионов гольмия с дозами выше порога аморфизации Si и ионов кислорода с на порядок большей дозой, а отжиг проводить в две стадии при 620°C для перекристаллизации аморфизованных слоев кремния и при 900°C для формирования оптически и электрически активных центров.

5.2.1. Технология Si:(Ho,O) светодиодных структур и их свойства.

Технология Si:(Ho,O) СД и их свойства были впервые разработаны и представлены нами в работах [276 - 278]. Имплантация ионов гольмия (с энергиями 2.0 и 1.6 МэВ и дозами $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и кислорода (0.28 и 0.22 МэВ, $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в полированные пластины (111) n-Cz-Si с удельным сопротивлением 5 Ом·см

сопровождалась аморфизацией приповерхностного слоя. Использовался обычный отжиг при $620^{\circ}\text{C}/1$ час. + $900^{\circ}\text{C}/0.5$ часа, который приводил к образованию гольмийсодержащих оптически и электрически активных (донорного типа) центров в n^+ -слое. Структуры $p^{++}-n^+-n^{++}$ формировались имплантацией ионов бора (40 кэВ и $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и фосфора (80 кэВ и $1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Образовавшиеся при имплантации бора и фосфора дефекты отжигались при температуре $900^{\circ}\text{C}/0.5$ час. Контакты изготавливались напылением Al. Мезадиоды имели рабочую площадь 5.3 mm^2 .

ЭЛ возбуждалась прямоугольными импульсами тока длительностью 8 мсек на частоте 32 Гц. Излучение диодных структур фокусировалось линзовой системой на входную щель монохроматора МДР-23. Излучение на выходе монохроматора регистрировалось InGaAs-фотоприемником (в области $\lambda = 1.0\text{--}1.6 \text{ мкм}$ с разрешением 7 нм) и PbS фотоприемником (в области $\lambda = 1.6\text{--}2.4 \text{ мкм}$ с разрешением 14 нм). При измерениях с PbS фотоприемником спектр ЭЛ не корректировался на функцию спектральной чувствительности регистрирующего ЭЛ устройства, но масштабировался таким образом, чтобы интенсивности ЭЛ при $\lambda = 1.6 \text{ мкм}$, измеренные в относительных единицах различными фотоприемниками, совпадали. Ток фотоприемника регистрировался с использованием селективного усилителя.

Рентгеновская дифракция использовалась для исследования структурных дефектов. Присутствие двойников в $(111) \text{ Si:(No,O)}$ монокристаллических слоях было выявлено при использовании асимметричных (115) и (224) брэгговских отражений. Распределения интенсивности вокруг точек обратной решетки двойников, полученные путем θ -сканирования, имели сферическую форму. Это указывает на то, что уширение линий главным образом вызвано конечными размерами двойников. Размеры двойников в направлениях нормальных и параллельных поверхности были определены из полуширины (115) -пиков, измеренных скользящих (косых) падении и выходе рентгеновских лучей соответственно. Параллельные поверхности эффективные размеры двойников равны 130 нм , а их перпендикулярные поверхности размеры незначительно ($\sim 12 \%$) меньше.

Интенсивное диффузное рассеяние наблюдалось на (111) симметричных брэгговских кривых качания. Сравнение θ - и $(\theta\text{-}2\theta)$ -сканов показало, что диффузная интенсивность резко распространяется в направлении, нормальном дифракционному вектору (т.е. параллельно поверхности кристалла). Это означает, что ансамбль дислокаций ответственен за диффузное рассеяние. Плотность дислокаций оценивалась из полуширины распределения диффузной интенсивности. Распределение интенсивности на хвостах кривых качания аппроксимировались функцией Лоренца.

В предположении, что присутствуют дислокации смешанного типа с $<110>$ вектором Бюргерса, лежащим в (111) плоскостях скольжения, плотность дислокаций была $\sim 5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Инжекционная ЭЛ ионов Ho^{3+} возбуждалась при пропускании прямого тока через p-n переход и наблюдалась при 80 К. Вид спектра ЭЛ в области $\lambda \sim 1.96 \text{ мкм}$ идентичен спектру ФЛ (см. рис. 5-7а). Инжекционная ЭЛ ионов Ho^{3+} при комнатной температуре и прямом токе 300 мА не наблюдалась.

Обратная ветвь ВАХ диодных структур при различных температурах показана на рис.5-10.

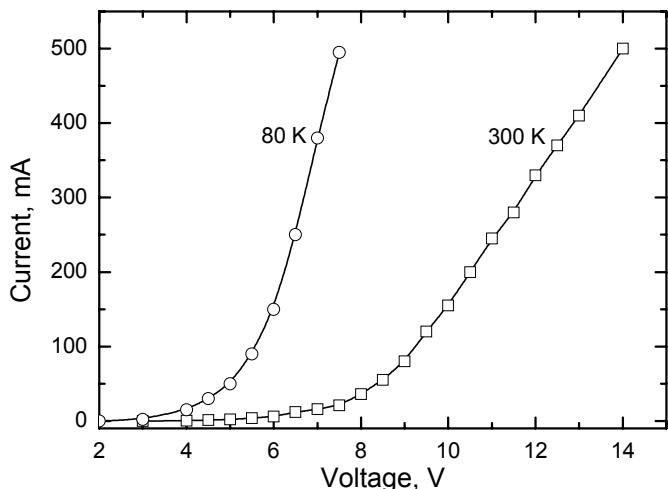


Рис. 5-10. Обратная ветвь ВАХ Si:(Ho₃₊, O) диода, измеренная при 80 и 300 К.

Экстраполированное напряжение пробоя при комнатной температуре составляет ~ 8 В. Наблюдается уменьшение напряжения пробоя при уменьшении температуры. Величина напряжения пробоя и ее температурная зависимость свидетельствуют, что в исследованных диодных структурах при 300 К имеет место лавинный пробой. Спектр ЭЛ в диоде, смещенном в обратном направлении при 300 К и токе 300 мА показан на рис. 5-11.

Помимо излучения в области $\lambda \approx 1.85-2.15 \text{ мкм}$ с максимумом при $\lambda \approx 1.96 \text{ мкм}$, обусловленного излучательными переходами электронов между расщепленными в кристаллическом поле уровнями $^5\text{I}_7$ и $^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} , в области прозрачности кремния наблюдается горячая ЭЛ, как и в случае Si:(Er,O) структур. Учитывая, что при пропускании прямого тока 300 мА ЭЛ не наблюдалась, эти результаты свидетельствуют, что именно горячие носители ответственны за ударный механизм возбуждения ионов Ho^{3+} .

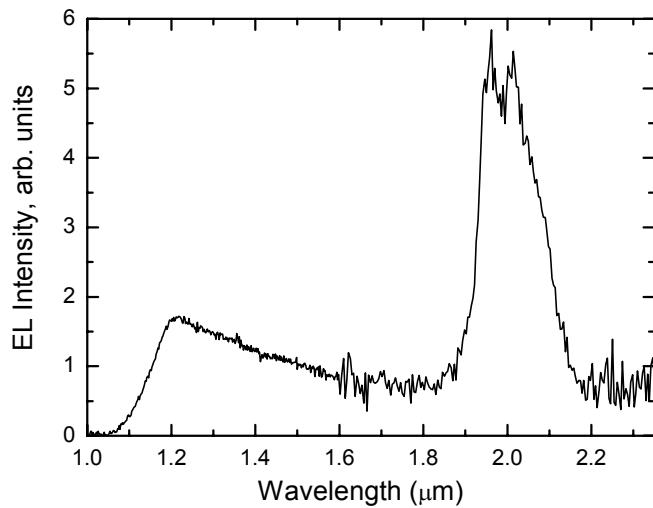


Рис. 5-11. Спектр ЭЛ в Si:(Ho, O) диоде при обратном токе 300 мА и 300 К.

5.2.2. Эффективность возбуждения электролюминесценции ионов Ho^{3+} .

Зависимости интенсивности ЭЛ ионов Ho^{3+} при $\lambda = 1.96$ мкм и горячей ЭЛ при $\lambda = 1.75$ мкм от плотности обратного тока, протекающего через диодную структуру при 300 К, представлены на рис. 5-12. При ударном механизме возбуждения ионов РЗЭ зависимость для ионов Ho^{3+} описывается формулой (4-2), где $\sigma\tau \approx 1.5 \times 10^{-19} \text{ см}^2 \text{ сек}$. Для сравнения напомним, что в лавинных диодных структурах на основе Si:(Er, O) величина $\sigma\tau$ для ЭЛ ионов Er^{3+} при $\lambda = 1.54$ мкм и 300 К составляла $8.7 \times 10^{-20} \text{ см}^2 \text{ сек}$, т.е. была в ~ 1.7 раза меньше.

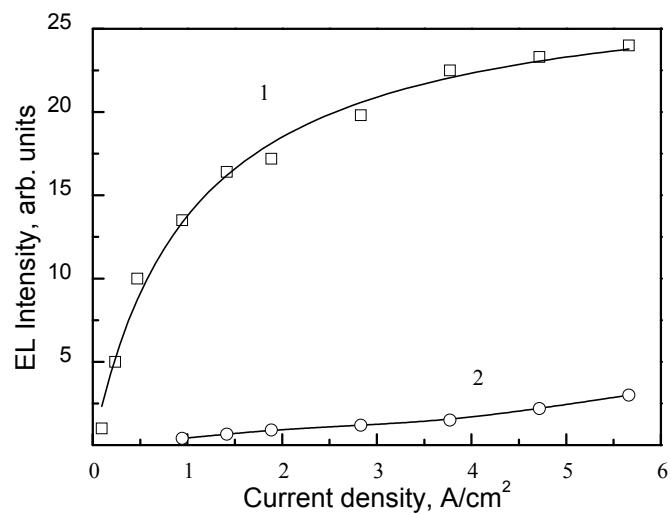


Рис. 5-12. Зависимости интенсивностей ЭЛ ионов Ho^{3+} на $\lambda = 1.96$ мкм (1) и горячих носителей на $\lambda = 1.75$ мкм (2) от плотности тока.

5.2.3. Температурная зависимость интенсивности электролюминесценции ионов Ho^{3+} .

Температурная зависимость интенсивности ЭЛ ионов Ho при $\lambda = 1.96$ мкм (кривая 1) и напряжения на р-п структуре U_R (кривая 2) при обратном токе 100 мА показаны на рис. 5-13. Аналогичные зависимости для (111) $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ СД наблюдались в [258]. Температурные изменения интенсивности ЭЛ и напряжения на р-п структуре мы объясняем изменением эффективной концентрации ионизованных уровней в области пространственного заряда р-п перехода (по аналогии с $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ СД). Появление уровней обусловлено образованием протяженных структурных дефектов (двойников и дислокаций), выявленных методом рентгеновской дифракции в $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ структурах (см. раздел 5.2.1.).

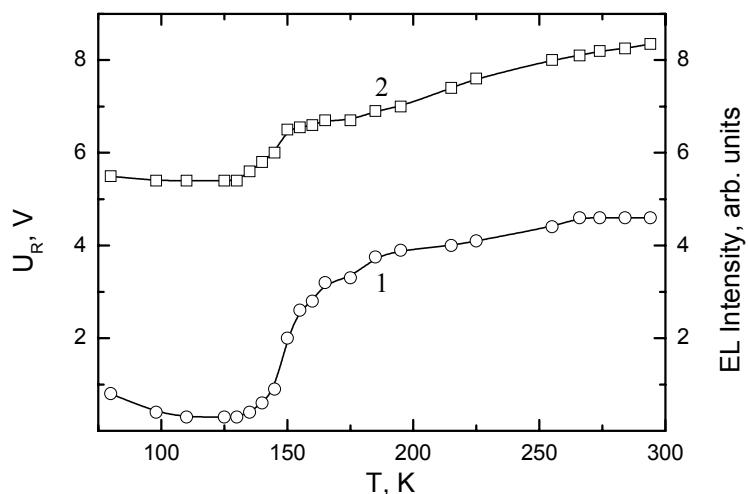


Рис. 5-13. Температурные зависимости интенсивности ЭЛ ионов Ho^{3+} на $\lambda = 1.96$ мкм (1) и напряжения на р-п структуре U_R (2) при обратном токе 100 мА.

Выводы к главе 5.

1. В монокристаллическом Si в спектральном диапазоне 1.8-2.1 мкм впервые наблюдалась ФЛ ионов Ho^{3+} , обусловленная переходами из первого возбужденного состояния $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} в основное состояние $^5\text{I}_8$. Установлено, что дополнительное введение атомов кислорода увеличивает интенсивность люминесценции ионов Ho^{3+} .

2. Исследовано влияние условий постимплантационного отжига на спектры ФЛ ионов Ho^{3+} . Обнаружено образование двух типов излучающих Ho -содержащих центров с узкими линиями люминесценции, полуширина которых менее 1.5 cm^{-1} , и широкими ($\geq 40 \text{ cm}^{-1}$) линиями. Узкие линии принадлежат ионам Ho^{3+} , находящимся в окружении точечных дефектов, тогда как широкие линии принадлежат ионам Ho^{3+} , находящимся в SiO_x -подобных преципитатах. Выделены три серии узких линий, относящихся к $^5\text{I}_7 \rightarrow$

5I_8 переходам для трех изолированных центров, которые доминируют в спектрах ФЛ структур после отжига при 800, 900 и 950°C. Максимальная интенсивность ФЛ ионов Ho^{3+} после отжигов в диапазонах температур (620-1000°C) и времени (2-30 мин.) наблюдается после отжига при 950°C в течение 15 мин.

3. Температурная зависимость интенсивности ФЛ ионов Ho^{3+} практически совпадает с аналогичной зависимостью для ионов Er^{3+} , т.е. механизмы, ответственные за температурное гашение интенсивности ФЛ ионов РЗЭ Ho^{3+} и Er^{3+} , одинаковы.

4. Обнаружены существенные различия в спектрах ФЛ монокристаллических слоев $Si:(Ho,O)$ и кристаллов оксида голюмия, что обусловлено разным характером Штарковского расщепления в кристаллическом поле 4f-состояний ионов Ho^{3+} в этих материалах.

5. Разработана технология изготовления $Si:(Ho,O)$ СД и исследованы их свойства в широких диапазонах температур и мощности накачки. Впервые наблюдалась ЭЛ ионов Ho^{3+} при комнатной температуре. Эффективность возбуждения ЭЛ ионов Ho^{3+} при комнатной температуре характеризуется значением $\sigma t \approx 1.5 \times 10^{-19}$ см²сек, которое в ~ 1.7 раза превышает достигнутую величину для ионов Er^{3+} . Обнаружено температурное возгорание интенсивности ЭЛ в режиме пробоя p-n перехода, которое также объясняется в рамках предложенной нами ранее модели для ионов Er^{3+} .

Глава 6. Инженерия дефектов в технологии кремниевых светодиодов с дислокационной люминесценцией (ДЛ).

6.1. Кремниевые структуры с ДЛ: технология и физические свойства (обзор литературы).

Другим перспективным путем для создания СИС на длину волны ~ 1.6 мкм представляется использование так называемой дислокационной люминесценции (ДЛ). Это название появилось исторически, поскольку впервые этот вид люминесценции наблюдался более 30 лет назад в образцах кремния с большой плотностью дислокаций в работе [285], авторы которой и связали его с рекомбинационным излучением на дислокациях. ДЛ исследовалась достаточно интенсивно, но ее практическое использование долгое время сдерживалось отсутствием эффективных способов подавления безызлучательной рекомбинации в СИС с ДЛ и существованием температурного гашения интенсивности ДЛ. Изготовление СД с дислокационной ЭЛ при комнатной температуре возродило интерес к этой тематике [286, 287]. Развитие эффективных способов геттерирования и водородной пассивации центров безызлучательной рекомбинации позволило изготовить СД с внешней квантовой эффективностью ЭЛ $\sim 0.1\%$ при комнатной температуре [288]. Обычно, когда говорят о ДЛ, то имеют в виду образование четырех линий, так называемых D1-D4, энергии квантов в максимумах которых при низких температурах равняются 0.81, 0.87, 0.93 и 0.99 эВ, соответственно. При изменении условий изготовления СИС было выявлено более десятка линий ДЛ [289, 290]. Впервые ДЛ наблюдалась в Si при деформации методом одноосного сжатия [285]. СИС с ДЛ на основе кремния были также изготовлены с помощью методов, основанных на деформации кремниевых пластин при изгибе [291, 292], релаксации выращенных на его поверхности эпитаксиальных SiGe слоев [293, 294], лазерной перекристаллизации [287], жидкофазной эпитаксии [295] и формировании кислородных преципитатов [296]. Для изучения некубических центров, ориентированных вдоль выделенных направлений, в работе [297] было предложено исследовать влияние одноосной упругой деформации на спектры люминесценции центров. Уже в первой работе [298] при исследовании поведения линий ДЛ под действием одноосной деформации было обнаружено смещение линий в длинноволновую сторону. Причем, если линии D3 и D4 следовали за изменением ширины запрещенной зоны кремния, то скорость смещения линий D1 и D2 была заметно меньше. Это позволило авторам сделать вывод, что линии принадлежат разным центрам, а именно, что линии D3 и D4 связаны с переходами типа разрешенная зона - уровень в запрещенной зоне, тогда как линии D1 и D2 связывались с

внутрицентровыми переходами. В последующих работах [299, 300] наблюдалось не только смещение, но и расщепление линий под влиянием упругого напряжения, что указывало на возможность ориентационного вырождения. Кроме того, было обнаружено наличие преимущественной поляризации дислокационной фотолюминесценции вдоль дислокационных линий. Позднее, в уже упоминавшейся работе [289], более подробное исследование подтвердило, что одноосная деформация снимает не электронное, а ориентационное вырождение. Предположив, что дислокационные центры распределены однородно по эквивалентным направлениям, и применив теорию, развитую для некубических центров в кубических кристаллах [297, 301], авторы пришли к выводу о тетрагональной симметрии центров D1 и D2. Линии D3 и D4 под действием упругого поля не расщепляются, а только смещаются, поэтому к ним нельзя применить вышеупомянутый подход. На начальных этапах исследования D1-D4 линии вводились в условиях относительно небольшого одноосного сжатия и высокой температуры. Проведение дополнительного отжига при относительно низкой температуре и большой деформации в работе [302] позволило установить, что появление линий D3 и D4 обусловлено рекомбинацией носителей заряда на прямолинейных сегментах шестидесятиградусных (60°) дислокаций. Более того, линия D3 является ТО фононным повторением линии D4. Природа D1 и D2 линий ДЛ до настоящего времени окончательно не установлена. Их появление связывали с различными факторами. Наиболее вероятными считали геометрические особенности на дислокационных линиях (изгибы, так называемые *jogs*, или ступеньки, так называемые *kinks*), которые могут появиться, например, при пересечении дислокаций [303, 304], или скопления точечных дефектов, образовавшиеся в полях напряжений около дислокаций [289]. Исследования катодолюминесценции в образцах, содержащих D1-D4 линии ДЛ, не внесли ясности относительно природы центров, ответственных за появление D1 и D2 линий [305, 306]. В работе [305] было установлено, что D3 и D4 люминесцентные линии наблюдаются на линиях скольжения в пластически деформированном кремнии или на дислокациях несоответствия, возникающих при выращивании методом молекулярно-лучевой эпитаксии слоев $Si_{1-x}Ge_x$ на кремниевых подложках, тогда как D1 и D2 линии ДЛ наблюдаются между линиями скольжения и дислокациями несоответствия. Откуда авторы делают вывод, что D1 и D2 линии возникают благодаря точечным дефектам, находящимся в атмосфере Котрелла, окружающей дислокационное ядро. В работе [306] было подтверждено для одноосно деформированного кремния, что D3 и D4 линии наблюдаются вдоль линий скольжения дислокаций, но D1 и D2 линии наблюдались в местах пересечения различных

плоскостей скольжения. Интересно отметить, что увеличение концентрации дислокаций, образующихся при пластической деформации, приводит, как правило, к росту интенсивности обеих D1 и D2 линий. Этот факт, в принципе, не дает преимущества ни одному из вышеупомянутых источников появления линий D1 и D2. Наибольший интерес из семейства D1-D4 линий представляет линия D1, поскольку ее длина волны наиболее удобна для практического применения. Более того, именно она остается в спектре фотолюминесценции при повышении температуры образца до комнатной температуры. Температурное гашение интенсивности ФЛ и ЭЛ линии D1 при увеличении температуры характеризуется энергией деактивации ~ 0.17 эВ [286]. В работе [307] было высказано предположение, что линия D1 соответствует переходам электронов между глубокими электронными ловушками, расположенными на 0.16-0.35 эВ ниже зоны проводимости и образовавшимися в результате реконструкции оборванных связей, и мелкими дырочными ловушками, расположенными на 4-12 мэВ выше запрещенной зоны и возникающими под влиянием деформационного потенциала дислокаций. Результаты работы [308] свидетельствовали также в пользу асимметричного расположения уровней D1 центра, однако, авторы считали, что электронный уровень является очень мелким, а дырочный - глубоким (~ 360 мэВ). Обобщенная модель, позволяющая описать наличие всех четырех дислокационных линий в спектрах люминесценции, была предложена в [286] и далее модифицирована в [309]. Отличительная особенность этой модели заключается в том, что в схему расположения уровней дислокационных центров были дополнительно введены две одномерные энергетические зоны, связанные с прямолинейными дислокационными сегментами и расположенные симметрично относительно краев разрешенных зон на расстоянии ~ 0.18 эВ. Были предприняты многочисленные попытки, основанные на применении наиболее чувствительного метода емкостной спектроскопии - Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS), чтобы выявить центры, ответственные за ДЛ [310 - 313]. Однако, выявить энергетические уровни, через которые происходит излучательная рекомбинация, не удалось. В работе [309] впервые, насколько мне известно, была сделана попытка оценить концентрацию центров, ответственных за появление D1 и D2 центров ДЛ. Авторы при температуре 316 К измерили фототок, возникающий в р-п переходе при освещении монохроматическим светом в диапазоне 0.7-1.16 эВ светодиода с D1 и D2 центрами, рассчитали спектральную зависимость коэффициента поглощения света в этом диапазоне и оценили, что концентрация центров в этом образце должна быть $\sim 3 \times 10^{14}$ см⁻³. Не смотря на то, что чувствительность использовавшейся DLTS установки позволяла измерить концентрацию центров с

глубокими уровнями на два порядка меньшими, энергетические уровни центров D1 и D2 обнаружены не были. Обобщение результатов многочисленных работ по исследованию дислокационной люминесценции в пластически деформированном кремнии было представлено недавно в монографии [314] и обзоре [315].

Ионная имплантация является базовым технологическим процессом микроэлектроники. Это обеспечивает не только хорошую возможность изготовления объектов физических исследований с воспроизводимыми свойствами, но и может существенно облегчить реализацию результатов при изготовлении светодиодов в оптоэлектронике и микросистемотехнике. Большое количество люминесцентных центров, представляющих собой комплексы собственных точечных дефектов (СТД) с примесными атомами, кластеры СТД и даже протяженные дефекты, было обнаружено в ходе многочисленных экспериментов по имплантации различных ионов [284, 316, 317]. Однако, низкая термостабильность таких светоизлучающих центров и/или сильное температурное гашение интенсивности их люминесценции не позволяло рассматривать вопрос их практического использования для создания светодиодов. Первым видом работающих при комнатной температуре светодиодов на основе монокристаллического кремния, созданных с помощью ионной имплантации, стали СИС с люминесценцией ионов Er^{3+} , о которых уже говорилось в главе 4.

При исследовании влияния условий отжига слоев кремния, имплантированных ионами Er , нами впервые наблюдалось появление D1 и D2 линий ДЛ после высокотемпературного отжига в окислительной атмосфере [216, 266, 318]. В ходе наших дальнейших исследований было установлено: (1) ионная имплантация сопровождается образованием слоя кремния, в котором возникают напряжения сжатия за счет пересыщения его неравновесными собственными межузельными атомами кремния [319]; (2) последующий высокотемпературный отжиг в условиях пересыщения кремния собственными межузельными атомами, что достигалось проведением отжига в окислительной атмосфере, сопровождается образованием протяженных структурных дефектов (не обязательно дислокаций) и D1 и D2 центров ДЛ [320]. Иными словами, была выявлена существенная роль СТД решетки кремния в образовании D1 и D2 центров ДЛ. Такой вывод возник не на пустом месте. К этому времени сформировалось направление научных исследований, получившее название "инженерия собственных точечных дефектов в кремниевой технологии". В его основе лежат представления об участии неравновесных СТД в формировании структурных дефектов, электрически активных центров и диффузии примесных атомов. В литературе (см. например [1, 2, 5, 9, 57]) были обобщены результаты исследований, выявивших существенную роль

неравновесных СТД в процессах образования структурных дефектов, электрически активных центров и диффузии примесных атомов в технологии микроэлектронных и силовых высоковольтных приборов (материалы про СВП приведены в первой части диссертации). Мы обратили внимание, что при исследовании ДЛ в пластически деформированном кремнии имеется целый ряд экспериментальных результатов, которые указывают на существенную роль СТД в процессе формирования центров ДЛ, но эта роль практически не была раскрыта. Например, в работе [321] было обнаружено, что легирование кремния атомами быстро диффундирующих металлических примесей и последующий отжиг в окислительной атмосфере приводят к появлению центров ДЛ. Многочисленные попытки других авторов добиться образования центров ДЛ или увеличения интенсивности уже существующих центров ДЛ при введении атомов быстро диффундирующих металлических примесей не увенчались успехом именно потому, что ими не создавалось пересыщения кремния собственными межузельными атомами в процессе термического отжига. Другим примером является работа [290], в которой изучалось влияние условий отжига на образование протяженных дефектов, включая преципитаты кислорода, и центров ДЛ. Авторы продемонстрировали, что условия отжигов оказывают существенное влияние на дефектообразование в образцах, но при интерпретации полученных результатов учитывали только неравновесные собственные межузельные атомы, появлявшиеся при образования кислородных преципитатов. Хорошо установлено, что атмосфера высокотемпературного отжига существенно влияет на тип и концентрацию образовавшихся неравновесных СТД [5, 9]. Однако, авторы [290] в описании экспериментов даже не указали атмосферу отжигов (а последняя стадия отжига проводилась при 1000°C в течение 4-64 час.), в которой эти отжиги проводятся, и, соответственно, они никак не учитывали при интерпретации результатов эти неравновесные СТД. Поскольку режимы изготовления структур микроэлектронных и силовых высоковольтных приборов отличаются от режимов изготовления СИС с ДЛ, то было необходимо изучить процессы образования структурных дефектов и центров ДЛ при изготовлении СИС с помощью метода ионной имплантации. В настоящей главе обобщается и систематизируется обширный материал по разработке инженерии дефектов в имплантационной технологии СД с ДЛ.

6.2. ДЛ в кремнии, имплантированном ионами редкоземельных элементов.

6.2.1. Обнаружение линий ДЛ в кремнии, имплантированном ионами Er.

Как упоминалось выше, люминесцентные линии с длинами волн характерными для линий ДЛ D1 и D2 были обнаружены в спектрах ФЛ монокристаллического Si, имплантированного ионами Er с энергией 1 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при 1100°C в течение 0.5 часа в XCA [216, 266, 318]. Мы предположили, что эти линии также связаны с образованием дислокаций. Чтобы понять природу обнаруженных линий, были изучены поведение спектров ФЛ и структурных дефектов в p-Cz-Si после имплантации при вышеуказанных условиях и последующих отжигов при 1100°C в течение 0.25-3 час. в XCA или потоке аргона [320, 322]. XCA представляла собой поток кислорода, насыщенного парами четыреххлористого углерода с концентрацией 0.5 мол.%.

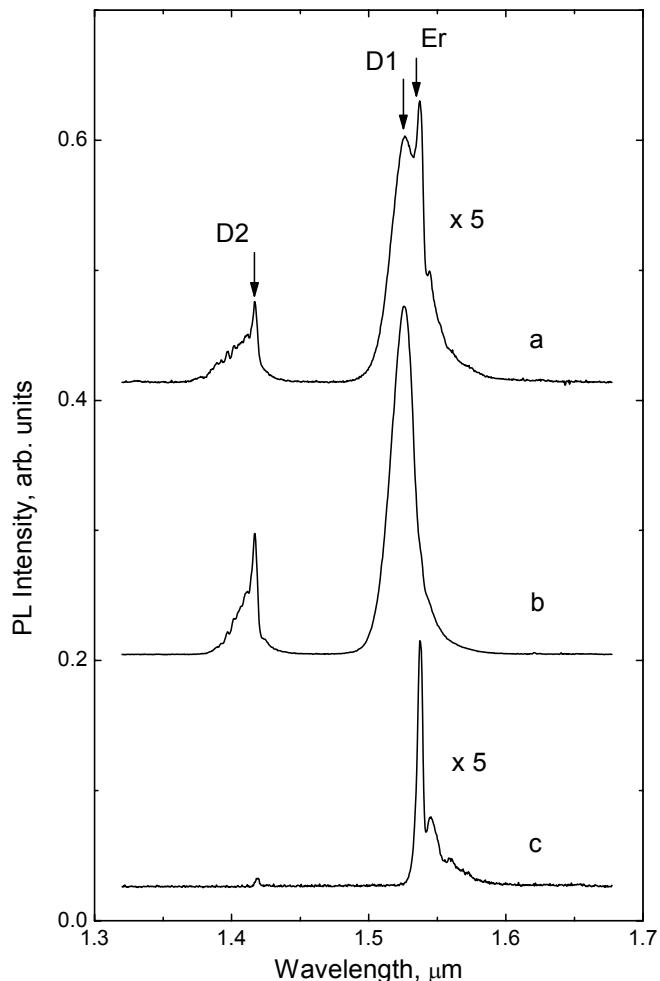


Рис. 6-1. Спектры ФЛ при 1.8 K в Si:Er, отожженном при 1100°C (a) в XCA в течение 0.25 час, (b) в XCA в течение 0.5 час и (c) в аргоне в течение 0.5 час.

На рис. 6-1 показаны измеренные при 1.8 K спектры ФЛ Si:Er образцов, отожженных при различных условиях. После отжига в XCA в течение 0.25 часа в

спектре наблюдаются три линии с длинами волн 1.525, 1.417 и 1.537 мкм, которые обозначены как D1, D2 и Er, соответственно (кривая а). После отжига в той же атмосфере в течение 0.5 часа в спектре люминесценции доминируют D1 и D2 линии (кривая б). Их интенсивности значительно выше, чем в предыдущем образце, а Er линия не наблюдается. Er линия доминирует после отжига в аргоне (кривая с).

Некоторые характерные черты линий ФЛ и положения их максимумов позволяют предварительно их идентифицировать. Наличие специфической тонкой структуры 1.537 мкм линии (кривая с) свидетельствует о том, что пик люминесценции в образцах Si:Er, отожженных в аргоне, обусловлен внутрицентровыми переходами электронов в 4f-оболочке ионов Er^{3+} [202]. Отсутствие тонкой структуры и ассиметричное уширение с высокоэнергетической стороны линий D1 и D2 позволяет предположить, что эти линии в образцах Si:Er, отожженных в XCA, связаны с наличием дефектов в имплантированных слоях. Высказанные предположения были подтверждены дополнительными экспериментами. Температурные зависимости положений максимумов D1 и Er линий люминесценции приведены на рис. 6-2.

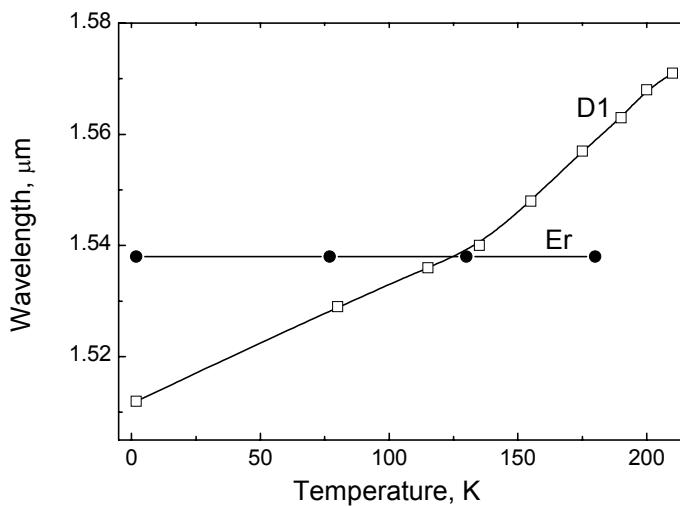


Рис. 6-2. Температурная зависимость длины волны для пиков D1 и Er в Si:Er.

Положение максимума Er линии не зависит от температуры измерения, что является характерным для внутрицентровых переходов в редкоземельных ионах [202]. В то же время смещение максимума линии D1 при повышении температуры в сторону больших длин волн хорошо коррелирует с аналогичным поведением линий в спектрах ДЛ, наблюдавшимся в работах [286, 294]. Такая зависимость для D линий может быть связана с рекомбинацией носителей заряда на центрах, принадлежащих образовавшимся дислокациям. Температурная зависимость интенсивности D1 линии в наших образцах приведена на рис. 6-3 и характеризуется энергией активации ~ 0.19 эВ [322].

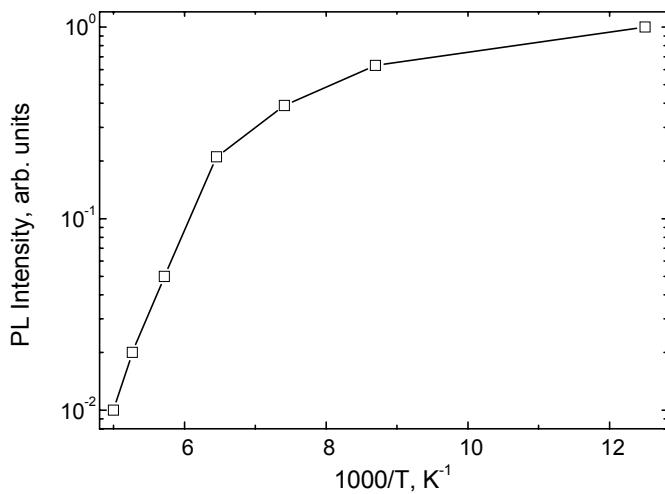


Рис. 6-3. Температурная зависимость интенсивности линии D1 в Si:Er.

Эта величина хорошо совпадает со значениями, найденными для ДЛ в работах [286, 287]. Время спада интенсивности ФЛ для изучаемых уровней равнялись $\tau_{D1} \approx 50$ мкс, $\tau_{D2} \approx 350$ мкс и $\tau_{Er} \approx 1$ мс при 1.8 К. Эти значения находятся в разумном соответствии с временами, измеренными для дислокационной [294] и эрбииевой [241] ФЛ.

6.2.2. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами Er с неаморфизующими дозами.

Для выяснения взаимосвязи между структурными и оптическими свойствами изучение структурных дефектов проводилось на тех же образцах, на которых проводилось измерение спектров ФЛ. Для исследования дефектной структуры имплантированных слоев Si использовались методы RBS протонов средних энергий, XRD, TEM и селективного химического травления. Измерение RBS спектров позволяет определить степень разупорядоченности кристаллической решетки и профили распределения нарушений и имплантируемых примесей. Дифракционные методы используются, в первую очередь, для оценки возникающих напряжений в монокристаллических слоях. Электронная микроскопия позволяет оценить размер и плотность возникающих структурных дефектов и, в отдельных случаях, их структуру.

Накопление имплантационных нарушений, появление аморфного (α) слоя, его толщина и расположение после имплантации ионов Er при комнатной температуре с энергией 1.2 МэВ и дозами вблизи порога аморфизации в диапазоне $1 \cdot 10^{13} - 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ в пластинах монокристаллического (100) p-Cz-Si, с удельным сопротивлением 1 Ом·см, изучались методом RBS протонов с энергией 230 кэВ [323]. При малых дозах

имплантации ионов Er вплоть до дозы $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ в RBS спектрах отсутствует сигнал аморфной фазы. При дозах $Er 5 \cdot 10^{13} - 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ наблюдается появление аморфной фазы при сохранении поверхностного слоя монокристаллическим (рис. 6-4, кривые 2 и 3). При дозах выше $4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ монокристаллический слой вблизи поверхности исчезает, α -слой становится сплошным.

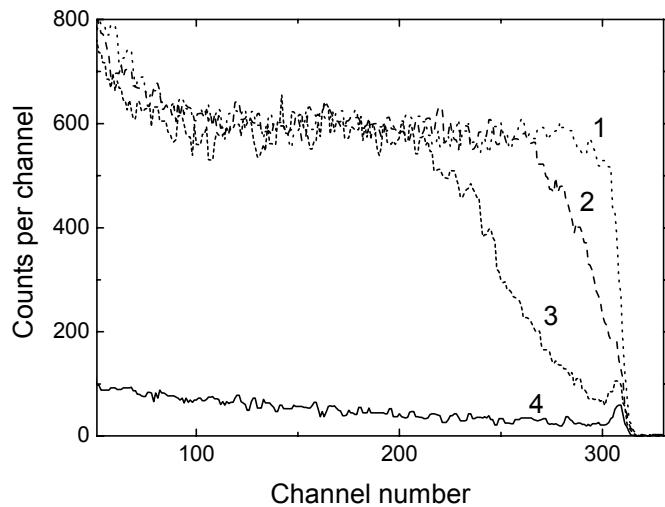


Рис. 6-4. Спектры RBS протонов: случайный (1); канализированный вдоль оси (100) после имплантации 1.2 МэВ ионов Er с $D = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (2) и $D = 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (3) и канализированный вдоль оси (100) исходного монокристаллического Si (4).

Структурные дефекты в кристаллах кремния после имплантации ионов Er с энергиями 0.8 - 2.0 МэВ и дозами $1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ исследовались методами двух и трехкристальной XRD [319]. Наблюдалось образование трех типов двухкристальных кривых качания. Они соответствуют разным структурным состояниям имплантированных слоев. При умеренных дозах ($1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) наблюдается возникновение деформаций сжатия, обусловленных формированием вторичных радиационных дефектов межузельного типа. Увеличение дозы имплантации сопровождается формированием аморфного слоя, разделяющего объемный и тонкий приповерхностный монокристаллический слои. При дозе имплантации $\sim 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ приповерхностный монокристаллический слой полностью аморфизируется.

Моделирование экспериментальных двухкристальных дифракционных кривых проводилось в полукинематическом приближении [324]. Путем последовательной подгонки были рассчитаны профили распределения по глубине компонента деформации $\varepsilon^\perp = (\Delta d/d)^\perp$, где $(\Delta d/d)^\perp$ - относительное изменение межплоскостного расстояния d относительно матрицы Si.

На рис. 6-5а представлены профили распределения деформации для образцов, имплантированных одной и той же дозой $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$, но с разной энергией. Распределение деформации неравномерно и имеет четко выраженный максимум в глубине слоя и относительно слабо нарушенную область у поверхности. Из рисунка видно, что с увеличением энергии имплантации: а) глубина максимума деформации увеличивается в первом приближении линейно от 0.35 мкм ($E = 1.0 \text{ МэВ}$) до 0.70 мкм при $E = 2.0 \text{ МэВ}$; б) высота максимума уменьшается с $1.1 \cdot 10^{-3}$ ($E = 1.0 \text{ МэВ}$) до $0.6 \cdot 10^{-3}$ (2 МэВ), а его ширина растет; в) суммарная деформация поверхностного слоя, рассчитываемая как площадь под профилем деформации $U = \int \varepsilon^{\perp}(z) dz$, в рассматриваемом интервале энергий ($0.8 - 2 \text{ МэВ}$) при фиксированной дозе остается величиной практически постоянной (в пределах 10%).

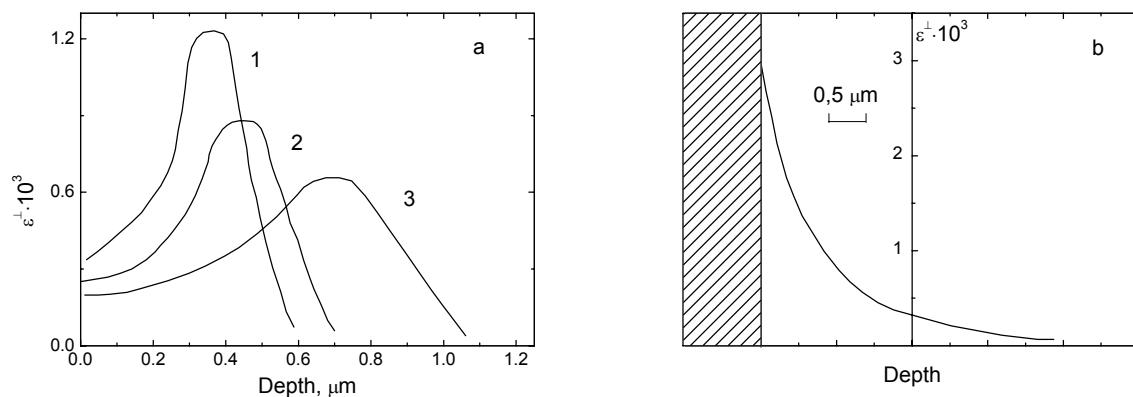


Рис. 6-5. Профили деформации после имплантации ионов Er (а) с $D = 1 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$ и E (МэВ): 1 - 1.0, 2 - 1.2 и 3 - 2; (б) с $D = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $E = 2 \text{ МэВ}$, заштрихованная область соответствует аморфному слою.

В случае аморфизации поверхностного слоя после имплантации ионов Er с энергией 2 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ профиль деформации приведен на рис. 7-5б. К сожалению, дифракционные измерения в стандартной геометрии не позволяют ничего сказать о толщине поверхностного аморфного слоя. Полученные нами значения максимальной деформации в слоях Si, имплантированных ионами Er, соответствуют данным XRD исследований имплантированных легкими и средними ионами (B, P, O и Si) и диффузионных слоев Si, в которых максимальная деформация, наблюдавшаяся в доаморфном состоянии, составляла величину порядка $(3-4) \cdot 10^{-3}$ [324 - 329].

В работе [319] мы также показали, что положительная деформация в имплантированном слое при внедрении тяжелых ионов Er создается в подавляющей части радиационными дефектами, а вклад имплантированной примеси в суммарную деформацию невелик. Частичная или полная релаксация упругих напряжений обычно

наблюдается после высокотемпературного отжига, при этом напряжения снимаются, как правило, с помощью образования протяженных дефектов.

После отжига в аргоне в слоях Si:Er не было обнаружено ни ямок травления при селективном травлении, ни изменения дифракционного контраста при электронной микроскопии. Отжиг в XCA, напротив, привел к возникновению нескольких типов дефектов. В результате селективного химического травления были выявлены мелкие ямки травления дислокационного типа и узкие полосы, ограниченные ямками травления, которые обычно относят к дефектам упаковки. С помощью TEM на продольных сечениях образцов было идентифицировано наличие трех типов дефектов (рис. 6-6): петли Франка, совершенные призматические дислокационные петли и чисто краевые дислокации [320].

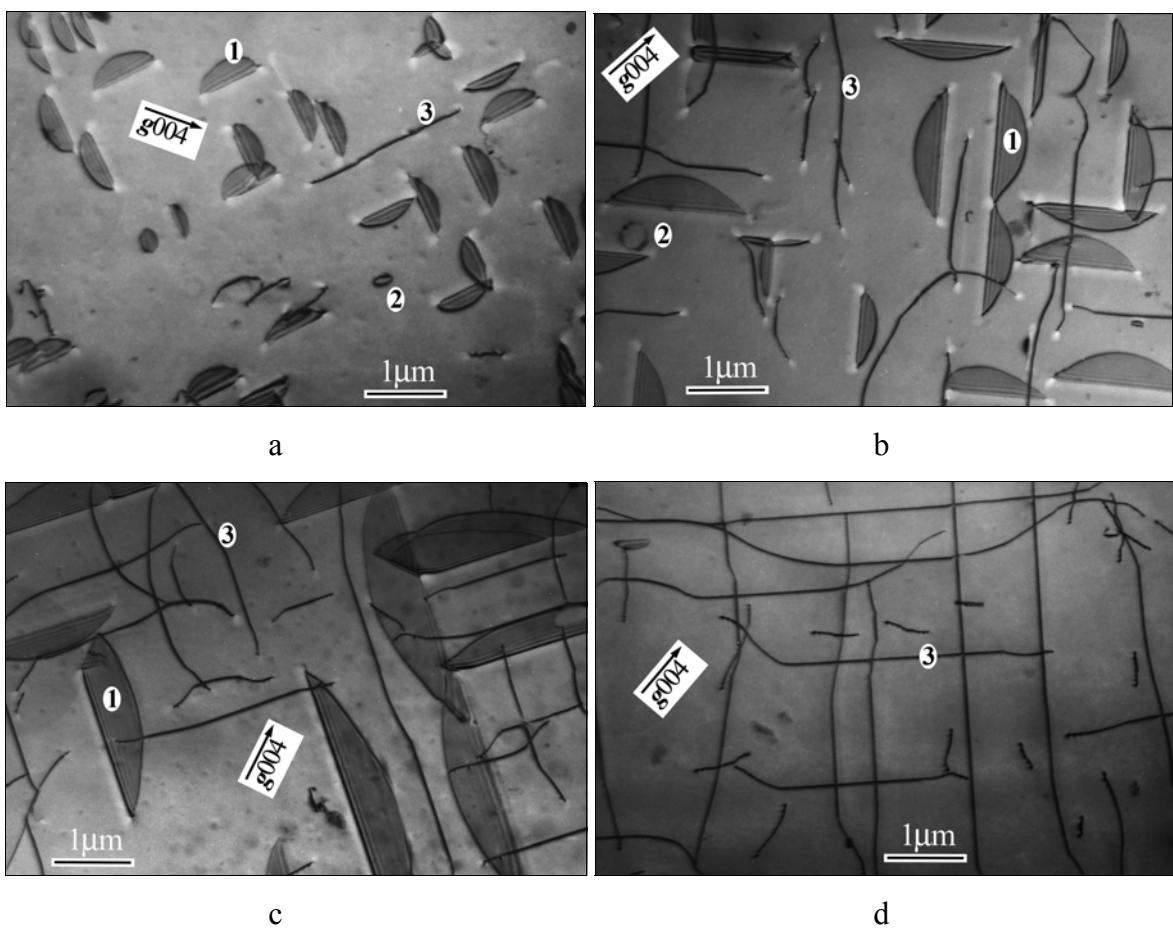


Рис. 6-6. Светлопольные TEM изображения продольных сечений Si:Er образцов после отжигов при 1100°C в XCA в течение (а) 0.25, (б) 0.5, (в) 1 и (г) 3 час. 1 – петли Франка, 2 – совершенные 60° петли, 3 – чисто краевые дислокации.

Петли Франка представляют собой дислокационные петли межузельного типа, лежащие в плоскостях {111} и имеющие вектор Бюргерса $b = (a/3)\langle 111 \rangle$. Совершенные призматические дислокационные петли расположены в основном в плоскостях {110} и также являются петлями межузельного типа с вектором Бюргерса

$b = (a/2)\langle 110 \rangle$. Чисто краевые дислокации образуются в результате взаимодействия крупных совершенных петель в процессе отжига [330]. Исследования поперечных сечений имплантированных слоев показали, что структурные дефекты присутствуют в слоях толщиной ~ 1 мкм. Петли Франка мелкого и среднего размера распределены достаточно равномерно по всей толщине имплантированных слоев. Большие петли Франка распространяются через весь имплантированный слой, но дальше не прорастают. Дислокационная цепочка состоит из петель сложной формы и наблюдается во всем Si:Er слое. Мелкие призматические петли расположены в основном в верхней половине имплантированного слоя. Исследование контраста от дефектов показало отсутствие преципитатов эрбия.

Увеличение времени отжига в ХСА сопровождается хорошо прослеживаемой закономерностью эволюции дефектной структуры (рис. 6-6). На начальных стадиях отжига образуются мелкие петли Франка и затем увеличиваются в размерах. Часть этих петель преобразуется в совершенные призматические дислокационные петли. По мере увеличения времени отжига размер петель Франка растет от 0.4 до 10 мкм, а их плотность уменьшается на порядок величины (рис. 6-7 кривая 1). Зависимость плотности совершенных петель от времени отжига показана на рис. 6-7 (кривая 2). Большие совершенные петли, пересекаясь друг с другом, образуют сложные петли, чьи короткие сегменты видны на электронных снимках (рис. 6-6). Многократные пересечения совершенных петель приводят к образованию трехмерной цепочки с высокой плотностью краевых дислокаций. После отжига в течение 1 часа дислокационная сетка уже сформировалась. При дальнейшем увеличении времени отжига плотность дислокаций изменяется незначительно (рис. 6-7 кривая 3).

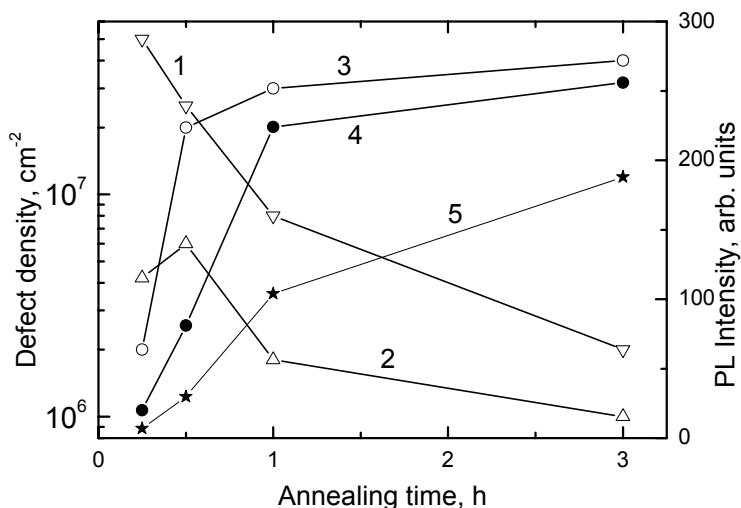


Рис. 6-7. Зависимости плотности петель Франка (1), совершенных 60° петель (2), краевых дислокаций (3) и интенсивностей ФЛ D1 (4) и D2 (5) линий от времени отжига.

Существенное различие в дефектной структуре имплантированных слоев Si:Er, отожженных в инертной (аргон) и окислительной (ХСА) среде, может быть объяснено следующим образом. Известно, что высокотемпературный отжиг приводит к пересыщению кремния СТД, причем в зависимости от атмосферы отжига преобладают те или иные дефекты [9]: отжиг в окислительной атмосфере сопровождается пересыщением собственными межузельными атомами, а отжиг в инертной среде - пересыщением вакансиями. В имплантированных слоях картина усложняется тем, что необходимо учитывать взаимодействие радиационных нарушений и СТД. В случае отжига в ХСА возникающее пресыщение кремния межузельными атомами достаточно для образования дислокационных петель межузельного типа. Отсутствие дефектов при отжиге в аргоне объясняется аннигиляцией избыточных межузельных атомов, обусловленных имплантацией, и вакансий, возникающих в процессе отжига, в результате чего степень пересыщения Si собственными межузельными атомами снижается до уровня, ниже которого не происходит образования протяженных дефектов межузельного типа.

При варьировании продолжительности отжига в ХСА изменяются размеры и плотность структурных дефектов (рис. 6-7 кривые 1-3). Изменения интенсивности D-линий в спектрах ФЛ этих же образцов также показаны на рис. 6-7 (кривые 4 и 5) [320]. Наблюдающаяся корреляция между интенсивностью D линий и плотностью дислокаций позволила сделать вывод, что именно краевые дислокации ответственны за появление этих линий в спектре ФЛ. Однако, полученные данные не позволяют связать ДЛ непосредственно с самими дислокациями или возникающими на них структурными особенностями (перегибами, джогами и т.д.), как предполагалось в работах [306, 331].

Интересно отметить, что ДЛ с D1 и D2 линиями наблюдалась в пластически деформированном кремнии [285, 286, 306] и релаксированных эпитаксиальных слоях SiGe [331, 332]. Дислокационная картина в обоих типах структур сильно отличается между собой, но, тем не менее, доминируют 60° дислокации, а доля чисто краевых дислокаций меньше 20%.

В нашей работе [333] было установлено, что кинетика формирования дефектной структуры слоев Si:Er на начальной стадии отжига в ХСА зависит от энергии имплантируемых ионов. Зависимость плотности дефектов от энергии ионов Ег приведена на рис. 6-8. Постимплантационный отжиг образцов проводился в идентичных условиях при температуре 1100°C в течение 0.5 часа и 1.0 часа. Как следует из приведенных графиков, короткий отжиг приводит к значительному различию плотностей дефектов в образцах при варьировании энергии ионов в

диапазоне 1.0 - 1.8 МэВ (рис. 6-8а). Обращает на себя внимание немонотонное поведение кривой для мелких совершенных петель в отличие от кривых для петель Франка и краевых дислокаций. Наоборот, длительный отжиг приводит к достаточноному развитию дефектной структуры, которая мало отличается в этих же образцах (рис. 6-8б). Таким образом, уже при временах отжига ≥ 1 час. изменение энергии ионов Er в диапазоне 1 - 1.8 МэВ не влияет на плотность образующихся структурных дефектов.

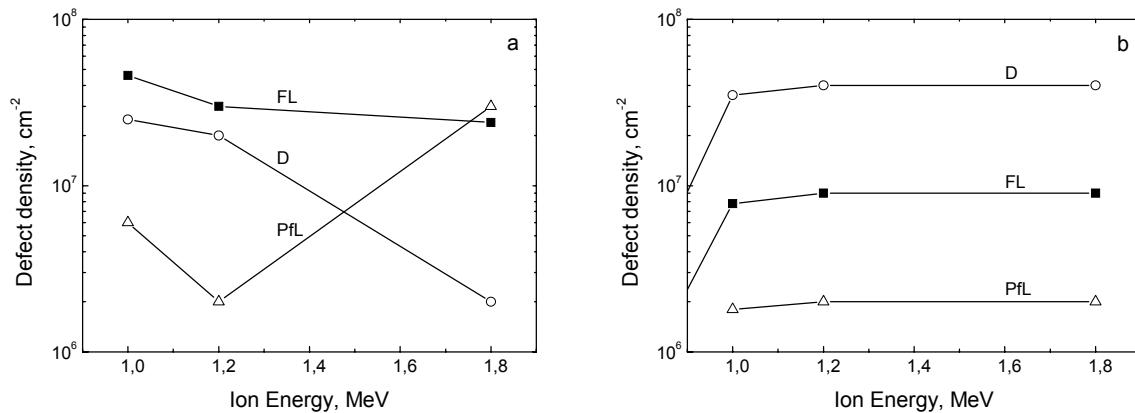


Рис. 6-8. Зависимости плотности протяженных дефектов от энергии имплантированных ионов Er после отжига при 1100°C в течение 0.5 (а) и 1.0 (б) час.

Зависимости плотности различных дефектов и интенсивности ДЛ от температуры отжига изучались в работе [334] при имплантации ионов Er в p-Cz-Si с энергией 1.8 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Отжиги слоев проводились в XCA в течение 1 час. Увеличение температуры отжига от 1050 до 1100°C сопровождается уменьшением плотности петель Франка и совершенных петель и увеличением плотности чисто краевых дислокаций и интенсивности D1 линии (рис. 6-9).

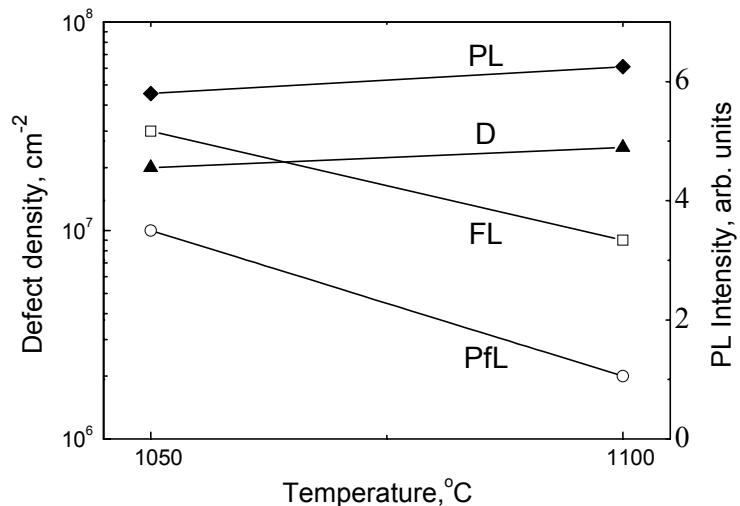


Рис. 6-9. Зависимости плотности петель Франка (FL), совершенных 60° петель (PfL), краевых дислокаций (D) и интенсивности ФЛ D1 линии (PL) от температуры отжига.

Наблюдавшаяся корреляция между интенсивностью линии ФЛ и плотностью краевых дислокаций подтверждает сформулированное нами ранее утверждение, что появление ДЛ обусловлено образованием чисто краевых дислокаций.

Влияние условий имплантации на структурные и люминесцентные свойства Si:Er было исследовано в работе [335], используя образцы с одиночной и множественной имплантацией ионов Er, а также соимплантацией ионов Er и O. Энергии ионов приведены в табл. 6-1. Ионы Er и O с дозами $1 \cdot 10^{13}$ и $1 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, соответственно, имплантировались в (100) p-Cz-Si. Отжиг проводился при идентичных условиях в XCA при 1100°C в течение 0.5 час. Как и в предшествующих случаях только три типа структурных дефектов вводились во время отжига (см. табл. 6-1). Изучение контраста дефектов на TEM изображениях показывает, что во всех образцах отсутствуют преципитаты эрбия. На поперечных сечениях образцов видно, что структурные дефекты локализованы в слое толщиной ~ 1 мкм. Петли Франка малых и средних размеров распределены по всему имплантированному слою. Большие петли Франка распространяются через весь слой таким образом, что их рост вглубь образца останавливается, когда они достигают дна имплантированного слоя, и их дальнейшее распространение происходит вдоль этого слоя. Дислокационная цепочка состоит из сетки сложной формы и распространяется через весь слой. Малые совершенные петли расположены главным образом в верхней части слоя.

Таблица 6-1. Условия имплантации, структурные и ФЛ параметры кремния, отожженного при 1100°C в течение 0.5 час. (при измерении интенсивности ФЛ поправка на чувствительность фотоприемника и всего оптического тракта не вводилась).

Образец	Энергия иона, МэВ	Петли Франка		Малые совершенные петли	Дислокации	Интенсивность ФЛ	
		Размер, мкм	Плотность, см $^{-2}$			D1, отн. ед.	D2, отн. ед.
A	Er: 1.2	1.1-4.0	2×10^7	2×10^6	4×10^7	272	462
B	Er: 1.2 O: 0.17	0.7-3.0	2.5×10^7	4×10^6	8×10^7	327	516
C	Er: 2.0; 1.6; 1.2; 0.8.	0.4-1.9	4×10^7	7×10^7	8×10^7	186	144

После одиночной имплантации ионов Er и термического отжига (образец А) большие петли Франка (> 1 мкм) образуются с плотностью $2 \cdot 10^7$ см $^{-2}$. Малые петли Франка (0.4 - 0.8 мкм) не наблюдаются в такой структуре. Соимплантация Er и O (образец В) приводит к увеличению полной плотности петель Франка (см. табл. 6-1., однако, размеры и плотность ($1.5 \cdot 10^7$ см $^{-2}$) больших петель Франка слегка уменьшаются, а доля малых петель Франка составляет $\sim 40\%$. Множественная имплантация ионов Er (образец С) также приводит к увеличению полной плотности петель Франка, но доля малых петель достигает $\sim 80\%$, в этом случае размеры и плотность больших петель ($7 \cdot 10^6$ см $^{-2}$) уменьшаются. Во всех образцах малые совершенные дислокационные петли имеют одинаковый размер 0.1-0.5 мкм, но их плотность изменяется: примерно в два раза выше в случае соимплантации кислорода (образец В) и более чем на порядок величины выше для множественной имплантации ионов Er (образец С) по сравнению с одиночной имплантацией эрбия (образец А). Плотность дислокаций, определенная по изображениям TEM поперечных сечений, изменяется незначительно в диапазоне ($4 - 8 \cdot 10^7$ см $^{-2}$). Однако, значительно изменяется характер дислокационной цепочки. В А и В образцах дислокационная структура подобна и характеризуется, наряду с другими дефектами, присутствием множества прямых сегментов чисто краевых дислокаций, образующих большие ячейки в трехмерной цепочке. В образце С такие дислокации редки, потому что совершенные дислокационные петли не слишком большие, чтобы образовать хорошо развитую дислокационную цепочку, несмотря на то, что они многочисленны.

Во всех этих образцах наблюдались интенсивные D1 и D2 линии (их относительные интенсивности даны в таблице 7-1). Интенсивности D1 и D2 линий возрастают после дополнительной имплантации ионов кислорода (образец В) по сравнению с образцом после имплантации ионов эрбия (образец А). В образце С с множественной имплантацией ионов эрбия интенсивность обеих линий уменьшается по сравнению с образцом А. Интересно заметить, что уменьшение интенсивности D2 линии происходит намного более резко.

6.2.3. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами Dy и Ho.

Особенности образования структурных дефектов для разных редкоземельных элементов изучались в кремниевых слоях, имплантированных ионами Er, Ho и Dy с энергией 1 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ [333]. Образцы отжигались в аргоне и XCA при 1100°C в течение 0.5 и 1.0 час. Причем каждый отжиг проводился одновременно для образцов, содержащих все три редкоземельных иона. После отжига в аргоне в слоях

Si:Er, Si:Ho и Si:Dy не было обнаружено ни ямок травления при селективном травлении, ни изменения дифракционного контраста при электронной микроскопии. Отжиг в XCA, напротив, привел к возникновению нескольких типов дефектов. В результате селективного химического травления были выявлены мелкие ямки травления дислокационного типа и узкие полосы, ограниченные ямками травления, которые обычно относят к дефектам упаковки. Просвечивающая электронная микроскопия идентифицировала наличие трех типов дефектов: петли Франка, совершенные призматические дислокационные петли и чисто краевые дислокации. Исследования поперечных сечений имплантированных слоев показали, что структурные дефекты присутствуют в слоях толщиной ~ 1 мкм. Петли Франка мелкого и среднего размера распределены достаточно равномерно по всей толщине имплантированных слоев. Мелкие призматические петли расположены в основном в верхней половине имплантированного слоя [333]. Исследование контраста от дефектов показало отсутствие преципитатов эрбия.

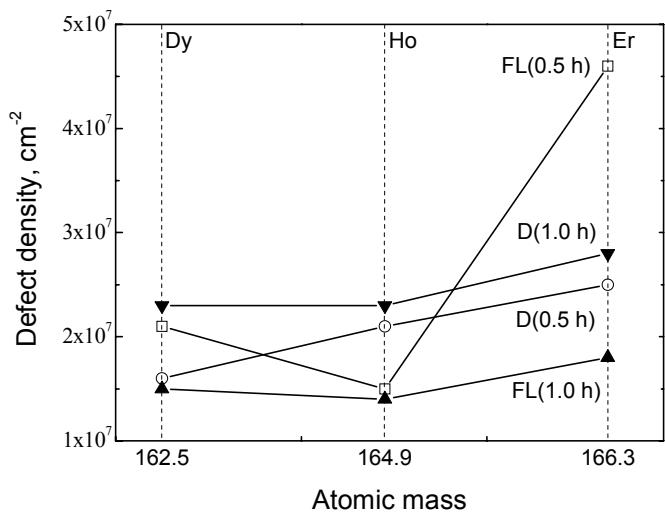


Рис. 6-10. Плотность петель Франка (FL) и краевых дислокаций (D) в зависимости от атомной массы имплантированных ионов. Образцы отожжены в XCA при 1100°C в течение 0.5 и 1.0 час.

Зависимости плотности петель Франка и краевых дислокаций для разных ионов после отжига в XCA показаны на рис. 6-10 [333]. Из рисунка видно, что после отжига в течение 1.0 часа наблюдается незначительная разница в плотности протяженных дефектов обоих видов между образцами, тогда как 0.5 часа отжиг сопровождается немонотонным изменением плотности петель Франка. Необходимо также отметить, что размеры петель Франка отличаются существенно и равны 1.5 - 3.5, 1.0 - 1.5 и 1.3 - 5.0 мкм для Er, Ho и Dy соответственно. Отличительная особенность образцов, имплантированных ионами Ho и Dy, заключается в отсутствии малых совершенных

петель. Выявленная ранее для Si:Er образцов общая закономерность, заключающаяся в том, что с увеличением времени отжига плотность петель Франка уменьшается, а плотность краевых дислокаций увеличивается, также наблюдается для Si:Ho и Si:Dy образцов.

Для выяснения взаимосвязи между структурными и оптическими свойствами исследование ФЛ проводилось на тех же Si:Er и Si:Dy образцах, на которых изучались структурные дефекты [334]. Спектры ФЛ Si:Dy образцов после отжига в ХСА в течение 0.5 и 1.0 час. показаны на рис. 6-11. Линия D1 доминирует в обоих спектрах, но ее интенсивность растет с увеличением времени отжига. Кроме того, появляется D2 линия ДЛ. Таким образом, при увеличении времени отжига наблюдается корреляция между интенсивностью линии ДЛ и плотностью краевых дислокаций: они обе растут, в отличие от плотности петель Франка. Сравнение спектров ФЛ образцов Si:Er и Si:Dy, имплантированных ионами с одинаковыми энергиями и дозами и отожженных в ХСА при одних и тех же условиях, показывает, что наибольшая интенсивность ДЛ наблюдается в Si:Er структурах, в которых обнаружена и более высокая плотность краевых дислокаций. Наблюдающаяся корреляция между интенсивностью D1 линии ДЛ и плотностью краевых дислокаций свидетельствует, что в Si:Dy, также как и в Si:Er, именно дислокации ответственны за появление ДЛ.

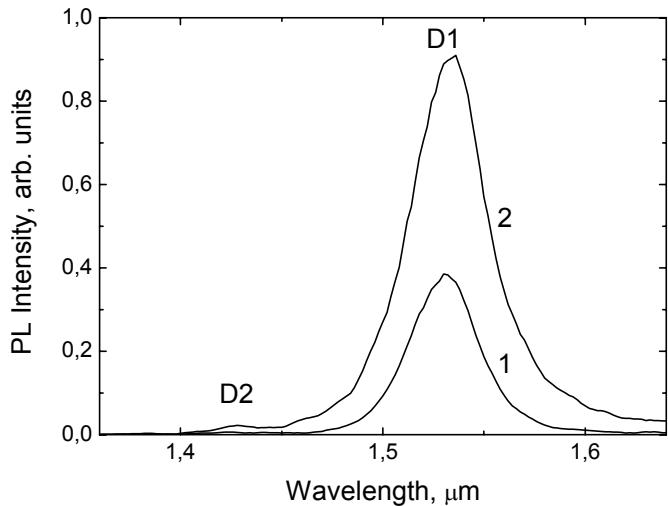


Рис. 6-11. Измеренные при 77 К спектры ФЛ слоев Si:Dy, отожженных в ХСА при 1100°C в течение 0.5 (1) и 1 (2) часа.

Линии ФЛ в спектральном диапазоне 1.4-1.6 мкм после отжига Si:Dy образцов в аргоне не обнаружены. Отжиг Si:Er в аргоне в течение 0.5 часа сопровождается появлением в спектре ФЛ линии с максимумом при 1.538 мкм и характерной тонкой структурой, обусловленной внутрицентровыми переходами электронов в 4f-оболочке

ионов Er^{3+} . Отсутствие других линий, которые могли бы быть обусловлены дефектами, в спектрах ФЛ образцов, отожженных в аргоне, согласуется с отсутствием в них протяженных структурных дефектов.

Таким образом, выявлено существенное влияние собственных точечных дефектов в процессе постимплантационного отжига на структурные и оптические свойства кремния, содержащего разные ионы редкоземельных элементов. Отжиг слоев кремния, имплантированных ионами Er, Ho и Dy, в XCA при высокой температуре приводит к образованию одних и тех же протяженных структурных дефектов межузельного типа (петли Франка, совершенные призматические дислокационные петли и чисто краевые дислокации). Их плотность и размеры зависят как от времени отжига, так и от типа редкоземельного иона. Их образование обусловлено пересыщением кремния собственными междоузельными атомами. В спектрах ФЛ слоев Si:Er и Si:Dy возникают линии ДЛ, появление которых связано с образованием краевых дислокаций. После отжига в аргоне протяженные структурные дефекты не обнаружены, а в спектрах ФЛ линии, обусловленные структурными дефектами, не обнаружены. Предотвращение образования протяженных дефектов и связанных с дефектами линий ФЛ обусловлено снижением степени пересыщения кремния собственными междоузельными атомами в процессе постимплантационного отжига.

6.2.4. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами Er с аморфизующими дозами.

Особенности образования структурных дефектов и оптически активных центров в слоях кремния, имплантированных высокоэнергетическими ионами Er с аморфизующими дозами и отожженных в XCA и аргоне изучались методами RBS протонов, TEM, оптической микроскопии после селективного химического травления и ФЛ при 77 К в работах [336, 337]. Ионы Er с энергией 1 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ имплантировались в (100) p-Cz-Si с удельным сопротивлением 20 Ом·см. RBS протонов с энергией 234 кэВ выявило образование скрытого аморфного слоя после имплантации. Трехстадийный отжиг проводился при $620^\circ\text{C}/1$ час. + $900^\circ\text{C}/0.5$ час. + $1100^\circ\text{C}/1$ час. в аргоне или XCA. XCA представляла собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с концентрацией 0.5 мол.%.

Как показал анализ RBS спектров, во время первого отжига при 620°C в XCA происходит твердофазная эпитаксиальная перекристаллизация аморфного слоя. Вторая термообработка при 900°C в XCA сопровождается $p \rightarrow n$ конверсией типа проводимости имплантированного слоя и формированием оптически активных

центров. Третий отжиг при 1100°C в аргоне или XCA позволяет модифицировать структурные и оптические свойства Si:Er слоя.

Рис. 6-12 [335] показывает спектры ФЛ в Si:Er слоях, отожженных при различных условиях. Специфическая тонкая структура 1.538 мкм пика (рис. 6-12 кривая 1), наблюдающегося после отжига при 900°C, свидетельствует, что его появление обусловлено внутрицентровыми переходами ионов Er^{3+} . Последующий отжиг при 1100°C в аргоне не изменяет форму спектра, но уменьшает интенсивность в пять раз. Такой эффект уменьшения интенсивности эрбиевой линии с увеличением температуры постимплантационного отжига ранее наблюдался в слоях кремния, имплантированных ионами Er с неаморфизующей дозой [202]. После отжига при 1100°C в XCA две линии с длинами волн 1.52 и 1.42 мкм доминируют в спектрах ФЛ (рис. 6-12 кривая 2). Положение их максимумов, отсутствие тонкой структуры и асимметричное уширение линий указывает на то, что они являются D1 и D2 линиями ДЛ.

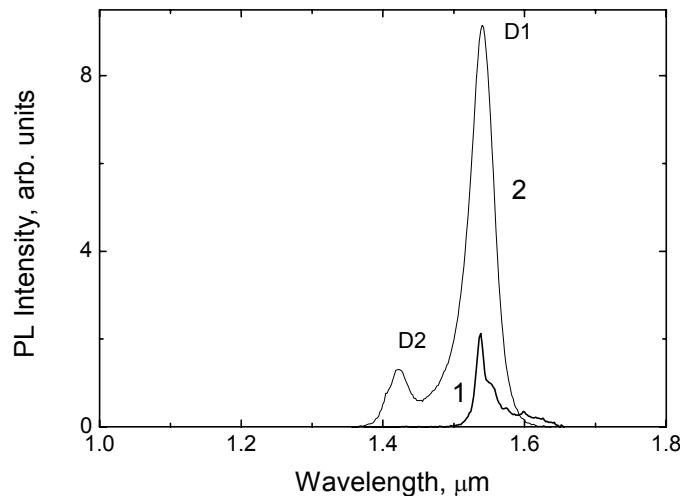


Рис. 6-12. Спектры ФЛ в Si:Er образцах после отжигов в XCA при 900 (1) и 1100 (2) °C.

TEM исследования также выявили образование скрытого аморфного слоя после имплантации с аморфизующей дозой $1 \cdot 10^{14} Er/cm^2$. В переходных областях между аморфной и кристаллическими (а-с) частями кремния, наблюдались микрокристаллиты, слегка разориентированные по отношению к объемному монокристаллическому материалу [338]. Во время отжига при 620°C в процессе ТФЭ роста происходит движение двух а-с границ по направлению к центру аморфного слоя. В этом случае наблюдается сложная дефектная структура (рис. 6-13а) [337]. Около обеих первоначальных а-с границ на глубинах ~ 0.25 и 0.5 мкм наблюдаются зоны петель Франка с очень высокой плотностью. V-образные (так называемые hairpin) дислокации

распространяются от вышеуказанных зон навстречу друг другу к центру перекристаллизованного слоя. Их образование обычно наблюдается после ТФЭ перекристаллизации поверхностного слоя (100) Si, полностью аморфизованного имплантацией ионов Er [338]. В середине рекристаллизованного слоя, где встретилисьдвигающиеся навстречу друг другу а-с границы, существуют другие дефекты. Природа этих дефектов не была определена. Последующий отжиг при 900°C в течение 0.5 час. отжигает все дефекты в середине рекристаллизованного слоя и трансформирует петли Франка в совершенные дислокационные петли.

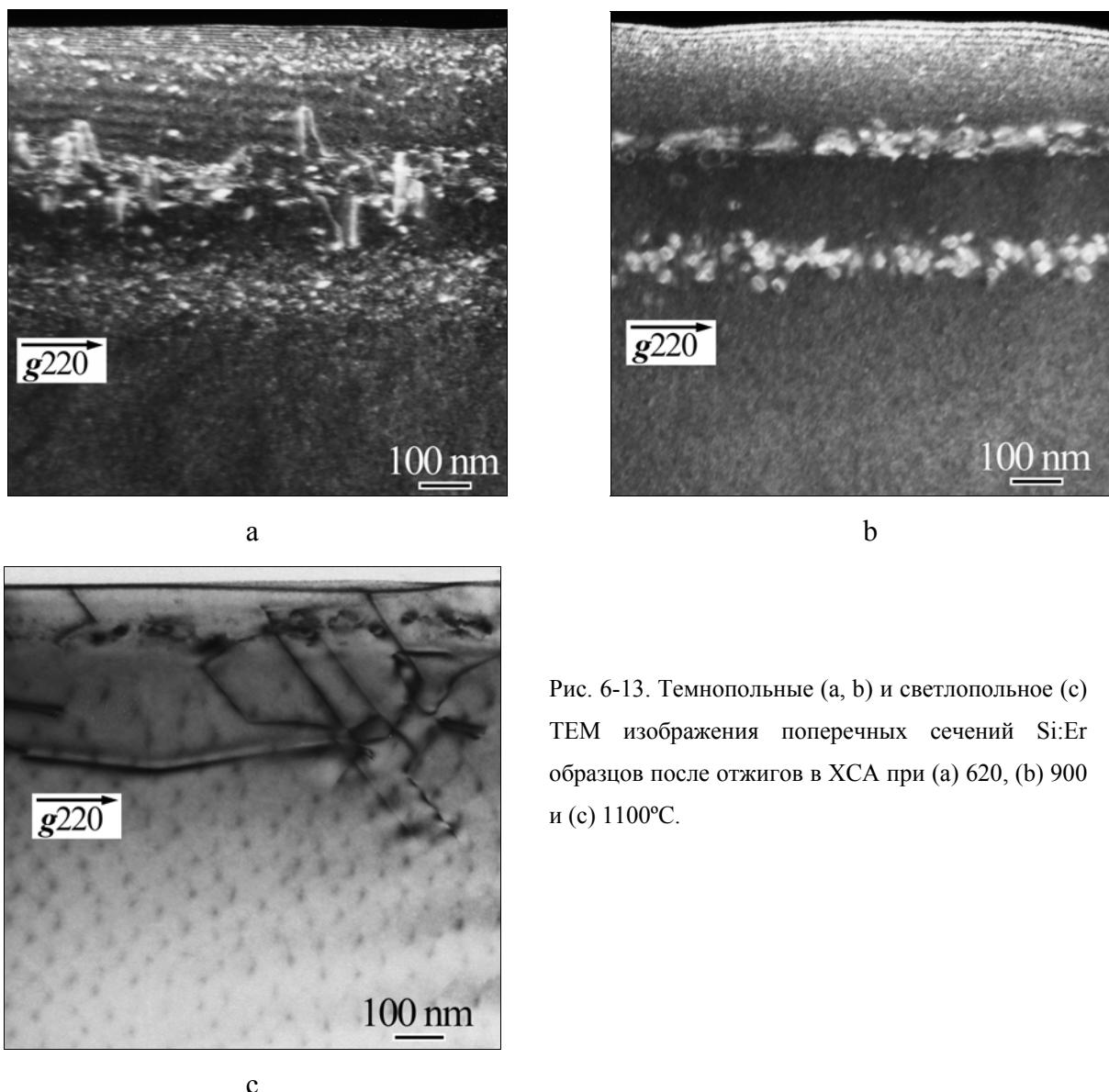


Рис. 6-13. Темнопольные (а, б) и светлопольное (с) TEM изображения поперечных сечений Si:Er образцов после отжигов в ХСА при (а) 620, (б) 900 и (с) 1100°C.

Рис. 6-13b показывает TEM изображение поперечного сечения образца после отжига при 900°C [336]. Анализ поперечных и продольных TEM изображений показывает, что образуются две зоны совершенных призматических петель на глубинах ~ 0.25 и 0.5 мкм, соответствующих положению первоначальных а-с границ и зон петель Франка. Их размеры изменяются от 5 до 200 нм, а плотность $\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Совершенные петли малого (5-25 мкм) и среднего (~ 50 нм) размеров доминируют в обеих зонах. Большие петли (100-200 нм) преимущественно наблюдаются в верхней зоне. Интересно отметить, что совершенные дислокационные петли не предотвращают появления Er линий и не вводят линий, обусловленных дефектами, в спектры ФЛ. Плотность дислокационных петель уменьшается, а их размеры не изменяются после отжига в аргоне при 1100°C. Однако, с помощью ТЕМ были идентифицированы дефекты двух типов в образце, отожженном в ХСА при 1100°C: совершенные призматические дислокационные петли и дислокации (рис. 6-13с) [336]. Совершенные дислокационные петли присутствуют в тонком слое на глубине 0.1 мкм от поверхности. Трехмерная дислокационная цепочка распределяется от поверхности до глубины ~ 1 мкм и состоит преимущественно из чисто краевых (Ломеровских) дислокаций и в незначительном количестве из 60° дислокаций. 60° дислокации, как и малые совершенные дислокационные петли, наблюдаются только около поверхности. Плотность чисто краевых дислокаций в середине рекристаллизованного слоя оценивалась по ямкам травления и составляла $\sim 10^7$ см⁻². Образование дислокаций после высокотемпературного отжига аморфизованного Si:Er слоя в ХСА коррелирует с появлением D1 и D2 линий в спектре ФЛ.

Для изучения влияния условий отжига и типа легирующих примесей в исходных подложках Si на дефектную структуру и оптические свойства мы дополнительно варьировали температуру процесса перекристаллизации аморфизованного слоя, протекающего по механизму ТФЭ (для некоторых образцов были пропущены низкотемпературные стадии), один из отжигов при 1100°C/1 часа проводили в потоке чистого кислорода, а также исследовали в параллель подложки n- и p-Cz-Si (см. таблицу 6-2) [337]. Исследования с помощью ТЕМ выявили практически идентичную дислокационную структуру с характеристикой плотностью чисто краевых дислокаций $\sim 10^7$ см⁻² во всех n- и p-Si образцах, если их заключительная термообработка проводилась при 1100°C в окисляющей атмосфере (ХСА и чистый кислород). Типичная дислокационная структура для всех образцов, приведенных в табл. 6-2, показана на рис. 6-14 [337] на примере p-Si:Er образца, рекристаллизованного при 1100°C/1 час.

Были выявлены существенные изменения в интенсивности линий ДЛ при варьировании экспериментальных условий в отличие от отсутствия изменений дефектной структуры (табл. 6-2). Увеличение температуры ТФЭ перекристаллизации (первого шага многостадийного отжига) сопровождалось более чем двойным уменьшением интенсивности D1 линии (табл. 6-2, образцы 1, 3 и 4).

Таблица 6-2. Условия отжига и интенсивность D1 линии (I) для кремния, имплантированного ионами Er с энергией 1 МэВ и дозой $1 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

Образец	Тип проводимости	Условия отжига			Среда 1100°C отжига	I, отн. ед.		
		Температура, °C длительность, час.						
		620/1.0	900/0.5	1100/1.0				
1	n					21.6		
1x	p	+	+	+	XCA	9.2		
2	n					13.8		
2x	p	+	+	+	кислород	5.8		
3	n					8.1		
3x	p	-	+	+	XCA	5.1		
4	n					8		
4x	p	-	-	+	XCA	3.8		

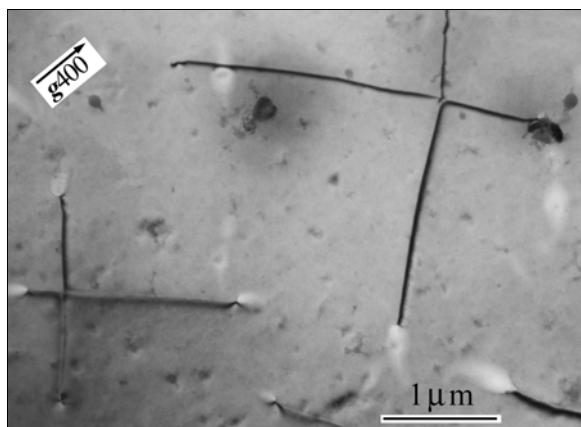


Рис. 6-14. Светлопольное ТМ изображение продольного сечения p-Si:Er образца (табл. 2, №4x) после отжига в XCA при 1100°C.

Этот эффект может быть связан с введением дополнительных структурных дефектов, являющихся каналами безызлучательной рекомбинации. Например, при увеличении температуры ТФЭ перекристаллизации от 620°C до 1100°C было обнаружено образование микродвойников в (100) Si, имплантированном ионами Er [221]. Термообработка в XCA при 1100°C приводит к увеличению интенсивности D1 линии до 30% как в n-, так и в p-Si по сравнению с отжигом в кислороде (табл. 6-2, образцы 1 и 2). Этот эффект, по-видимому, обусловлен эффектом геттерирования примесных атомов или других дефектов, которые могут являться центрами безызлучательной рекомбинации и уменьшать интенсивность ДЛ. Для всех пар

образцов с идентичными условиями отжига интенсивность D1 линий в n-Si образцах была примерно в два раза выше, чем в p-Si образцах. Чтобы определить доминирующие факторы, ответственные за этот эффект, необходимо провести дальнейшие исследования природы оптически активных центров и механизмов возбуждения ДЛ. Отметим, что аналогичный эффект зависимости интенсивности D1 линии от типа проводимости подложки исходного кремния наблюдался нами в пластически деформированном кремнии с ДЛ [339].

Сравнение результатов по образованию протяженных структурных дефектов и спектров ФЛ в слоях кремния, имплантированных ионами Er с дозами ниже и выше порога аморфизации, после проведения высокотемпературных отжигов в окислительной атмосфере показывает, что доминирующими являются чисто краевые дислокации и линии ДЛ, соответственно. Выявленная корреляция в их появлении свидетельствует об определяющей роли образовавшихся чисто краевых дислокаций в формировании центров ДЛ. В обоих случаях влияние среды отжига связано с взаимодействием СТД, возникающих при имплантации и отжиге.

6.2.5. Технология и свойства светодиодных структур с ДЛ на основе кремния, имплантированного ионами Er.

Дислокационная ЭЛ исследовалась в СД, изготовленных с помощью методов лазерной перекристаллизации [287] и одноосной деформации [288]. Эти СД структуры характеризовались высокой ($\sim 10^8\text{-}10^9\text{ см}^{-2}$) плотностью дислокаций и наличием четырех уровней ДЛ (D1-D4). Спектр протяженных дефектов в этих структурах не исследовался. В настоящем разделе приводятся результаты исследования ДЛ в СД, изготовленных с помощью имплантации ионов Er и последующего высокотемпературного отжига в окислительной атмосфере [340, 341].

Электролюминесценция при 80 К.

Ионы Er с энергиями 2.0, 1.6, 1.2 и 0.8 МэВ и парциальными дозами $1\cdot10^{13}\text{ см}^{-2}$ и кислорода (0.28, 0.22, 0.17 и 0.11 МэВ и $1\cdot10^{14}\text{ см}^{-2}$, соответственно) имплантировались в (100) n-Cz-Si с удельным сопротивлением 15 Ом·см при комнатной температуре. Имплантированные образцы отжигались при температуре 1100°C в течение 1 часа в (1) сухом кислороде, (2) ХСА, представляющей собой поток кислорода, содержащий 1 мол. % четыреххлористого углерода, и (3) ХСА с 2 мол. % четыреххлористого углерода. Для измерения спектров ЭЛ изготавливались диоды путем имплантации ионов бора (40 кэВ и $5\cdot10^{15}\text{ см}^{-2}$) в лицевую сторону пластин и ионов фосфора (75 кэВ и

$1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в обратную сторону пластин и последующего отжига на воздухе при 900°C в течение 3 мин. С помощью напыления алюминия, фотолитографии и химического травления изготавливались СД мезаструктуры с рабочей площадью 4 мм^2 . Поперечное сечение светодиода приведено на рис. 6-15а.

На рис. 6-15б приведены спектры ФЛ образцов после отжигов при 1100°C [340]. Положения максимумов интенсивностей ФЛ и значения полуширин кривых для всех образцов практически совпадают и составляют 1.52 мкм и 40 нм для D1 линии и 1.40 мкм и 35 нм для D2 линии, соответственно. Уменьшение интенсивности линий с ростом концентрации хлорсодержащего компонента в среде отжига, согласно модели [320] обусловлено уменьшением степени пересыщения кремния собственными межузельными атомами кремния.

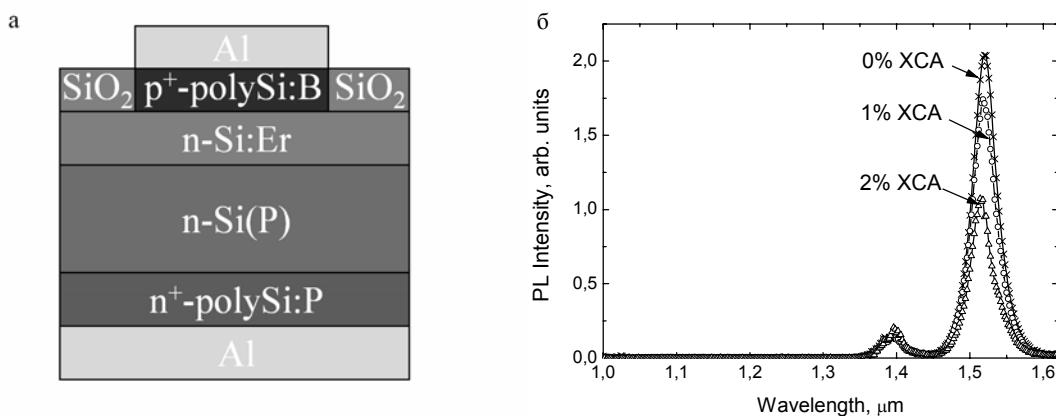


Рис. 6-15. Поперечное сечение светодиода (а), спектр ФЛ образцов после отжига 1100°C в течение 1 часа в (1) сухом кислороде, (2) XCA 1 мол. % и (3) XCA с 2 мол. % (б).

На рис. 6-16 приведены измеренные при токе 750 мА спектры ЭЛ для этих образцов после формирования из них СД структур [340].

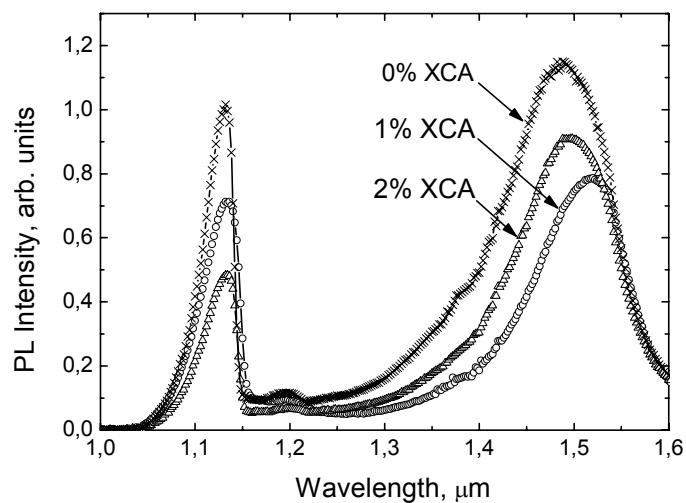


Рис. 6-16. Спектр ЭЛ образцов после 900°C отжига.

По сравнению со спектрами ФЛ возникает целый ряд особенностей: (1) наблюдается уширение D1 линий до значений 143 нм (0 % XCA), 105 нм (1 % XCA) и 130 нм (2 % XCA), в результате которого линии D2 практически не регистрируются; (2) за исключением 1 % XCA образца уменьшилась длина волны, соответствующая максимуму D1 линии: 1.487 мкм (для 0 % XCA) и 1.496 мкм (для 2 % XCA); (3) увеличение концентрации генерируемых электронно-дырочных пар при пропускании прямого тока по сравнению с оптическим возбуждением сопровождается появлением излучения свободных экситонов с максимумом при 1.133 мкм. Наблюдавшиеся немонотонные изменения в амплитуде и положении D1 линии в процессе формирования светодиодов обусловлены трансформацией дефектной структуры образцов, происходящей с участием подвижных точечных дефектов.

Эффективность возбуждения ДЛ впервые была измерена в работе [340]. Зависимости интенсивности ЭЛ для D1 и экситонной линий от тока приведены на рис. 6-17 для образца, в котором положение максимумов ФЛ и ЭЛ не изменилось. При увеличении тока сначала нарастает сигнал ДЛ, а затем уже экситона. Зависимость интенсивности ЭЛ для D1 линии от плотности тока j описывается хорошо известной формулой (4-2). Экстраполяция экспериментальной зависимости вышеуказанной формулой дает значение $\sigma\tau = 2.5 \times 10^{-20} \text{ см}^2 \text{ сек}$. Эта величина примерно в 3 раза меньше значения, чем для ионов Er^{3+} , и в 6 раз меньше значения, чем для ионов Ho^{3+} , определенных при комнатной температуре [261, 277]. В дальнейшем найденное значение параметра $\sigma\tau$, характеризующее эффективность возбуждения ЭЛ, может быть использовано при сравнении СД с ДЛ, приготовленных различными методами.

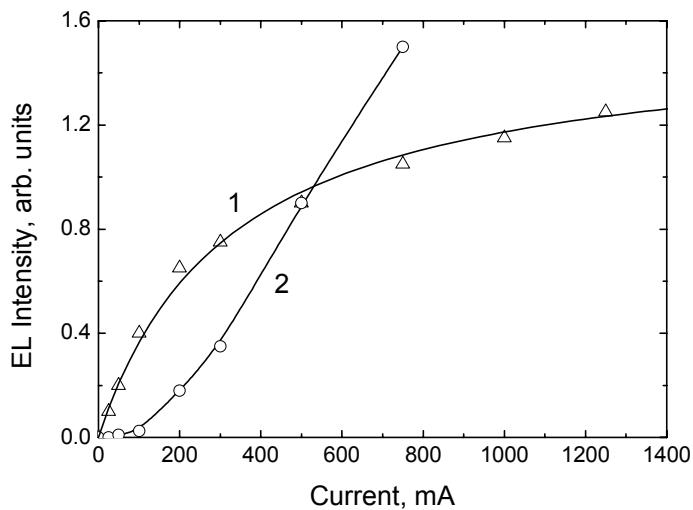


Рис. 6-17. Зависимости интенсивности ЭЛ для линий D1(1) и экситона (2) от тока для образца из рис. 6-16, отожженного в XCA, содержащей 1 мол.% четыреххлористого углерода.

Электролюминесценция при комнатной температуре.

Недостаток метода, основанного на имплантации ионов Er и последующем высокотемпературном отжиге в окислительной атмосфере, заключается в малой толщине (~ 1 мкм для редкоземельных ионов с энергией ≤ 2 МэВ) приповерхностного оптически активного слоя. Формирование p-n перехода традиционными методами ионной имплантации или диффузии приводит к значительным потерям в толщине излучающего слоя. Создание СД, в которых удается практически полностью сохранить оптически активный слой за счет нанесения на Si:Er образцы сильнолегированных поликремневых p⁺- и n⁺-слоев, и исследование их люминесцентных свойств проводилось в работе [341].

Ионы Er с энергиями 1.2 и 0.8 МэВ и дозами $1 \cdot 10^{13}$ см⁻² имплантировались в (100) n-Cz-Si с удельным сопротивлением 15 Ом·см. Отжиг проводился в ХСА при 1100°C в течение 1 час. ХСА представляла собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с концентрацией 1 мол. %. Для создания p-n перехода со стороны имплантации ионов Er вскрывались окна диаметром 0.1 мм в слое SiO₂ и в них газофазным методом при 850°C осаждался сильнолегированный бором до концентрации $\sim 10^{21}$ см⁻³ p⁺-слой поликристаллического кремния. Для получения омического контакта на обратную сторону пластины при 800°C наносился слой поликристаллического кремния, легированного фосфором до концентрации $\sim 10^{21}$ см⁻³. Сверху поликремния на лицевой и обратной сторонах пластины формировались контакты нанесением алюминия.

Спектр ЭЛ образца при 80 К и токе 30 мА представлен на рис. 6-18. В спектре в области 1.3-1.65 мкм наблюдаются два пика D1 и D2, связанных с введением дислокаций, а также пики краевой люминесценции в области 1.1-1.2 мкм. Более подробный анализ спектра в области ДЛ показывает, что два несимметричных пика хорошо описываются при разложении спектра на три гауссовых кривые (штрихпунктирные линии на рис. 6-18), положения максимумов которых равны 1.513, 1.506 и 1.408 мкм, а их полуширины равны 23, 60 и 88 нм, соответственно. Изменение спектров дислокационной ЭЛ в диапазоне токов 4-30 мА при 80 К показало, что трансформация спектров ЭЛ в области ДЛ в зависимости от тока хорошо описывается при разложении спектра на три вышеопределенные гауссовые кривые, положения максимумов которых практически не зависят от тока. Значения их полуширин также практически не зависят от тока, а их амплитуды линейно, но с отличающимися коэффициентами, возрастают с током.

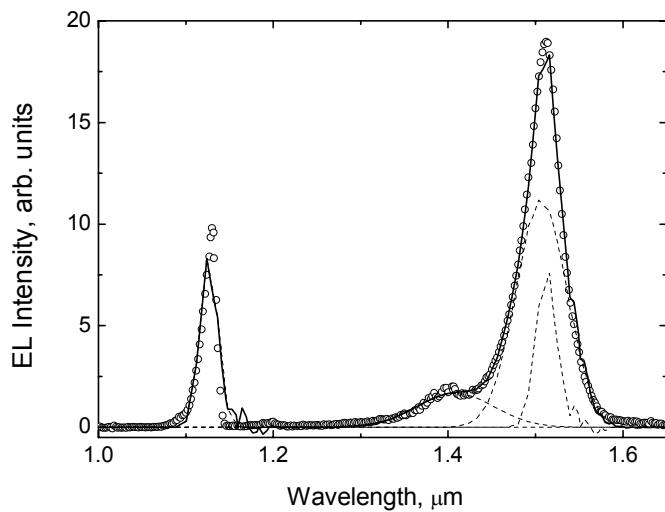


Рис. 6-18. Спектр ЭЛ при температуре 80 К и токе 30 мА. Штрихпунктирные линии представляют аппроксимацию спектра тремя гауссовыми кривыми.

На рис. 6-19 (кривая 1) представлен спектр ЭЛ, измеренный при токе 20 мА и температуре 80 К. При увеличении температуры до 300 К в исследованной области спектра остаются пики краевой и дислокационной ЭЛ и происходит их уширение (см. рис. 6-19, кривая 2). Однако при этом в области ДЛ наблюдается один максимум с длиной волны ~ 1.6 мкм. Положение максимума дислокационного пика при 300 К практически совпадает с положением пиков в СД, полученных методами одноосной деформации [288], лазерной перекристаллизации [287], а также высокотемпературного отжига имплантированных ионами Er и O слоев и формирования сильнолегированных p^+ - и n^+ -слоев имплантацией ионов B и P [342].

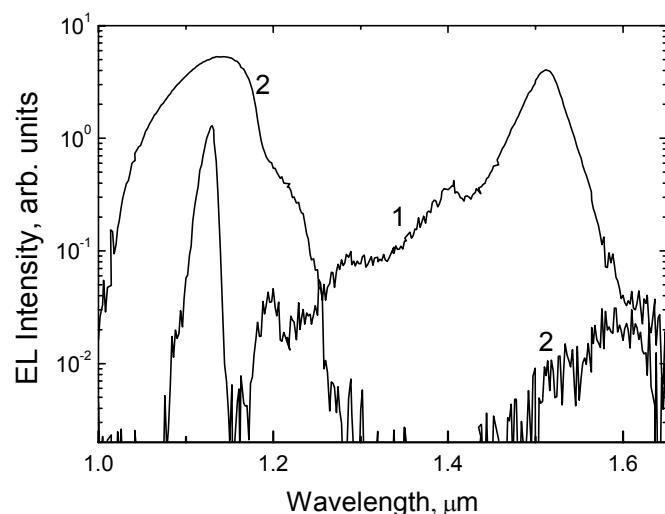


Рис. 6-19. Спектры ЭЛ при температурах 80 (1) и 300 (2) К и токе 20 мА.

Внешняя квантовая эффективность дислокационной ЭЛ при комнатной температуре в СД, изготовленных с помощью методов одноосной деформации и

лазерной перекристаллизации по оценке авторов достигала 10^{-3} и 10^{-6} , соответственно[288, 287]. Эти значения были достигнуты за счет применения методов алюминиевого геттерирования и водородной пассивации центров безызлучательной рекомбинации в первом случае и фосфорного геттерирования - во втором. Согласно нашей предварительной оценке значение квантовой эффективности в структурах, изготовленных с применением имплантации ионов Er с неаморфизующими дозами, приближалось к величине $\sim 10^{-4}$. Важно отметить, что в последнем случае плотность дислокаций была на один - два порядка меньше, чем в первых двух случаях. Можно ожидать, что применение вышеуказанных и других методов геттерирования и водородной пассивации позволит увеличить квантовую эффективность полученных с помощью ионной имплантации СД с ДЛ при комнатной температуре. При этом рассматриваемый процесс изготовления СД легко вписывается в традиционную технологию микроэлектроники. Отличительная особенность структур, изготовленных с помощью имплантации ионов редкоземельных элементов, заключается в том, что в них наблюдаются только две D1 и D2 линии ДЛ, а в спектрах протяженных дефектов доминируют чисто краевые дислокации с плотностью $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$.

6.3. ДЛ в кремнии, имплантированном ионами O и Si.

Недавно нами было обнаружено, что имплантация ионов O или Si и последующий высокотемпературный отжиг в ХСА также приводят к появлению ДЛ в Si [343, 344]. Оказалось, что условия имплантации ионов и отжигов, после которых появляется ДЛ, существенно отличаются. Более того, существенно отличаются и спектры образующихся протяженных дефектов. В настоящем разделе рассмотрены особенности, обнаруженные в люминесцентных и структурных свойствах структур, имплантированных ионами O и Si.

6.3.1. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами O.

Для формирования СИС с ДЛ в пластины (100) p-Cz-Si с удельным сопротивлением 20 Ом·см проводились множественная имплантация ионов O с энергиями и дозами: $0.1/7 \cdot 10^{13} + 0.17/1 \cdot 10^{14} + 0.28/1.3 \cdot 10^{14} + 0.45/1.5 \cdot 10^{14} + 0.7/1.7 \cdot 10^{14} + 1.05/1.85 \cdot 10^{14} + 1.5/2 \cdot 10^{14}$ МэВ/см² и отжиг в ХСА при 900°C в течение 4 час. [343]. ХСА представляла собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с концентрацией 0.5 мол. %. Согласно данным масс-спектрометрии максимальная концентрация атомов O достигала уровня $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в диапазоне глубин 500-1800 нм.

RBS спектры протонов с энергией 231 кэВ для образца после имплантации ионов О, измеренные в случайном и каналирующем режимах, приведены на рис. 6-20 (кривые 1 и 2). Анализ спектров показывает, что аморфизация имплантированного слоя не происходит: степень аморфизации, характеризующаяся отношением измеренных в каналирующем и случайном режимах интенсивностей (кривая 3), существенно меньше единицы.

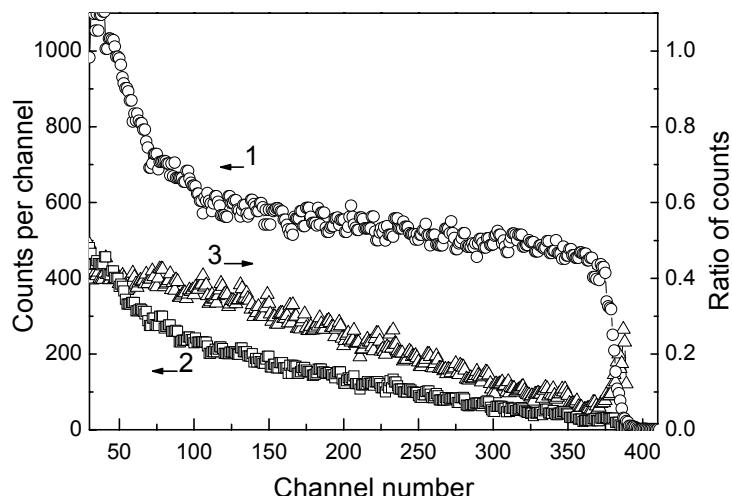


Рис. 6-20. Спектры RBS протонов, измеренные в случайном (1) и каналирующем (2) режимах, и отношение амплитуд каналирующего и случайного RBS сигналов (3) для p-Cz-Si:O образца.

Расчет профиля концентрации точечных дефектов, нормированной на концентрацию атомов в решетке Si, по данным RBS спектра показал, что максимальный уровень радиационных нарушений, равный ~ 0.13 , наблюдается на глубине ~ 700 нм.

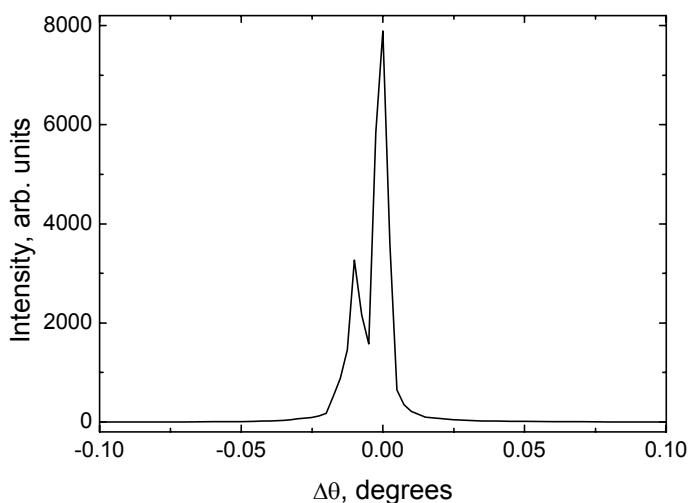


Рис. 6-21. Дифракционная кривая XRD Si:O образца после имплантации.

Дифракционная кривая симметричного Брэгговского (004) отражения рентгеновских лучей, приведенная на рис. 6-21, выявляет наличие поверхностного слоя с положительной деформацией. Рассчитанная средняя величина относительного изменения межплоскостного расстояния $(\Delta d/d)^\perp = 2.5 \cdot 10^{-4}$. Это означает, что возникающий после имплантации ионов О уровень напряжений примерно на порядок меньше, чем в выше рассмотренном случае имплантации ионов Er, и дефектообразование в процессе последующего отжига может отличаться от образцов, имплантированных ионами Er.

Спектры ФЛ, измеренные при 78 К, после отжига показаны на рис. 6-22. В характерной для ДЛ области 1.4 - 1.6 мкм доминируют две линии с максимумами ~ 1.54 и ~ 1.43 мкм, принадлежащие D1 и D2 центрам ДЛ.

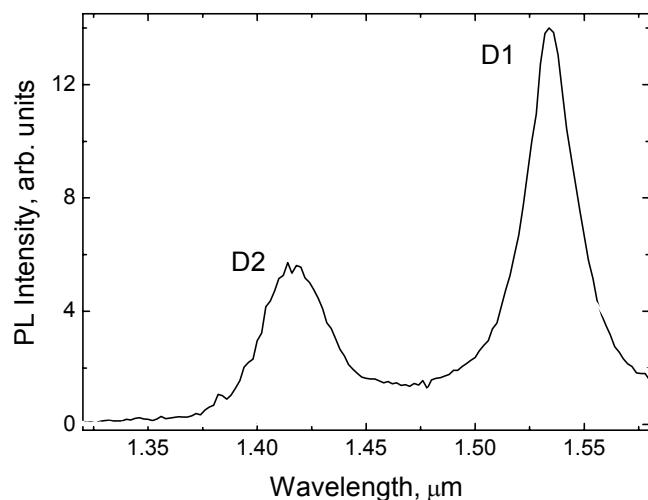


Рис. 6-22. Спектр ФЛ после имплантации ионов О и отжига при 900°C в течение 4 час.

TEM исследования Si:O образца после отжига показали, что в ансамбле структурных дефектов преобладают петли Франка, большую долю составляют диполи (рис. 6-23), вытянутые вдоль направлений типа $<110>$ и $<100>$ (отмечены треугольниками) [345]. Последние имеют осциллирующий контраст, свидетельствующий о наклонном расположении их в материале, и явно являются преобразованными (311) дефектами. Наблюдается огромная плотность точечного контраста, который может быть связан как с мелкими дислокационными петлями с размерами до 10 нм, так и с круглыми преципитатами. Особенностью данной дислокационной структуры являются редкие с большой протяженностью полосы, состоящие из ломанных дислокационных сегментов. Такая ломаная линия может тянуться на 100 мкм и просто заканчивается в материале. На пересечениях такой линии с царапинами явно видно, что у нее другая природа и отличающийся характер

расположения дислокационных сегментов. Анализ показывает, что это не дислокационная стенка. Существенным отличием системы протяженных дефектов, образующихся после отжига образцов Si, имплантированных ионами O, от образцов Si, имплантированных ионами Er, является отсутствие краевых дислокаций, с образованием которых связывалось появление линий ДЛ в последних.

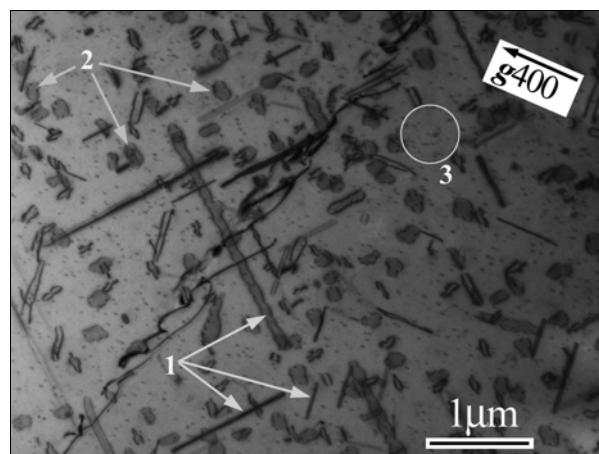


Рис. 6-23. Светлопольное TEM изображение продольного среза Si:O образца после отжига. 1 - диполи, 2 - петли Франка, 3 - мелкие дислокационные петли с чечевичным контрастом.

6.3.2. ДЛ и структурные дефекты в кремнии, имплантированном ионами Si.

Для формирования СИС с ДЛ в пластины (100) n-FZ-Si с удельным сопротивлением 500 Ом·см проводились имплантация ионов Si с энергией 100 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$ [344]. Температура мишени не превышала 50°C. Последующий отжиг осуществлялся в XCA при температуре 1100°C в течение времени 15 – 60 мин. XCA представляла собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с концентрацией 0.5 мол. %.

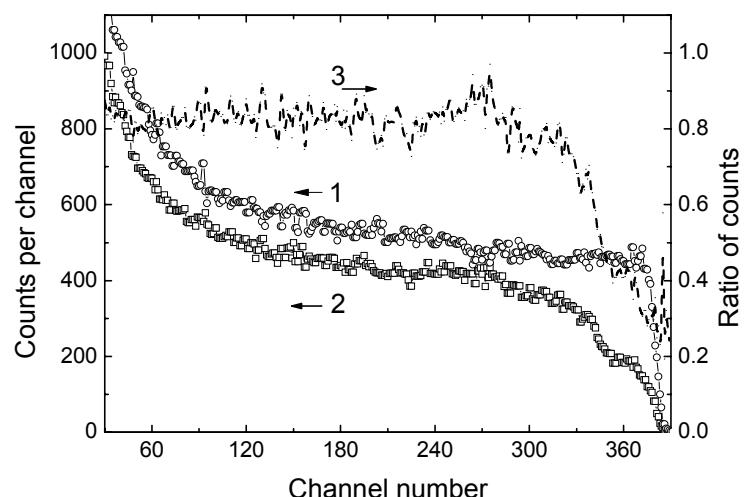


Рис. 6-24. Спектры RBS протонов, измеренные в случайном (1) и каналирующем (2) режимах (левая шкала), после имплантации ионов Si. Отношение интенсивностей, измеренных в каналирующем и случайном режимах (3, правая шкала).

RBS спектры протонов с энергией 231 кэВ для образца после имплантации ионов Si, измеренные в случайном и каналирующем режимах, приведены на рис. 6-24 (кривые 1 и 2). Анализ спектров показывает, что аморфизация имплантированного слоя не происходит: степень аморфизации, характеризующаяся отношением измеренных в каналирующем и случайном режимах интенсивностей (кривая 3), составляет $\sim 80\%$. Поскольку пороговая доза аморфизации для ионов Si с энергией ~ 100 кэВ составляет $\sim 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ [329], это - достаточно неожиданный результат, который нуждается в дальнейшем изучении.

Спектр ФЛ образца после имплантации ионов Si и отжига при 1100°C в течение 0.5 час. представлен на рис. 6-25. Наблюдаются две линии с максимумами 1.542 и 1.422 мкм, принадлежащие D1 и D2 центрам ДЛ. Важно отметить, что, как и в случае имплантации ионов Er [320] и/или кислорода [343], происходит образование только D1 и D2 центров и не наблюдается введения других связанных с введением дислокаций линий, например D3 и D4, как в случаях деформации [288, 292] или формирования кислородных преципитатов [296].

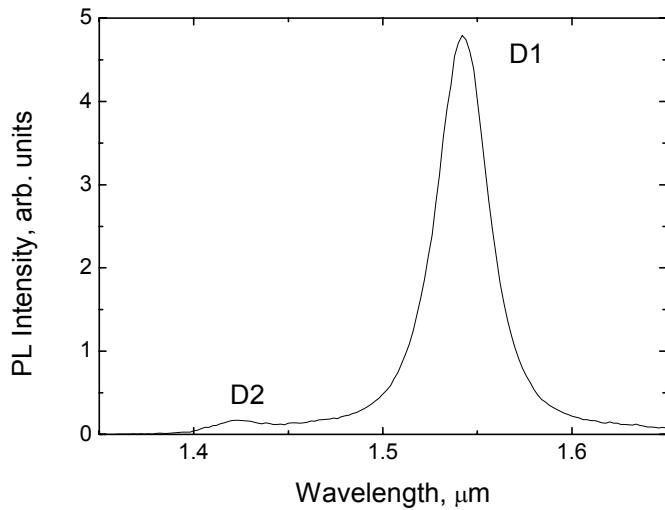


Рис. 6-25. Спектр ФЛ после имплантации ионов Si и отжига при 1100°C в течение 0.5 час.

Зависимость интенсивности доминирующей линии D1 от времени отжига показана на рис. 6-26. Имеет место практически линейное возрастание интенсивности ФЛ с увеличением времени отжига от 15 до 60 мин. Наличие линий ДЛ во всех образцах обусловлено тем, что имплантация ионов Si и последующий отжиг приводят к введению протяженных структурных дефектов, которые образуют или способствуют образованию оптически активных центров. Причем, линейная зависимость интенсивности ФЛ от времени отжига указывает, что при увеличении времени отжига растет концентрация люминесцентных центров.

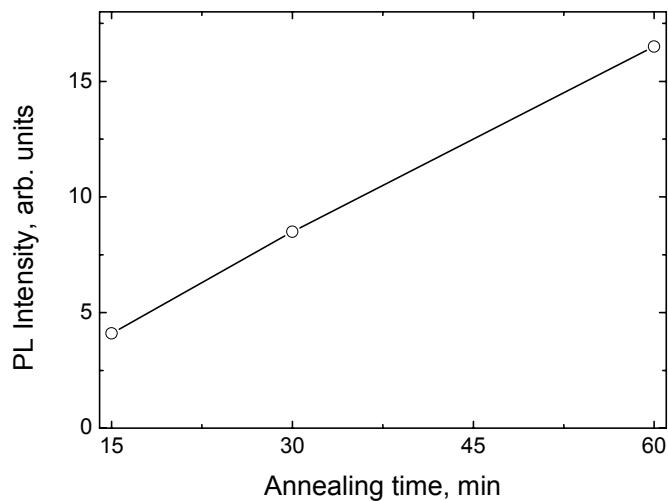


Рис. 6-26. Зависимость интенсивности линии D1 от времени отжига в образце, имплантированном ионами Si.

TEM исследования Si:Si образца после отжига в течение 1 час. показали, что образовалась пространственная дислокационная структура из взаимодействующих больших полных петель (см. рис. 6-27) [345]. Дислокационная сетка преимущественно состоит из 60° дислокаций, но содержит достаточно большую долю чисто краевых дислокаций, контраст на которых погасает в отражениях типа (220). Среди крупных дислокационных наблюдаются мелкие полные петли. Петли Франка полностью отсутствуют.

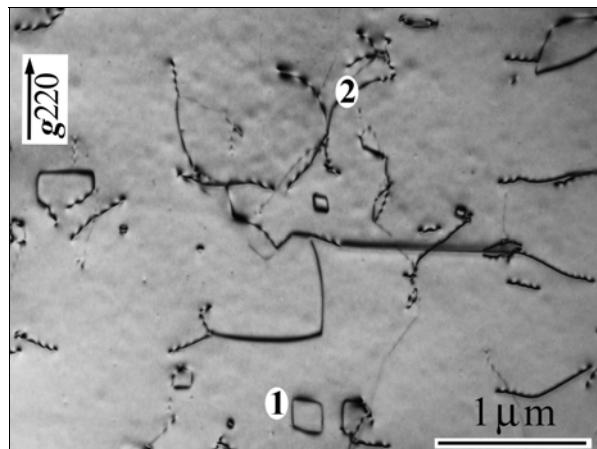


Рис. 6-27. Светлопольное TEM изображение продольного среза Si:Si образца после отжига. 1 – совершенные 60° петли, 2 – сегменты протяженных дислокаций.

Таким образом установлено, что имплантация ионов O и Si в исследованных экспериментальных условиях не сопровождается аморфизацией имплантированного слоя. Последующий высокотемпературный отжиг в условиях пересыщения Si собственными межузельными атомами сопровождается трансформацией введенных при имплантации радиационных дефектов в протяженные структурные дефекты

разного типа и образованием оптически активных центров D1 и D2. Важно отметить, что происходит образование только D1 и D2 центров и не наблюдается введения других линий, связанных с образованием протяженных дефектов.

6.4. Эффективность возбуждения дислокационной фотолюминесценции в структурах, полученных разными методами.

Зависимости интенсивности дислокационной ФЛ от мощности оптической накачки исследовались в СИС, изготовленных разными технологическими способами: имплантации ионов Si и Er и постимплантационного отжига в ХСА при 1100°C в течение 1 часа [344, 295], а также методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) [295, 346]. ФЛ возбуждалась 514 и 488 нм линиями аргонового лазера и измерялась при температуре жидкого азота. Во всех спектрах ФЛ доминировала D1 линия ДЛ. Экспериментальные зависимости интенсивности D1 линии от мощности приведены на рис. 6-28 и 6-29.

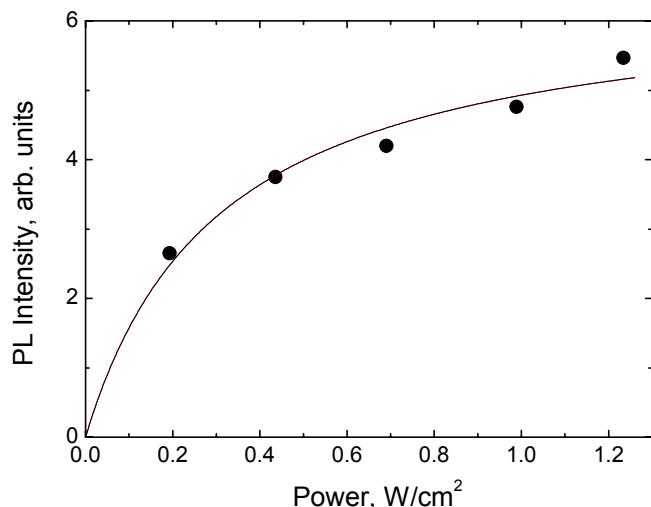


Рис. 6-28. Зависимость интенсивности ФЛ от мощности накачки для D1 линии в образце, имплантированном ионами Si и отожженном при 1100°C в течение 1 час.

Эти зависимости описываются формулой, аналогичной (4-2) и использовавшейся при возбуждении люминесценции электрическим током:

$$PL/PL_{max} = (\sigma\tau F)/(\sigma\tau F + 1), \quad (6-1)$$

где PL - интенсивность ФЛ, PL_{max} - максимальная интенсивность ФЛ, σ - сечение возбуждения ФЛ, τ - время жизни центра в возбужденном состоянии, F - плотность потока фотонов. Экстраполяция экспериментальных зависимостей интенсивности ФЛ от мощности накачки, проведенная с помощью вышеуказанной формулы, позволила

определить значения $\sigma\tau$ (импл. Si) = 1.2×10^{-18} , $\sigma\tau$ (импл. Er) = 9.5×10^{-21} и $\sigma\tau$ (ЖФЭ) = 3.3×10^{-21} см²сек. Параметр $\sigma\tau$ характеризует эффективность возбуждения оптически активного центра. В нашей работе [340] было предложено использовать его для сравнения различных оптически активных центров ДЛ. Легко видеть, что эффективность возбуждения центров ДЛ в образцах, приготовленных разными методами, возрастает в ряду ЖФЭ → имплантация ионов Er → имплантация ионов Si. Причем в последнем случае эффективность возбуждения возросла более чем в сто раз. Практически это означает, что насыщение интенсивности ДЛ наступает при значениях мощности возбуждения, меньших более чем на два порядка величины. Зависимость рассчитанных значений $\sigma\tau$ от технологии формирования СИС несомненно свидетельствует о разной структуре оптически активных центров, ответственных за ДЛ.

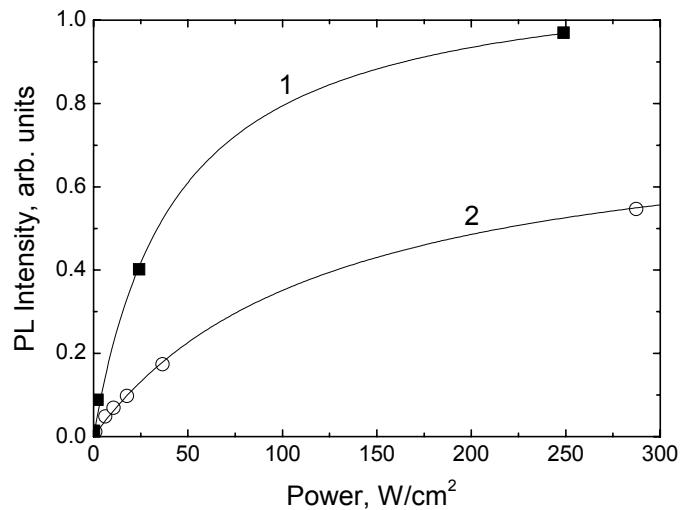


Рис. 6-29. Зависимость интенсивности ФЛ от мощности накачки для линии D1 в образцах, приготовленных с помощью имплантации ионов Er (1) и ЖФЭ (2).

6.5. Природа D1 и D2 оптически активных центров ДЛ.

Предпринимались неоднократные попытки связать появление D1 и D2 линий ДЛ с образованием различных нарушений (петель, точек пересечения и т.п.) на линиях дислокаций. Однако более плодотворной оказалась идея, что D1 и D2 линии возникают благодаря точечным дефектам, находящимся в окружающей ядро дислокаций атмосфере Коттрела [289, 322]. Основываясь на этой идеи и исходя из первых принципов, авторы [347] установили, что в Si простейшими неподвижными дефектами являются структуры, содержащие три и четыре межузельных атома Si (так называемые tri-interstitials I₃ and tetra-interstitials I₄ structures). Они показали, что эти дефекты образуют в нижней половине запрещенной зоны Si несколько заполненных

электронами донорных уровней, которые могут быть ответственными за ранее наблюдавшиеся в спектрах ФЛ W (1.018 эВ) и X(0.0398 эВ) линии. Расчеты также показали, что образование I3 и I4 дефектов в присутствии 90 и 30° частичных дислокаций приводит к изменению положений вышеупомянутых донорных уровней и, в некоторых случаях, введению не заполненных электронами уровней в верхней половине запрещенной зоны Si. Переходы между уровнями, находящимися в разных половинах запрещенной зоны, и обуславливают появление D1 и D2 линий. К сожалению, пока эта модель экспериментально не подтверждена. Анализ экспериментальных данных, приведенных на рис. 6-15 и 6-16, позволяет предположить, что в состав простейших неподвижных структурных дефектов могут входить и вакансии - другой тип собственных точечных дефектов решетки Si. Другое дело, что на сегодняшний день построение теоретических моделей структурных дефектов удается проводить пока только, исходя из наличия междуузельных атомов Si.

Выводы к главе 6.

1. Разработаны физические основы базирующейся на ионной имплантации технологии изготовления СИС с ДЛ. Исследовано влияние условий имплантации (тип, энергия и доза имплантируемых ионов), постимплантационного отжига (температура, длительность и атмосфера) и формирования СД структур, а также типа проводимости исходных пластин Si на формирование протяженных структурных дефектов и оптически активных центров.
2. Идентифицированы протяженные структурные дефекты, образующиеся в имплантированных слоях кремния в процессе отжига в окислительной атмосфере, и изучена их трансформация в зависимости от условий отжига.
3. Центры с ДЛ образуются в имплантированных слоях в процессе отжига в условиях пересыщения кремния собственными междуузельными атомами под влиянием протяженных дефектов, но не принадлежат им непосредственно.
4. Продемонстрирована возможность сравнения центров ДЛ по эффективности их оптического и электрического возбуждения.
5. Разработана технология СД структур с ДЛ на длину волны ~ 1.6 мкм, которая характеризуется высокой воспроизводимостью, однородным распределением протяженных дефектов и центров излучательной рекомбинации по площади имплантируемых пластин большого диаметра, наименьшим количеством центров ДЛ по сравнению со всеми другими используемыми технологическими методами и совместимостью с микроэлектронной технологией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы.

1. Продемонстрирована важная роль собственных точечных дефектов в процессах дефектообразования в технологии силовых высоковольтных приборов. Изучение поведения свирл-дефектов и диффузии алюминия позволило исследовать процессы генерации и рекомбинации собственных точечных дефектов в условиях, характерных для силовых высоковольтных приборов, и определять их параметры. Измерение таких параметров дифракции γ -излучения с длиной волны 0.003 нм как интегральные коэффициенты отражения и кривые качания позволяет эффективно контролировать систему структурных дефектов в толстых пластинах кремния неразрушающим образом. Пересыщение кремния вакансиями при диффузии в инертной атмосфере увеличивает концентрацию электрически активных атомов алюминия в приповерхностной области и уменьшает скорость диффузии алюминия по сравнению с режимом, когда диффузия в окислительной атмосфере происходит в условиях пересыщения кремния собственными межузельными атомами. Концентрационные профили примеси алюминия в условиях пересыщения кремния собственными точечными дефектами описываются моделью диффузии по механизму вытеснения с участием небольшой доли вакационного механизма.

2. Обнаружено диффузное рассеяние γ -излучения на дефектах, образование которых связано с пересыщением кремния вакансиями и собственными межузельными атомами. Впервые "прямым" методом наблюдалась генерация вакационных дефектов при термообработке кремния в хлорсодержащей атмосфере.

3. Выявлены центры с глубокими уровнями, появление которых обусловлено образованием неравновесных собственных точечных дефектов в кремнии n-типа проводимости в процессе высокотемпературной термообработки. Эти центры характеризуются следующими температурными зависимостями скорости термической эмиссии электронов с них в зону проводимости:

при пересыщении кремния собственными межузельными атомами

$$e_1 = 1.6 \times 10^{-15} b T^2 \exp(-0.535/kT),$$

$$e_4 = 1.9 \times 10^{-17} b T^2 \exp(-0.277/kT),$$

при пересыщении кремния вакансиями

$$e_3 = 1.2 \times 10^{-14} b T^2 \exp(-0.455/kT),$$

$$e_5 = 4.0 \times 10^{-16} b T^2 \exp(-0.266/kT),$$

$$e_7 = 1.1 \times 10^{-15} b T^2 \exp(-0.192/kT),$$

где $b = 6.6 \times 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{с}^{-1} \text{К}^{-2}$, T - температура, k - постоянная Больцмана. Определены коэффициенты гидростатического давления центров с глубокими уровнями: $\gamma_1(291 \text{ K}) = -13.9$, $\gamma_4(190 \text{ K}) = -10.2$, $\gamma_5(168 \text{ K}) = 0.84$, $\gamma_7(105 \text{ K}) = 0.41 \text{ мэВ/ГПа}$, позволяющие отличать центры с глубокими уровнями с одинаковыми температурными зависимостями скорости термической эмиссии электронов с уровня в зону проводимости. Уровень E_1 не является уровнем золота и серы в кремнии. Изучение поведения этих вышеуказанных центров позволяет исследовать влияние разных технологических факторов на процессы генерации и рекомбинации собственных точечных дефектов во время термообработки кремния.

4. Разработан метод микроплазменной спектроскопии центров с глубокими уровнями. Метод основан на измерении температурной зависимости времени появления первого микроплазменного импульса после приложения обратного напряжения заданной величины и позволяет определить параметры центров с глубокими уровнями, ответственных за появление микроплазм. С помощью этого метода установлено, что при неоднородном распределении центры E_1 , E_4 и E_5 приводят к появлению микроплазм.

5. Установлено, что среда отжига радиационных дефектов после облучения кремния нейтронами существенно влияет на образование структурных дефектов и центров, определяющих время жизни неосновных носителей заряда. Термообработка в хлорсодержащей атмосфере подавляет ростовые свирл-дефекты, предотвращает образование структурных дефектов межузельного типа и снижает эффективность центров безызлучательной рекомбинации в нейтронно-легированном кремнии. Разработана технология получения высококачественного (с низкой концентрацией структурных дефектов и высокими значениями времени жизни неосновных носителей заряда) нейтронно-легированного кремния, основанная на отжиге радиационных дефектов в хлорсодержащей атмосфере.

6. Отжиг структур с $p-n$ переходами в хлорсодержащей атмосфере позволяет геттерировать нежелательные центры с глубокими уровнями, снижающие значения времени жизни неосновных носителей заряда или вызывающие появление низковольтных микроплазм, и управлять временем жизни неосновных носителей заряда в n -базе структур с $p-n$ переходами путем введения в процессе термообработки рекомбинационных центров, сформированных с участием собственных точечных дефектов.

7. Разработаны основы инженерии собственных точечных дефектов в технологии силовых высоковольтных приборов. Для получения таких приборов на

рабочие токи в тысячи ампер и напряжения в несколько тысяч вольт разработана технология, основанная на использовании хлорсодержащей атмосферы в процессах окисления и диффузии легирующих примесей. В структурах, изготовленных по разработанной технологии, концентрация центра Е1, являющегося основным генерационным центром, снижена до уровня 10^9 см^{-3} , и объемный компонент обратного тока при напряжении до 100 В определяется диффузионной составляющей.

8. Впервые для улучшения параметров светодиодов с электролюминесценцией ионов Er^{3+} предложено использовать режим лавинного пробоя р-п перехода, а для изготовления светодиодов с помощью метода твердофазной эпитаксии использовать подложки с (111) ориентацией поверхности. Наибольшая эффективность возбуждения интенсивности электролюминесценции ионов Er^{3+} достигается в $(111)\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ светодиодах в режиме лавинного пробоя р-п перехода. Значение параметра σt , характеризующего эффективность возбуждения, при комнатной температуре равно $8.7 \times 10^{-20} \text{ см}^2 \text{ сек}$ и более чем на порядок величины выше, чем для туннельного пробоя, а соответствующие значения эффективного сечения возбуждения ионов Er^{3+} $\sigma = 2.25 \times 10^{-16} \text{ см}^2$ и времени жизни возбужденного состояния ${}^4\text{I}_{13/2} \tau = 380 \text{ мкс}$ выше в ~ 3.8 раза.

9. Обнаружен эффект температурного возгорания интенсивности электролюминесценции ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в режиме пробоя р-п переходов в $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ и $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ светодиодах, изготовленных методом твердофазной эпитаксии на подложках с (111) ориентацией. Возбуждение ионов происходит по ударному механизму горячими носителями заряда. Эффект обусловлен перезарядкой образующихся в нижней половине запрещенной зоны центров с глубокими уровнями, характеризующихся более высокими значениями сечений захвата дырок по сравнению с электронами.

10. Впервые наблюдались фото- и электролюминесценция ионов Ho^{3+} в монокристаллическом кремнии. Структуры были получены с помощью имплантации ионов гольмия и последующего отжига. Изменение условий имплантации, включая дополнительную имплантацию ионов кислорода, и последующего отжига позволяют управлять структурой Ho -содержащих центров: обнаружено образование двух типов излучающих Ho -содержащих центров с узкими линиями фотолюминесценции (полуширина которых менее 1.5 см^{-1}) и широкими ($\geq 40 \text{ см}^{-1}$) линиями; узкие линии принадлежат ионам Ho^{3+} , находящимся в окружении точечных дефектов, тогда как широкие линии принадлежат ионам Ho^{3+} в SiO_x -подобных преципитатах. Разработана технология $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ светодиодов на длину волны $\sim 1.9 \text{ мкм}$, в которых эффективность возбуждения электролюминесценции ионов Ho^{3+} при комнатной температуре характеризуется значением $\sigma t = 1.5 \times 10^{-19} \text{ см}^2 \text{ сек}$. Установлено, что

механизмы, ответственные за возбуждение и девозбуждение фото- и электролюминесценции ионов Ho^{3+} , аналогичны механизмам для ионов Er^{3+} .

11. Центры с дислокационной люминесценцией в монокристаллическом кремнии образуются после имплантации ионов Er , Dy , Ho , Si и O и последующего высокотемпературного отжига в окислительной атмосфере (в условиях пересыщения кремния собственными межузельными атомами). Сравнение параметров центров с дислокационной люминесценцией и протяженных дефектов в имплантированных вышеуказанными ионами образцах свидетельствует, что центры с дислокационной люминесценцией образуются под влиянием протяженных дефектов, но не принадлежат им непосредственно. Разработана технология светодиодов с дислокационной люминесценцией на длину волны ~ 1.6 мкм, которая характеризуется высокой воспроизводимостью, однородным распределением протяженных дефектов и центров излучательной рекомбинации по площади имплантируемых пластин большого диаметра, наименьшим количеством центров дислокационной люминесценции по сравнению со всеми другими используемыми технологическими методами и совместимостью с микроэлектронной технологией.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

- [A1] Соболев Н.А., Шек Е.И. Способ изготовления р-п-р-п-структур // Авторское свидет. СССР, № 686556 от 10.10.1978. Б.И. № 22 (1984).
- [A2] Гусева Н.Б., Соболев Н.А., Шек Е.И. Влияние условий термообработки на образование дефектов в кремнии // Письма в ЖТФ, т.8, в.23, с.1430-1434 (1982).
- [A3] Боронин К.Д., Елисеев В.В., Крюкова Н.Н., Панкратов В.С., Соболев Н.А. Челноков В.Е., Шек Е.И. Способ изготовления тиристоров // Авторское свидет. СССР, № 1082229 от 10.06.1982. Б.И. № 16 (2007).
- [A4] Воронов И.Н., Греськов И.М., Гринштейн П.М., Гучетль Р.И., Мороховец М.А., Соболев Н.А., Стук А.А., Харченко В.А., Челноков В.Е., Шек Е.И. Влияние среды отжига на свойства радиационно-легированного кремния (РЛК) // Письма в ЖТФ, т.10, в.11, с.645-649 (1984).
- [A5] Соболев Н.А., Шек Е.И., Дудавский С.И., Кравцов А.А. Подавление свирл-дефектов при термообработке пластин бестигельного кремния в хлорсодержащей атмосфере // ЖТФ, т.55, в.7, с.1457-1459 (1985).
- [A6] Курбаков А.И., Рубинова Э.Э., Соболев Н.А., Трунов В.А., Шек Е.И. Исследование кластеров точечных дефектов в монокристаллах кремния с помощью дифракции γ -квантов // Кристаллография, т.31, в.5, с.979-985 (1986).

- [A7] Челноков В.Е., Жиляев Ю.В., Соболев Н.А., Попов И.В. Силовые полупроводниковые приборы // Сер. Силовая преобразовательная техника (Итоги науки и техники). ВИНИТИ, М., т.4, с.108 (1986).
- [A8] Выжигин Ю.В., Грессеров Б.Н., Соболев Н.А. Исследование влияния глубоких уровней на микроплазменный пробой р-п переходов // ФТП, т.22, в.3, с.536-538 (1988).
- [A9] Высоцкая В.В., Горин С.Н., Греськов И.М., Соболев Н.А., Ткачева Т.М., Шек Е.И. Исследование микродефектов в нейтронно-трансмутационно-легированном кремнии // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы, т.24, в.3, с.375-379 (1988).
- [A10] Курбаков А.И., Рубинова Э.Э., Соболев Н.А., Стук А.А., Трапезникова И.Н., Трунов В.А., Шек Е.И. Генерация решеточных дефектов при термообработке кремния в хлорсодержащей атмосфере // Письма в ЖТФ, т.14, в.21, с.1929-1933 (1988).
- [A11] Выжигин Ю.В., Земан Я., Костылев В.А., Соболев Н.А., Шмид В. Уровни дефектов термообработки в кремнии под гидростатическим давлением // ФТП, т.23, в.4, с.719-722 (1989).
- [A12] Вильянов А.Ф., Выжигин Ю.В., Грессеров Б.Н., Елисеев В.В., Ликунова В.М., Максутова С.А., Соболев Н.А. Высоковольтные лавинные диодные структуры большой площади // ЖТФ, т.59, в.10, с.154-156 (1989).
- [A13] Соболев Н.А., Стук А.А., Харченко В.А., Шек Е.И., Миненко С.В. Анализ влияния среды отжига на электрофизические параметры радиационно-легированного кремния // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы, т.26, в.8, с.1576-1578 (1990).
- [A14] Грессеров Б.Н., Соболев Н.А., Выжигин Ю.В., Елисеев В.В., Ликунова В.М. Влияние атмосферы термообработки на диффузию алюминия в кремнии // ФТП, т.25, в.5, с.807-812 (1991).
- [A15] Выжигин Ю.В., Соболев Н.А., Грессеров Б.Н., Шек Е.И. Влияние атмосферы термообработки на образование центров с глубокими уровнями // ФТП, т.25, в.8, с.1324-1331 (1991).
- [A16] Соболев Н.А., Курбаков А.И., Кютт Р.Н., Рубинова Э.Э., Соколов А.Е., Шек Е.И. Исследование кремния методом диффузного рассеяния гамма и рентгеновских лучей // ФТТ, т.34, в.8, с.2548-2554 (1992).
- [A17] Выжигин Ю.В., Соболев Н.А., Грессеров Б.Н., Шек Е.И. Влияние неравновесных собственных точечных дефектов на образование электрически активных центров в кремниевых р-п структурах при термообработке // ФТП, т.26, в.11, с.1938-1944 (1992).

- [A18] Kurbakov A.I., Sobolev N.A. Gamma-ray diffraction in the study of silicon // Mater. Sci. Eng., v.B22, p.149-158 (1994).
- [A19] Соболев Н.А. Светоизлучающие структуры Si:Er: Технология и физические свойства (обзор) // ФТП, т.29, в.7, с.1153-1177 (1995).
- [A20] Sobolev N.A. Silicon Doping by Erbium to Create Light-Emitting Structures // Microelectronics Journal, v.26, No.7, p.725-735 (1995).
- [A21] Sobolev N.A., Shek E.I., Kurbakov A.I., Rubinova E.E., Sokolov A.E. Characterization of Vacancy-Related Defects Introduced during Silicon Heat Treatment by DLTS and Gamma-Ray Diffraction Techniques // Appl. Phys., v.A62, p.259-262 (1996).
- [A22] Sobolev N.A. Intrinsic point defect engineering in silicon high-voltage power device technology // Chapter 5 in Semiconductor Technology: Processing and Novel Fabrication Techniques, p.131-164 (1997). Ed. Levinstein M. and Shur M., Wiley-Interscience, New York, USA.
- [A23] Binetti S., Donghi M., Pizzini S., Castaldini A., Cavallini A., Fraboni F., Sobolev N.A. Erbium in Silicon: Problems and Challenges // Solid State Phenomena, v.57-58, p.197-206 (1997).
- [A24] Кютт Р.Н., Соболев Н.А. Рентгенодифракционные исследования кремния, имплантированного ионами эрбия с высокими энергиями // ФТТ, т.39, в.5, с.853-857 (1997).
- [A25] Sobolev N.A., Emel'yanov A.M., Shtel'makh K.F. Avalanche breakdown-related electroluminescence in single crystal Si:Er:O // Appl. Phys. Lett., v.71, No.14, p.1930-1932 (1997).
- [A26] Emel'yanov A.M., Sobolev N.A., Yakimenko A.N. Anomalous temperature dependence of erbium-related electroluminescence in reverse biased silicon p-n junction // Appl. Phys. Lett., v.72, No.10, p.1223-1225 (1998).
- [A27] Sobolev N.A., Gusev O.B., Shek E.I., Vdovin V.I., Yugova T.G., Emel'yanov A.M. Photoluminescence and structural defects in erbium-implanted silicon annealed at high temperature // Appl. Phys. Lett., v.72, No.25, p.3326-3328 (1998).
- [A28] Андреев Б.А., Соболев Н.А., Курицын Д.И., Маковийчук М.И., Николаев Ю.А., Паршин Е.О. Низкотемпературная фотолюминесценция кремния, легированного гольмием // ФТП, т.33, в.4, с.420-422 (1999).
- [A29] Соболев Н.А., Шек Е.И., Емельянов А.М., Вдовин В.И., Югова Т.Г. Влияние собственных точечных дефектов на формирование структурных дефектов и оптически активных центров при отжиге кремния, имплантированного эрбием и диспрозием // ФТП, т.33, в.6, с.656-659 (1999).

- [A30] Соболев Н.А., Емельянов А.М., Николаев Ю.А., Вдовин В.И. Влияние ориентации кремниевой подложки на свойства лавинных Si:Er:O светоизлучающих структур // ФТП, т.33, в.6, с.660-663 (1999).
- [A31] Соболев Н.А., Емельянов А.М., Николаев Ю.А. Лавинные светодиодные структуры на основе монокристаллического Si:Ho:O, работающие при комнатной температуре // ФТП, т.33, в.8, с.931-932 (1999).
- [A32] Vdovin V.I., Yugova T.G., Sobolev N.A., Shek E.I., Makovijchuk M.I., Parshin E.O. Extended defects in Si wafers implanted by ions of rare-earth elements // Nuclear Instrument Methods, v.B147, p.116-121 (1999).
- [A33] Sobolev N.A., Nikolaev Yu.A., Emel'yanov A.M., Shtel'makh K.F., Khakuashev P.E., Trishenkov M.A. Excitation cross-section and lifetime of the excited state of erbium ions in avalanching light-emitting Si:Er:O diodes // J. of Luminescence, v.80, No.1-4, p.315-319 (1999).
- [A34] Sobolev N.A., Gusev O.B., Shek E.I., Vdovin V.I., Yugova T.G., Emel'yanov A.M. Dislocation-related luminescence in Er-implanted silicon // J. of Luminescence, v.80, No.1-4, p.357-361 (1999).
- [A35] Sobolev N.A., Emel'yanov A.M., Kyutt R.N., Nikolaev Yu.A. Defect engineering in Si:Ho light-emitting structure technology // Solid State Phenomena, v.69-70, p.371-376 (1999).
- [A36] Емельянов А.М., Соболев Н.А., Тришенков М.А., Хакуашев П.Е. Туннельные светодиоды на основе Si:(Er,O) с малыми временами нарастания электролюминесценции ионов Er^{3+} в режиме пробоя // ФТП, т.34, в.8, с.965-969 (2000).
- [A37] Соболев Н.А., Емельянов А.М., Николаев Ю.А. Влияние дозы имплантации ионов эрбия на характеристики (111) Si:Er:O-светодиодных структур, работающих в режиме пробоя р-п перехода // ФТП, т.34, в.9, с.1069-1072 (2000).
- [A38] Sobolev N.A., Emel'yanov A.M., Shek E.I., Sakharov V.I., Serenkov I.T., Nikolaev Yu.A., Vdovin V.I., Yugova T.G., Makovijchuk M.I., Parshin E.O., Pizzini S. Structural defects and dislocation-related photoluminescence in erbium-implanted silicon // Materials Science Engineering, v.B91-92, p.167-169 (2002).
- [A39] Kyutt R.N., Sobolev N.A., Nikolaev Yu.A., Vdovin V.I. Defect structure of erbium-doped (111) silicon layers formed by solid phase epitaxy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v.B173, p.319-325 (2001).
- [A40] Sobolev N.A., Emel'yanov A.M., Nikolaev Yu.A., Andreev B.A., Krasil'nik Z.F. Holmium-related luminescence in crystalline silicon // Materials Science Engineering, v.B81, p.176-178 (2001).

- [A41] Sobolev N.A. Defects and their influence on the luminescence of rare earth ions implanted in single crystal Si // *Physica B*, v.308-310, p.333-336 (2001).
- [A42] Sobolev N.A., Emel`yanov A.M., Shek E.I., Vdovin V.I., Yugova T.G., Pizzini S. Correlation between defect structure and luminescence spectra in monocrystalline erbium-implanted silicon // *J. of Physics: Condensed Matter*, v.14, p.13241-13246 (2002).
- [A43] Александров О.В., Криворучко А.А., Соболев Н.А. Моделирование диффузии алюминия в кремнии в инертной и окислительной средах // *ФТП*, т.40, в.4, с.385-390 (2006).
- [A44] Соболев Н.А., Бер Б.Я., Емельянов А.М., Коварский А.П., Шек Е.И. Дислокационная люминесценция в кремнии, обусловленная имплантацией ионов кислорода и последующим отжигом // *ФТП*, т.41, в.3, с.295-297 (2007).
- [A45] Соболев Н.А., Емельянов А.М., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Шек Е.И., Тетельбаум Д.И. Дислокационная люминесценция, возникающая в монокристаллическом кремнии после имплантации ионов кремния и последующего отжига // *ФТП*, т.41, в.5, с.555-557 (2007).
- [A46] Соболев Н.А., Емельянов А.М., Забродский В.В., Забродская Н.В., Суханов В.Л., Шек Е.И. Si:Er светодиоды с дислокационной люминесценцией при комнатной температуре с сильнолегированными бором и фосфором поликристаллическими слоями // *ФТП*, т.41, в.5, с.635-638 (2007).
- [A47] Sobolev N.A. Point and extended defect engineering as a key to advancing technology of light-emitting diodes based on single crystal Si and SiGe layers // *Physica B*, v.401-402, p.10-15 (2007).

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность и признательность профессорам В.Е. Челнокову и В.Ф. Мастерову, оказавшим большую поддержку при формировании направления исследований - инженерии дефектов в технологии полупроводников.

Искренне благодарю Е.И. Шек, О.В. Александрова, Б.А. Андреева, В.И. Вдовина, О.Б. Гусева, В.В. Елисеева, А.М. Емельянова, А.Е. Калядина, А.И. Курбакова, Р.Н. Кютта, М.И. Маковийчука, Ю.А. Николаева, Е.О. Паршина, В.И. Сахарова, И.Т. Серенкова, А.А. Стука, В.Л. Суханова, Н.М. Шмидт, К.Ф. Штельмаха и других соавторов по опубликованным работам за экспериментальную поддержку и стимулирующие дискуссии.

Список литературы.

1. М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников // М.: Металлургия, 255с. (1984).
2. К. Рейви. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии // М.: Мир, 475с. (1984). Пер. с англ. под ред. С.Н. Горина.
3. МОП-СБИС. Моделирование элементов и технологических процессов. Под ред. П. Антонетти, Д. Антониадиса, Р. Даттона, У. Оулдхейма. // М.: Радио и связь, 496с. (1988). Пер. с англ. под ред. Р.А. Суриса.
4. W. Taylor, B.P.R. Marioton, T.Y. Tan, U. Gösele. The diffusivity of silicon self-interstitials // Radiat. Effects and Defects in Solids, v.111-112, p.131-150 (1989).
5. P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. Point defects and dopant diffusion in silicon // Rev. Mod. Phys., v.61, No.2, p.289-384 (1989).
6. Ю.А. Евсеев. Полупроводниковые приборы для мощных высоковольтных преобразовательных устройств // М.: Энергия, 192с. (1978).
7. П. Тейлор. Расчет и проектирование тиристоров // М.: Энергоатомиздат, 208с. (1990). Пер. с англ. под ред. Ю.А. Евсеева.
8. В.Е. Челноков, Ю.В. Жиляев, Н.А. Соболев, И.В. Попов. Силовые полупроводниковые приборы // Сер. Силовая преобразовательная техника (Итоги науки и техники). ВИНИТИ, М., т.4, 108с. (1986).
9. N.A. Sobolev. Intrinsic point defect engineering in silicon high-voltage power device technology // Chapter 5 in Semiconductor Technology: Processing and Novel Fabrication Techniques, p.131-164 (1997). Eds. M. Levinshtein and M. Shur, Wiley-Interscience, New York, USA.
10. Радиационные эффекты в полупроводниках. Под ред. Л.С. Смирнова. // Новосибирск: Наука, 181с. (1983).
11. М.И. Осовский, Э.С. Фалькевич, И.Ф. Червоный. Образование свирл-дефектов в бездислокационном монокристалле кремния // ФТТ, т.25, в.9, с.2842-2844 (1983).
12. H. Föll, U. Gösele, B.O. Kolbesen. The formation of swirl defects in silicon by agglomeration of self-interstitials // J. Cryst. Growth, v.40, No.1, p.90-103 (1977).
13. A.A. Sitnikova, L.M. Sorokin, I.E. Talanin, E.G. Sheikhet, E.S. Falkevich. Electron-microscopic study of microdefects in silicon single crystals grown at high speed // Phys. Stat. Sol., v.A81, No.2, p.433-438 (1984).
14. А.А. Ситникова, Л.М. Сорокин, И.Е. Таланин. Исследование природы микродефектов бездислокационных монокристаллов кремния // ФТТ, т.28, в.6, с.1829-2833 (1986).

15. M.G. Milvidsky, V.B. Osvenskiy, S.S. Shifrin. Effect of doping on formation of dislocation structure in semiconductor crystals // *J. Cryst. Growth*, v.52, No.1, p.396-404 (1981).
16. J. Chikava, S. Shirai. Swirl defects in float-zoned silicon crystals // *Jap. J. Appl. Phys.*, v.18, No.1, p.153-164 (1979).
17. A.I.R. de Kock. Microdefects in dislocation-free silicon crystals // *Philips Research Reports Suppl.*, No.1, p.1-102 (1973).
18. A.I.R. de Kock. The elimination of vacancy-cluster formation in dislocation-free silicon crystals // *J. Electrochem. Soc.*, v.1, p.1851-1856 (1971).
19. H. Föll, B.O. Kolbesen. Formation and nature of swirl defects in silicon // *Appl. Phys.*, v.8, No.4, p.319-331 (1975).
20. A.I.R. de Kock. The effect of doping on the formation of swirl defects in dislocation-free Czochralski-grown silicon // *J. Cryst. Growth*, v.49, No.4, p.718-734 (1980).
21. S.M. Hu. Defects in silicon substrates // *J. Vacuum. Sci. Technol.*, v.14, No.1, p.17-31 (1977).
22. V.V. Voronkov. The mechanism of swirl defect formation in silicon // *J. Cryst. Growth*, v.59, No.3, p.625-643 (1982).
23. A. Usami, K. Okura, T. Maki. Effect of swirls and stacking faults on the minority carrier lifetime in silicon MOS capacitors // *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, v.10, No.5, p.163-165 (1977).
24. A.I.R. de Kock, S.D. Ferris, L.C. Kimerling, H.J. Leamy. Investigation of defects and striations in as-grown Si crystals by SEM using Schottky diodes // *Appl. Phys. Lett.*, v.27, No.5, p.312- 313 (1975).
25. Н.В. Веселовская, Ю.В. Данковский. Условия выявления и поведение микродефектов в бездислокационном кремнии // Синтез и рост совершенных кристаллов и плёнок полупроводников. Новосибирск: Наука, с.214-218 (1981).
26. S.E. Bradshaw, J. Coorisen. Silicon for electronic devices // *J. Cryst. Growth*, v.48, No.4, p.514-529 (1980).
27. В.Л. Инденбом. Напряжения, дислокации и кластеры в кремнии // Материалы электронной техники, ч.2. Состав, структура и электрофизические свойства, с.47-59 (1983).
28. О.В. Богородский, Т.П. Воронцова, О.С. Жгутова. Анализ причин уменьшения напряжения пробоя и влияния свирл-дефектов на параметры высоковольтных тиристоров // Тезисы докл. Всес. научно-техн. конф. "Создание комплексов

- электрооборудования высоковольтной преобразовательной и сильноточной техники", М.: ВЭИ, с.72-73 (1986).
29. В.В. Высоцкая, С.Н. Горин, Ю.А. Сидоров. Распределение микродефектов А-типа в пластинах кремния при диффузии и термическом отжиге // Известия АН СССР. Неорганические материалы, т.22, в.7, с.1072-1076 (1986).
 30. K.V. Ravi. The orientation dependence of stacking fault nucleation in silicon // Phil. Mag., v.31, p.405-410 (1975).
 31. К.Л. Енишерлова, В.Н. Мордкович, Т.Ф. Русак. Исследование взаимосвязи между кластерами точечных дефектов и окислительными дефектами упаковки // Электронная техника. Сер. 2. Материалы, в.3 (176), с.23-25 (1983).
 32. Ю.Я. Амиров, Н.Б. Гусева, А.А. Ситникова. Исследование поведения параметров кремния в процессе высокотемпературных обработок // Научные труды Гиредмета, т.102, с.79-82 (1980).
 33. П.И. Баранский, В.М. Бабич, Ю.П. Доценко. Влияние термообработки на электрофизические параметры и структурное совершенство кристаллов кремния // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы, т.19, в.1, с.5-8 (1982).
 34. В.В. Воронков, Б.Н. Савельев, Г.И. Воронкова, В.В. Добровенский, М.М. Гулямов, А.С. Филлер. Природа аномального травления кремния, содержащего водород // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы, т.10, в.5, с. 801-804 (1975).
 35. А.С. Гуляева, В.В. Добровенский, Л.В. Лайнер. Возникновение дислокационных розеток после термообработки бездислокационных монокристаллов кремния, выращенных в смеси аргона с водородом // Электронная техника. Сер. 2. Материалы, в.9 (134), с.26-29 (1979).
 36. Ю.М. Шашков. Выращивание монокристаллов и пленок материалов твердотельной электроники // Итоги науки и техники. Электроника. М.: ВИНИТИ, т.14, с.174-212 (1982).
 37. А.Г. Итальянцев, В.Н. Мордкович. Эмиссионная модель аннигиляции агломератов точечных дефектов в условиях быстрого нагрева кристаллов // ЖТФ, т.53, в.5, с.937-939 (1983).
 38. А.О. Смульский. О не тождественности результатов форсированного нагрева и стандартной термообработки в полупроводниковой технологии // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы, в.1(160), с.60-67 (1983).
 39. Г.З. Немцев, А.И. Пекарев, Ю.Д. Чистяков, А.Н. Бурмистров. Геттерирование точечных дефектов в производстве полупроводниковых приборов // Зарубежная электронная техника, в.11(245), с.3-63 (1981).

40. J.R. Monkowski. Gettering processes for defect control // *Sol. St. Techn.*, v.24, No.7, p.44-51 (1981).
41. В.А. Лабунов. Современные методы геттерирования в технологии полупроводниковой электроники // *Зарубежная электронная техника*, в.11(270), с.3-66 (1983).
42. H. Shiraki. Elimination of stacking faults in silicon wafers by HCl added dry O² oxidation // *Jap. J. Appl. Phys.*, v.14, No.6, p.747-752 (1975).
43. В.А. Бушуев, Р.Н. Кютт, Ю.П. Хапачев. Физические принципы рентгенодифрактометрического определения параметров реальной структуры многослойных эпитаксиальных пленок // Изд. КБГУ, Нальчик, 180с. (1996).
44. S. Yasuami, J. Harada, K. Wakamatsu. Observation of small defects in silicon crystal by diffuse x-ray scattering // *J. Appl. Phys.*, v.50, No.11, p.6860-6864 (1979).
45. J.R. Patel. X-ray diffuse scattering from silicon containing oxygen clusters // *J. Appl. Cryst.*, v.8. p.186-191 (1975).
46. H. Kim, S. Gotoh, T. Takahashi, T. Ishikawa, S. Kikuta. Analysis of microdefects in a silicon single crystals by diffuse X-ray scattering using synchrotron radiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v.A246, p.810-813 (1986).
47. B.C. Larson, J.F. Barhorst. Diffuse X-ray scattering for the study of defects in silicon // *Defects in Semiconductors*, V.2. Eds. J. Narayan and T.Y. Tan, North-Holland, New-York, p.151-162 (1981).
48. W. Mayer, H. Peisl. Investigation of neutron-irradiated silicon by diffuse X-ray scattering // *J. Nuclear Materials*, v.108-109, p.627-634 (1982).
49. K.D. Liss, A. Magerly, J.R. Schneider, W. Zulehner. In situ neutron diffraction study of lattice deformation during oxygen precipitation in silicon // *J. Appl. Phys.*, v.70, No.3, p.1276-1280 (1991).
50. A. Freund, J.R. Schneider. Two new experimental diffraction methods for a precise measurement of crystal perfection // *J. Cryst. Growth*, v.13-14, p.247-251 (1972).
51. R.W. Alkire, W.B. Yellon, J.R. Schneider. Determination of the absolute structure factor for the forbidden (222) reflection in silicon using 0.12-Å γ rays // *Phys. Rev.*, v.B26, No.6, p.3097-3104 (1982).
52. А.Н. Даровских, Е.И. Забидаров, В.И. Козлов. Исследования совершенства кристаллической структуры мозаичных монокристаллов с помощью гамма-дифрактометра // Препринт ЛИЯФ, №.614 (1980).

53. J.R. Schneider, H.A. Graf, O.D. Goncales, W. von Ammon, P. Stallhofer, P. Walitzki. γ -ray diffraction studies of the perfection of large silicon single crystals // *J. Cryst. Growth*, v.80, p.225-240 (1987).
54. J.R. Schneider, H. Nagasawa, W. Drube, R. Frahm, L.E. Berman, J.B. Hastings, D.P. Siddons, W. Zulehner. Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB at DESY. // *Annual Report*, p.277 (1988).
55. D.P. Siddons, J.B. Hastings, J.R. Schneider, L.E. Berman. *Proceedings of SRI-88* // *Tsukuba, Japan, 29.8.-2.9 (1988)*.
56. Б.И. Болтакс. Диффузия в полупроводниках // Гос. изд-во физико-математической литературы, М., 463с. (1961).
57. W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer, A. Seeger. Diffusion in Si and Ge // In "Diffusion in crystalline solids", Academic Press., p.63-142 (1984). Eds. by G.E. Murch, A.S. Nowick.
58. Ch. Ortiz, D. Mathiot, Ch. Dubois, R. Jerisian. Diffusion of low-dose implanted aluminum in silicon in inert and dry O_2 ambient // *J. Appl. Phys.*, v.87, p.2661-2663 (2000).
59. Б.Н. Грессеров, Н.А. Соболев. Термодинамика окисления кремния в хлорсодержащей атмосфере // *Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы*, т.26, в.8, с.1762-1763 (1990).
60. F. Secco d'Aragona. Annealing behavior and etching phenomena of microdefects in dislocation-free float-zone silicon // *Phys. Stat. Sol.*, v.A7, No.2, p.577-582 (1971).
61. Н.А. Соболев, Е.И. Шек, С.И. Дудавский, А.А. Кравцов. Подавление свирл-дефектов при термообработке пластин бестигельного кремния в хлорсодержащей атмосфере // *ЖТФ*, т.55, в.7, с.1457-1459 (1985).
62. А.И. Курбаков, Э.Э. Рубинова, Н.А. Соболев, В.А. Трунов, Е.И. Шек. Исследование кластеров точечных дефектов в монокристаллах кремния с помощью дифракции γ -квантов // *Кристаллография*, т.31, в.5, с.979-985 (1986).
63. A.I. Kurbakov, N.A. Sobolev. Gamma-ray diffraction in the study of silicon // *Mater. Sci. Eng.*, v.B22, p.149-158 (1994).
64. P.J.E. Aldred, M. Hart. The Electron Distribution in Silicon. I. Experiment // *Proc. Roy. Soc. London*, v.A332, p.223-235 (1973).
65. В.Л. Алексеев. Дифракция на изогнутом кристалле // Препринт ФТИ, №.086, (1968).
66. J.M. Meese, ed. *Proc. 2nd Int. Conf. on Neutron Transmutation Doping in Semiconductors* // Columbia, MO, Plenum Press, New York, April 23-26, (1978).
67. Л.С. Смирнов, С.П. Соловьев, В.Ф. Стась, В.А. Харченко. Легирование полупроводников методом ядерных превращений // Новосибирск: Наука, (1981).

68. В.В. Высоцкая, С.Н. Горин, И.М. Греськов, Н.А. Соболев, Т.М. Ткачева, Е.И. Шек. Исследование микродефектов в нейтронно-трансмутационно-легированном кремнии // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы, т.24, в.3, с.375-379 (1988).
69. Н.А. Соболев, А.И. Курбаков, Р.Н. Кютт, Э.Э. Рубинова, А.Е. Соколов, Е.И. Шек. Исследование кремния методом диффузного рассеяния гамма и рентгеновских лучей // ФТТ, т.34, в.8, с.2548-2554 (1992).
70. А.И. Курбаков, Э.Э. Рубинова, Н.А. Соболев, А.А. Стук, И.Н. Трапезникова, В.А. Трунов, Е.И. Шек. Генерация решеточных дефектов при термообработке кремния в хлорсодержащей атмосфере // Письма в ЖТФ, т.14, в.21, с.1929-1933 (1988).
71. N.A. Sobolev, Yu.V. Vyzhigin, B.N. Gresserov, E.I. Scheck, A.I. Kurbakov, E.E. Rubinova, V.A. Trunov. Silicon device engineering by intrinsic point defect control // Sol. St. Phenomena, v.19-20, p.169-174 (1991).
72. N.A. Sobolev, E.I. Shek, A.I. Kurbakov, E.E. Rubinova, A.E. Sokolov. Characterization of Vacancy-Related Defects Introduced during Silicon Heat Treatment by DLTS and Gamma-Ray Diffraction Techniques // Appl. Phys., v.A62, p.259-262 (1996).
73. A. Lida, K. Kohra. Separate measurements of dynamical and kinematical X-ray diffractions from silicon crystals with a triple crystal diffractometer // Phys. Stat. Sol., v.A51, No.2, p.533-542 (1979).
74. И.В. Грехов, Л.Н. Крылов, И.А. Линийчук. Современные диффузионные методы получения кремниевых элементов силовых неуправляемых и управляемых вентилей // М.: Информэлектро, (1966).
75. S. Mizuo, H. Higuchi. Effect of oxidation on aluminum diffusion in silicon // Jap. J. Appl. Phys., v.21, No.1, p.56-60 (1982).
76. Н.А. Соболев, В.Е. Челноков, Е.И. Шек. Диффузионные процессы изготовления кремниевых структур в хлорсодержащей атмосфере // Электротехн. пром-сть, Сер. Преобразоват. техника, в.9(167), с.15-17 (1984).
77. Н.А. Соболев, Е.И. Шек. Исследование возможности применения хлорсодержащей атмосферы в диффузионных процессах // Тезисы докл. VIII Всес. н.-т. конф. по проблемам автоматизированного электропривода, силовых полупроводниковых приборов и преобразователей на их основе, Ташкент, ч.IV, с.37-38 (1979).
78. O. Krause, H. Ryssel, P. Pichler. Determination of aluminum diffusion parameters in silicon // J. Appl. Phys., v.91, No.9, p.5645-5649 (2002).

79. Б.Н. Грессеров, Н.А. Соболев, Ю.В. Выжигин, В.В. Елисеев, В.М. Ликунова. Влияние атмосферы термообработки на диффузию алюминия в кремнии // ФТП, т.25, в.5, с.807-812 (1991).
80. О.В. Александров, А.А. Криворучко, Н.А. Соболев. Моделирование диффузии алюминия в кремнии в инертной и окислительной средах // ФТП, т.40, в.4, с.385-390 (2006).
81. D.M. Caughey, R.T. Tomas. Carrier mobility in silicon empirically related to doping and field // Proc. IEEE, v.55, No.12, p.2192-2193 (1967).
82. Е.Г. Гук, А.В. Ельцов, В.Б. Шуман, Т.А. Юрре. Фоторезисты-диффузанты в полупроводниковой технологии // Л.: Наука, 118с. (1984).
83. Молекулярно-пучковая эпитаксия и гетероструктуры. Под ред. Л. Ченга, К. Плога. // М.: Мир, 584с. (1989). Пер. с англ. под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева.
84. T.Y. Tan, U. Gösele. Kinetics of silicon stacking fault growth/shrinkage in an oxidizing ambient containing a chlorine compound // J. Appl. Phys., v.53, No.7, p.4767-4778 (1982).
85. U. Gösele, T.Y. Tan. The influence of point defects on diffusion and gettering // Materials Research Soc. Symp. Proc., v.36, p.105-116 (1985).
86. G.B. Bronner, J.D. Plummer. Gettering of gold in silicon: A tool for understanding the properties of silicon interstitials // J. Appl. Phys., v.61, No.12, p.5286-5298 (1987).
87. H.J. Gossman, C.S. Raferty, H.S. Luftman, F.C. Unterwald, T. Boone, J.M. Poate. Oxidation enhanced diffusion in Si B-doped superlattices and Si self-interstitial diffusivities // Appl. Phys. Lett., v.63, No.5, p.639-641 (1993).
88. S.M. Hu. Interstitial and vacancy concentrations in the presence of interstitial injection // J. Appl. Phys., v.57, No.4. p.1069-1075 (1985).
89. R.C. Miller, A. Savage. Diffusion of Aluminum in Single Crystal Silicon // J. Appl. Phys., v.27, No.9, p.1430-1433 (1956).
90. W.R. Wilcok, T.J. La Chapelle. Mechanism of Gold diffusion into Silicon // J. Appl. Phys., v.35, No.1, p.240-246 (1964).
91. M. Yoshida, K. Saito. Dissociative diffusion of nickel in silicon and self-diffusion of silicon // Jap. J. Appl. Phys., v.6, p.573-576 (1967).
92. U. Gösele, F.F. Morehead, W. Frank, A. Seeger. Diffusion of gold in silicon: A new model // Appl. Phys. Lett., v.38, No.3, p.157-159 (1981).
93. H. Bracht, N.A. Stolwijk, K.H. Meier. Properties of intrinsic point defects in silicon determined by zinc diffusion experiments under nonequilibrium conditions // Phys. Rev., v.B52, No.23, p.16542-16560 (1995).

94. F.C. Frank, D. Turnbull. Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium // Phys. Rev., v.104, No.3, p.617-618 (1956).
95. U. Gösele, W. Frank, A. Seeger. Mechanism and kinetics of the diffusion of gold in silicon // Appl. Phys., v.A23, No.4, p.361-368 (1980).
96. G.D. Watkins. A Microscopic View of Radiation Damage in Semiconductors Using EPR as a Probe // IEEE Trans., v.16, p.13-18 (1969).
97. B.B. Емцев, Т.В. Машовец. Примеси и дефекты в полупроводниках // М.: Радио и связь, 248с. (1981).
98. N.E.B. Cowern. General model for intrinsic dopant diffusion in silicon under nonequilibrium point-defect conditions // J. Appl. Phys., v.64, No.9, p.4484-4490 (1988).
99. N.E.B. Cowern, K.T.F. Janssen, G.F.A. van de Walle, D.J. Gravesteijn. Impurity diffusion via an intermediate species: The B-Si system // Phys. Rev. Lett., v.65, No.19, p.2434-2437 (1990).
100. N.E.B. Cowern, G.F.A. van de Walle, D.J. Gravesteijn, C.J. Vriezema. Experiments on atomic-scale mechanisms of diffusion // Phys. Rev. Lett., v.67, No.2, p.212-215 (1991).
101. Кремний монокристаллический для силовой полупроводниковой техники // ТУ 48-4-294-74
102. И.Н. Воронов, П.М. Гринштейн. Современное состояние и перспективы развития получения монокристаллического кремния для силовых полупроводниковых приборов // Электротехника, в.3, с.30-34 (1984).
103. И.Н. Воронов, П.М. Гринштейн, Р.И. Гучетль. Статистический анализ опытно-промышленного производства нейтроннолегированного кремния на реакторах типа РБМК-1000 // Письма в ЖТФ, т.10, в.24, с.1477-1482 (1984).
104. J. Cleeland, P. Fleming. Electrical property studies of neutron transmutation doped silicon // Proc. 2nd Internat conf. "Neutron transmutation doping of semiconductors", p.261-279 (1979).
105. H. Stein. Atomic displacement effects in neutron transmutation doping // Proc. 2nd Internat conf. "Neutron transmutation doping of semiconductors", p.220-247 (1979).
106. B.C. Larson, R.T. Young, T. Naragan. Defects annealing studies in neutron transmutation doped silicon // Proc. 2nd Internat. conf. "Neutron transmutation doping of semiconductors", p.281-289 (1979).
107. M. Hill, Van Iseghem, W. Zimmerman. Preparation and application of neutron transmutation doped silicon for power device research // IEEE Trans. Electr. Dev., v.ED-23, No.8, p.809-813 (1976).

108. J. Guldberg. Electron trap annealing in neutron transmutation doped silicon // *Appl. Phys. Lett.*, v.31, p.578-580 (1977).
109. Б. Балига, А. Эвуэйр. Уровни дефектов, определяющие свойства ТЛ-кремния после отжига. Под ред. Дж. Миза. // "Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников", с.185-207, М.: Мир, 264с. (1982). Пер. с англ. под ред. В.Н. Мордковича.
110. Y. Tokuda, A. Usami. Studies of annealing of neutron-produced defects in silicon by transconductance measurements of junction field-effect transistors // *J. Appl. Phys.*, v.49, p.181-187 (1978).
111. J.W. Farmer, J.M. Meese. Deep level transient spectroscopy of neutron irradiated semiconductors // *J. Nuclear Materials*, v.108-109, p.700-708 (1982).
112. Л.С. Берман, В.М. Волле, В.Б. Воронков, И.М. Греськов, А.М. Иванов, А.Д. Ременюк, В.А. Харченко. Исследование глубоких центров в нейтронно-легированном кремнии и р-п переходах на его основе // Вопросы радиотехники, Сер. "Технология производства и оборудование", №.1, с.71-75 (1981).
113. И.М. Греськов, С.П. Соловьев, В.А. Харченко. Влияние облучения реакторными нейтронами и термообработки на микродефекты в бездислокационном кремнии // Неорганические материалы, т.16, в.7, с.1141-1145 (1980).
114. И.Н. Воронов, П.М. Гринштейн, Р.И. Гучетль. Влияние отжига на электрофизические и структурные свойства бездислокационных кристаллов кремния, облученных нейтронами // Неорганические материалы, т.16, в.11, с.1896-1900 (1980).
115. И.М. Греськов, Н.Б. Гусева, И.П. Никитина. Изменение микроструктуры бездислокационных кристаллов кремния при ядерном легировании // Вопросы атомной науки и техники, №.4(23), с.17-21 (1982).
116. И.М. Греськов, С.П. Соловьев. Влияние ростовых дефектов на электрофизические и структурные свойства радиационно-легированного кремния // ФТП, т.12, в.10, с.1879-1882 (1978).
117. М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников // М.: Металлургия, 160с. (1985).
118. C.T. Sah, L. Forbes, L.L. Rosier, A.F. Tasch, Jr. Thermal and optical emission and capture rates and cross sections of electrons and holes at imperfection centers in semiconductors from photo and dark junction current and capacitance experiments // *Sol. St. Electron.*, v.13, p.759-788 (1970).

119. D.V. Lang. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors // *J. Appl. Phys.*, v.45, No.7, p.3023-3032 (1974).
120. Л.С. Берман, А.А. Лебедев. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках // Л.: Наука, 176с. (1981).
121. L.D. Yau, C.T. Sah. Quenched-in centers in silicon p-n junctions // *Sol. St. Electron.*, v.17, p.193-201 (1974).
122. C.T. Sah, C.T. Wang. Experiments on the origin of process-induced recombination centers in silicon // *J. Appl. Phys.*, v.46, No.4, p.1767-1776 (1975).
123. D.V. Lang, H.G. Grimmeiss, E. Meijer, M.H. Jaros. Complex nature of gold-related deep levels in silicon // *Phys. Rev.*, v.B22, No.7, p.3917-3931 (1980).
124. W. Jantsch, K. Wünstel, O. Kumagai, P. Vogl. Deep levels in semiconductors: A quantitative criterion // *Phys. Rev.*, v.B25, p.5515-5518 (1982).
125. Е.И. Иванов, Л.Б. Лопатина, В.Л. Суханов, В.В. Тучкевич, Н.М. Шмидт. О влиянии неравновесных решеточных дефектов на вольтамперную характеристику кремниевых p-n переходов // ФТП, т.16, в.2, с.207-211 (1982).
126. M. Tanenbaum, A.D. Mills. Preparation of Uniform Resistivity n-Type Silicon by Nuclear Transmutation // *J. Electrochem. Soc.*, v.108, No.2, p.171-176 (1961).
127. В.А. Харченко, Б.В. Смирнов, С.П. Соловьев, Г.А. Фетисова, И.Н. Воронов, В.Э. Банэ. Влияние термообработки на электрофизические свойства радиационно-легированного кремния // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы, т.7, в.12, с.2142-2145 (1971).
128. H.M. Janus, O. Malmros. Application of Thermal Neutron Irradiation for Large Scale Production of Homogeneous Phosphorus Doping of Float-zone Silicon // *IEEE Trans.*, v.ED-23, No.8, p.797-802 (1976).
129. И.Н. Воронов, И.М. Греськов, П.М. Гринштейн, Р.И. Гучетль, М.А. Мороховец, Н.А. Соболев, А.А. Стук, В.А. Харченко, В.Е. Челноков, Е.И. Шек. Влияние среды отжига на свойства радиационно-легированного кремния (РЛК) // Письма в ЖТФ, т.10, в.11, с.645-649 (1984).
130. Основные технологии кремниевых интегральных схем. Окисление. Диффузия. Эпитаксия. Под. ред. Р.Бургера и Р. Донована. // М.: Мир, 451с. Пер. с англ. под ред. В.Н. Мордковича и Ф.П. Пресса (1969).
131. М.Г. Мильвидский. Полупроводниковые материалы в современной электронике // М.: Наука, 144с. (1986).

132. C.T. Sah, R.N. Noyce, W. Shockley. Carrier Generation and Recombination in p-n Junction and p-n Junction Characteristics // Proc. IEEE, v.45. No.9, p.1228-1237 (1957).
133. Ю.В. Выжигин, Я. Земан, В.А. Костылев, Н.А. Соболев, В. Шмид. Уровни дефектов термообработки в кремнии под гидростатическим давлением // ФТП, т.23, в.4, с.719-722 (1989).
134. N.A. Sobolev, Yu.V. Vyzhigin, V.V. Eliseev, V.A. Kostylev, V.M. Likunova, E.I. Sheck. Effect of Heat Treatment on Defect Formation in Silicon // Sol. St. Phenomena, v.6-7, p.181-186 (1989).
135. V. Smid, J. Kristofic, J. Zeman, J.J. Mares, Yu.V. Vyzhigin, V.A. Kostylev, N.A. Sobolev, V.V. Eliseev, V.M. Likunova. Influence of Hydrostatic Pressure on Deep Levels in Silicon Induced by Annealing // Materials Science Forum, v.38-41, p.231-236 (1989).
136. Ю.В. Выжигин, Н.А. Соболев, Б.Н. Грессеров, Е.И. Шек. Влияние атмосферы термообработки на образование центров с глубокими уровнями // ФТП, т.25, в.8, с.1324-1331 (1991).
137. G. Ferenczi, J. Boda, T. Pavelka. Isothermal frequency scan DLTS // Phys. St. Sol., v.A94, No.2, p.K119-K124 (1986).
138. J.A. Van Vechten. Divacancy binding enthalpy and contribution of divacancies to self-diffusion in Si // Phys. Rev., v.B33, No.4, p.2674-2689 (1986).
139. A. Seeger, H. Föll, W. Frank. // In "Radiation defects in semiconductors", Inst. Phys. Conf. Ser., No.31, p.12-43 (1977). Eds. dy N.B. Nrl and J. W. Corbett (IOP, Bristol).
140. S.M. Hu. Point defect generation and enhanced diffusion in silicon due to tantalum silicide overlays // Appl. Phys. Lett., v.51, No.5, p.308-310 (1987).
141. Е.В. Астрова, В.Б. Воронков, В.А. Козлов, А.А. Лебедев, В. Экке. Емкостная спектроскопия дефектов термообработки в кремнии // Препринт Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, Академия наук СССР, Ленинград, No.1161, 26с. (1987).
142. D.H. Paxman, K.R. Whight. Observation of lifetime controlling recombination centres in silicon power devices // Sol. St. Electron., v.23, No.2, p.129-132 (1980).
143. A. Senes. NTD silicon behavior during diffusion heat treatment and high power device optimization // Proc. 3rd Int. Conf. on Neutron Transmutation Doping of Silicon, p.339-353 (1980).
144. L.C. Kimerling, J.L. Benton, J.J. Rubin. Transition metal impurities in silicon // Inst. Phys. Conf. Ser., No.59, p.217-222 (1981).

145. D.E. Crees, P.D. Taylor. Process induced recombination centers in neutron transmutation doped silicon and their influence on high voltage direct-current thyristors // Proc. 4th Int. Conf. on Neutron Transmutation Doping of Semiconductor Materials, p.181-191 (1982).
146. G.A. Samara, C.E. Barnes. Lattice relaxation accompanying carrier capture and emission by deep electronic levels in semiconductors // Phys. Rev. Lett., v. 57, No.16, p.2069 -2072 (1986).
147. G.A. Samara, C.E. Barnes. Pressure dependence of impurity levels in semiconductors: the deep gold acceptor level and shallow donor and acceptor levels in silicon // Phys. Rev., v.B35, p.7575-7584 (1987).
148. L.D. Yau, C.T. Sah. Measurement of trapped-minority-carrier thermal emission rates from Au, Ag, and Co traps in silicon // Appl. Phys. Lett., v.21, No.4, p.157-158 (1972).
149. П.В. Акимов, И.В. Грехов, Ю.Н. Сережкин. Температурная зависимость напряжения лавинного пробоя диодов, изготовленных из кремния с высоким содержанием растворенного кислорода // ФТП, т.9, в.4, с.764-767 (1975).
150. В.П. Коршунов, И.Г. Марченко. Влияние электронного облучения при различных температурах на напряжение лавинного пробоя кремниевых р-п-структур // ФТП, т.16, в.4, с.751-753 (1982).
151. В.П. Коршунов, И.Г. Марченко. Особенности изменения температурной зависимости дифференциального сопротивления в области лавинного пробоя облученных Si р-п переходов // ФТП, т.17, в.12, с.2201-2203 (1983).
152. Е.В. Астрова, В.М. Волле, В.Б. Воронков, В.А. Козлов, А.А. Лебедев. Влияние глубоких уровней на пробивное напряжение диодов // ФТП, т.20, в.11, с.2122-2125 (1986).
153. Ю.В. Выжигин, Б.Н. Грессеров, Н.А. Соболев. Исследование влияния глубоких уровней на микроплазменный пробой р-п переходов // ФТП, т.22, в.3, с.536-538 (1988).
154. Б.С. Кондратьев, Н.А. Соболев, В.Е. Челноков. Температурная зависимость напряжения пробоя микроплазм в высоковольтных р-п-структурах // В кн."Силовые полупроводниковые приборы", Таллин, с.15-18 (1986).
155. В.Е. Челноков, Ю.А. Евсеев. Физические основы работы силовых полупроводниковых приборов // М.: Энергия, 280с. (1973).
156. Н.Т. Баграев, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, И.С. Половцев, В.Л. Суханов. Генерация и отжиг дефектов при совмещенном геттерировании в кремнии п-типа.

- II. Точечные дефекты, индуцированные геттерирующими микродефектами // ФТП, т.21, в.9, с.1563-1573 (1990).
157. Ю.В. Выжигин, Н.А. Соболев, Б.Н. Грессеров, Е.И. Шек. Влияние неравновесных собственных точечных дефектов на образование электрически активных центров в кремниевых p-n структурах при термообработке // ФТП, т.26, в.11, с.1938-1944 (1992).
158. B. Lax, S.T. Neustadter. Transient response of a p-n junction // J. Appl. Phys., v.25, No.9, p.1148-1154 (1954).
159. В.М. Волле, И.В. Грехов, Л.А. Делимова, М.Е. Левинштейн. Ток обратносмещенного кремниевого p-n перехода при высоких напряжениях смещения // ФТП, т.9, в.4, с.650-656 (1975).
160. W. Shockley. Electrons and Holes in Semiconductors // D.Van Nostrand, Princeton, New Jersy, (1950).
161. Л. Бишофф. Применение нейтронно-легированного кремния в полупроводниковых детекторах // ФТП, т.19, в.12, с.2118-2121 (1985).
162. Н.А. Соболев, А.А. Стук, В.А. Харченко, Е.И. Шек, С.В. Миненко. Анализ влияния среды отжига на электрофизические параметры радиационно-легированного кремния // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы, т.26, в.8, с.1576-1578 (1990).
163. Н.А. Соболев, А.А. Стук. Современное состояние технологии получения нейтронно-легированного кремния для силовой полупроводниковой электроники // Тезисы докл. отраслевого научно-технического семинара "Новые силовые полупроводниковые приборы. Проблемы обеспечения качества". Саранск, с.43-44 (1990).
164. П.М. Гринштейн, Р.И. Гучетль, С.И. Дудавский. Анализ требований к однородности исходного кремния для радиационного легирования // Цв. Металлы, в.8, с.72-74 (1984).
165. Кремний монокристаллический в слитках, однороднолегированный фосфором для силовой полупроводниковой техники // ТУ 49-4-443-83 с изменениями 1, 2, 3.
166. Б.И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках // Л.: Наука, 384с. (1972).
167. Н.Б. Гусева, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. Влияние условий термообработки на образование дефектов в кремнии // Письма в ЖТФ, т.8, в.23, с.1430-1434 (1982).

168. Н.Б. Гусева, И.П. Никитина, А.А. Ситникова, Сорокин Л.М., И.Л. Шульпина. Изучение изменения структурного совершенства бестигельного кремния в результате высокотемпературной обработки // ФТТ, т.21, с.1376-1380 (1979).
169. В.В. Воронков, Б.Н. Савельев, Г.И. Воронкова, В.В. Добровенский, М.М. Гулямов, А.С. Филлер. Природа аномального травления кремния, содержащего водород // Известия АН СССР, сер. Неорганические материалы, т.10, в.5, с.801-804 (1975).
170. H. Shiraki. Stacking fault generation suppression and grown-in defect elimination in dislocation free silicon wafers by HCl oxidation // Jap. J. Appl. Phys., v.15, No.1, p.1-10 (1976).
171. Э.Г. Ажажа, Б.А. Кондрацкий, И.П. Очкасова, В.П. Соломахин. Термическое окисление в присутствии паров четыреххлористого углерода // Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы, в.4(106), с.85-94 (1976).
172. А.А. Лебедев, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. Исследование процесса высокотемпературного окисления кремниевых структур в присутствии паров четыреххлористого углерода // Электротехн. пром-сть. Сер. Преобразоват. техника, в.6(113), с.2-4 (1979).
173. N.A. Sobolev, V.E. Chelnokov. Effect of Heat Treatment in Chlorine-Containing Atmosphere on Defect Formation in Silicon // Proc. 2nd Intern. Autumn School "Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology", GADEST, p.179-184 (1987). Ed. H. Richter, Frankfurt.
174. А.С. Кюрегян, Н.А. Соболев, Ю.Г. Сорокин, Е.И. Шек. Влияние условий термообработки структур с р-п переходами на образование низковольтных микроплазм // Тезисы докл. Всес. н.-т. конф. "Создание комплексов электротехнического оборудования высоковольтной, преобразовательной и сильноточной техники", Москва, ВДНХ СССР, 25-27 нояб., с.92-93 (1986).
175. K. Graff, H. Pieper. The properties of iron in silicon // J. Electrochem. Soc., v.128, No.3, p.669-674 (1981).
176. G.V. Lucovsky. On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors // Sol. St. Commun., v.3, No.10, p.299-302 (1965).
177. В.И. Золотарев, П.Е. Кандыба, Г.А. Пережогин. Поведение натрия, меди и золота в процессе термической обработки кремниевых структур в хлорсодержащей атмосфере // Электронная техника. Сер. 3., в.1(61), с.68-72 (1976).
178. Н.А. Соболев, Е.И. Шек. Способ изготовления р-п-р-п-структур // Авторское свидет. СССР, №.686556 от 10.10.1978. Б.И. №.22 (1984).

179. К.Д. Боронин, В.В. Елисеев, Н.Н. Крюкова, В.С. Панкратов, Н.А. Соболев, В.Е. Челноков, Е.И. Шек. Способ изготовления тиристоров // Авторское свидет. СССР, №.1082229, от 10.06.1982. Б.И. №.16 (2007).
180. И.В. Грехов, Ю.Н. Сережкин. Лавинный пробой р-п-перехода в полупроводниках // Л.: Энергия, 152с. (1980).
181. А.С. Зубрилов, В.Б. Шуман. Лавинный пробой при больших плотностях тока // ЖТФ, т.57, в.9, с.1843-1845 (1987).
182. А.Ф. Вильянов, Ю.В. Выжигин, Б.Н. Грессеров, В.В. Елисеев, В.М. Ликунова, С.А. Максутова, Н.А. Соболев. Высоковольтные лавинные диодные структуры большой площади // ЖТФ, т.59, в.10, с.154-156 (1989).
183. Ю.В. Выжигин, Б.Н. Грессеров, Н.А. Соболев, Е.И. Шек. Глубокие уровни, связанные с пересыщением кремния собственными точечными дефектами в процессе его термообработки // Электронная техника. Сер. 6, в.6(260), с.12-15 (1991).
184. П.Г. Дерменжи, В.А. Кузьмин, Н.Н. Крюкова, В.И. Мамонов, В.Я. Павлик. Расчет силовых полупроводниковых приборов // М.: Энергия, 185с. (1980).
185. А.Е. Отблеск, В.Е. Челноков. Физические проблемы в силовой полупроводниковой электронике // Л.: Наука, 238с. (1984).
186. Б.Н. Грессеров, Т.Т. Мнацаканов. О влиянии эффекта полного увлечения неосновных носителей заряда основными на свойства многослойных полупроводниковых структур // ЖТФ, т.56, в.9, с.1827-829 (1986).
187. R.A. Kokosa, R.Z. Davies. Avalanche breakdown of diffused silicon p-n junctions // IEEE Trans. Electr. Dev., v.13, No.12, p.874-888 (1966).
188. Ю.А. Евсеев, В.Ф. Лопуленко, В.В. Соболь. Исследование электрических параметров диффузионных высоковольтных кремниевых p^+ -n-p-n⁺ структур большой площади // Электротехн. пром-сть, Сер. Преобразоват. техника, в.6(65), с.4-6 (1975).
189. Н.Т. Баграев, Л.С. Власенко, В.М. Волле, В.Б. Воронков, И.В. Грехов, В.А. Козлов. Супервысоковольтные р-п переходы на основе нейтроннолегированного кремния, содержащего редкоземельные элементы // Письма в ЖТФ, т.10, в.14, с.880-882 (1984).
190. T. Kamei, T. Ogawa, K. Worita, K. Wajima. Ultrahigh voltage thyristors // Hitachi Hyoron, v.52, No.3, p.253-256 (1970).
191. H. Oheashi, T. Ogura, T. Yamaguchi. Directly light triggered 8-1.2kV thyristor // IEDM, Tech. Dig., p.210-213 (1983).

192. Н.А. Соболев, В.Е. Челноков, Е.И. Шек. Силовые полупроводниковые приборы на сверхвысокие напряжения // Сборник докладов на VI междунар. конф. по проблемам силовой преобразовательной техники и автоматизированного электропривода, г. Пояна-Брашов, CPP, 14-17сентября, с.51-59 (1982).
193. В.А. Костылев, Н.А. Соболев, В.Е. Челноков, Е.И. Шек. Исследование электрофизических параметров сверхвысоковольтных тиристорных структур в процессе их изготовления // Всес. н.-т. конф. "Перспективы развития технологического оборудования, новых материалов и технологических процессов для повышения эффективности производства полупроводниковых приборов силовой электроники", г. Белая Церковь Киевской обл., с.67 (1985).
194. В.А. Костылев, Ю.А. Николаев, Н.А. Соболев, Л.М. Федоров, Е.И. Шек. Обратные токи в сверхвысоковольтных кремниевых р-п структурах // Электротехника, в.4, с.58-61 (1989).
195. П.С. Агаларзаде, А.И. Петрин, С.О. Изидинов. Основы конструирования и технологии обработки поверхности р-п перехода // М.: Сов. радио, 223с. (1978).
196. В.А. Кузьмин, Т.Т. Мнацаканов. Вольтамперные характеристики мощных полупроводниковых приборов в области больших плотностей тока // Электротехника, в.3, с.39-44 (1984).
197. В.И. Корольков, Р.С. Осипова, С.И. Пономарев. Исследование обратных ветвей ВАХ высоковольтных р-п структур на основе GaAs // ФТП, т.18, с.2029-2035 (1984).
198. А.А. Лебедев, Л.Б. Лопатина, В.Л. Суханов. Кремниевые фотодиоды с малыми темновыми токами // Письма в ЖТФ, т.3, в.2, с.81-83 (1977).
199. К.Д. Боронин, В.В. Елисеев, В.С. Панкратов, Н.А. Соболев, В.Е. Челноков, Е.И. Шек. Применение хлорсодержащей атмосферы в технологии изготовления силовых приборов // Технология быстродействующих силовых приборов. Таллин: Валгус, с.24-29 (1984).
200. В.В. Елисеев, В.М. Ликунова, В.С. Панкратов, Н.А. Соболев, В.Е. Челноков, Е.И. Шек. Эффективность применения термообработки в хлорсодержащей атмосфере в серийной технологии СПП // Тезисы докл. отраслевого научно-техн. семинара "Новые силовые полупроводниковые приборы. Проблемы обеспечения качества", Саранск, с.39-40 (1990).
201. H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann. 1.54- μ m luminescence of erbium-implanted III-V semiconductors and silicon // Appl. Phys. Lett., v.43, p.943-945 (1983).

202. J. Michel, J.L. Benton, R.F. Ferrante, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, Y.H. Xie, J.M. Poate, L.C. Kimerling. Impurity enhancement of the 1.54- μ m Er³⁺ luminescence in silicon // *J. Appl. Phys.*, v.70, No.5, p.2672-2678 (1991).
203. N.A. Sobolev. Point and extended defect engineering as a key to advancing technology of light-emitting diodes based on single crystal Si and SiGe layers // *Physica B*, v.401-402, p.10-15 (2007).
204. H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haudl, J. Schneider. 1.54- μ m electroluminescence of erbium-doped silicon grown by molecular beam epitaxial // *Appl. Phys. Lett.*, v.46, No.4, 381-383 (1985).
205. F.Y. Ren, J. Michel, Q. Sun-Paduano, B. Zheng, H. Kitagawa, D.C. Jacobson, J.M. Poate, L.C. Kimerling. IC compatible processing of Si:Er for optoelectronics // *MRS Symp. Proc.*, v.301, p.87-95 (1993).
206. G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Carnera. Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si // *Appl. Phys. Lett.*, v.64, No.17, p.2235-2237 (1994).
207. B. Zheng, J. Michel, F.Y.G. Ren, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, J. M. Poate. Room-temperature sharp line electroluminescence at λ = 1.54 μ m from an erbium-doped, silicon light-emitting diode // *Appl. Phys. Lett.*, v.64, No.21, p.2842-2844 (1994).
208. H.A. Соболев. Светоизлучающие структуры Si:Er: Технология и физические свойства (обзор) // *ФТП*, т.29, в.7, с.1153-1177 (1995).
209. N.A. Sobolev. Silicon Doping by Erbium to Create Light-Emitting Structures // *Microelectronics Journal*, v.26, No.7, p.725-735 (1995).
210. A. Polman. Erbium implanted thin film photonic materials // *J. Appl. Phys.*, v.82, No.1, p.1-39 (1997).
211. J. Michel, L.V. Assali, M.T. Morse, L.C. Kimerling. Erbium in Silicon // *Semiconductors and Semimetals*, v.49, p.111-156 (1997).
212. S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. Light emission from Er-doped Si: materials, properties, mechanisms and device performance // *MRS Bulletin*, v.23, p.25-32 (1998).
213. A.J. Kenyon. Erbium in silicon // *Semicond Sci. Techn.*, v.20, p.R65-R84 (2005).
214. Y.H. Xie, E.A. Fitzgerald, Y.J. Mii. Evaluation of erbium-doped silicon for optoelectronic applications // *J. Appl. Phys.*, v.70, No. 6, p.3223-3228 (1991).
215. F. Priolo, S. Coffa, G. Franzo, C Spinella, A. Carnera, B. Bellany. Electrical and optical characterization of Er-implanted Si: The role of impurities and defects // *J. Appl. Phys.*, v.74, No.8, p 4936-4942 (1993).

216. Н.А. Соболев, М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, М.И. Маковийчук, Е.О. Паршин, Е.И. Шек. Влияние условий отжига на интенсивность фотолюминесценции в Si:Er // ФТП, v.28, p.1995-1997 (1994).
217. J.L. Benton, D.J. Eaglesham, M. Almonte, P.H. Citrin, M.A. Marcus, D.L. Adler, D.C. Jacobson, J.M. Poate. Correlation of electrical, structural and optical properties of erbium in silicon // MRS Symp. Proc., v.301, p.119-126 (1993).
218. P.N. Favennec, H.L. Haridon, D. Moutonnet, M. Salvi, M. Gauneau. Optical activation of Er^{3+} implanted in silicon by oxygen impurities // Jap. J. Appl. Phys., v.29, p.L524-L528 (1990).
219. D. Moutonnet, H.L. Haridon, P.N. Favennec, M. Salvi, M. Gauneau, F. Arnaud d'Avitaya, J. Chroboczek. 1.54- μm PL of Erbium-implanted Silicon // Mater. Sci. Eng., v.B4, p.75-77 (1989).
220. D.J. Eaglesham, J. Michel, E.A. Fitzgerald, D.C. Jacobson, J.M. Poate, J.L. Benton, A. Polman, Y.H. Xie, L.C. Kimerling. Microstructure of erbium-implanted Si // Appl. Phys. Lett., v.58, No.24, p.2797-2799 (1991).
221. A. Polman, J.S. Custer, E. Snoeks, G.N. van den Hoven. Incorporation of high concentrations of erbium in crystal silicon // Appl. Phys. Lett., v.62, p.507-510 (1993).
222. S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellany, A. Carnera, C. Spinella. Er luminescence in Si: a critical balance between optical activity and pumping efficiency // MRS Symp. Proc., v.301, p.125-131 (1993).
223. S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellany, A. Carnera, C. Spinella. Optical activation and excitation mechanisms of Er implanted in Si // Phys. Rev., v.B48, No.16, p.11782-11788 (1993).
224. S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Polman, R. Serna. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si // Phys. Rev., v.B49, No.23, p.16313-16320 (1994).
225. J.S. Custer, A. Polman, H.M. van Pinxteren. Erbium in crystal silicon: Segregation and trapping during solid phase epitaxy of amorphous silicon // J. Appl. Phys., v.75, No.6, p.2809-2817 (1994).
226. H. Efeoglu, J.H. Evans, T.E. Jackman, B. Hamilton, D.C. Houghton, J.M. Langer, A.R. Peaker, D. Perovic, I. Poole, N. Ravel, P. Hemment, C.W. Chan. Recombination processes in erbium-doped MBE silicon // Semicond. Sci. Technol., v.8, No.2, p.236-242 (1993).

227. J. Stimmer, A. Reittinger, J.F. Nutzel, G. Abstreiter, H. Holzbrecher, Ch. Buchal. Electroluminescence of erbium-oxygen-doped silicon diodes grown by molecular beam epitaxy // *Appl. Phys. Lett.*, v.68, p.3290-3292 (1996).
228. B. Andreev, V. Chalkov, O. Gusev, A. Emel`yanov, Z. Krasil`nik, V. Kuznetsov, P. Pak, V. Shabanov, V. Shengurov, V. Shmagin, N. Sobolev, M. Stepikhova, S. Svetlov. Realization of photo- and electroluminescent Si:Er structures by method of sublimation molecular beam epitaxy // *Nanotechnology*, v.13, p.97-102 (2002).
229. I.N. Vassievich, L.C. Kimerling. The mechanisms of electronic excitation of rare earth impurities in semiconductors // *Semicond. Sci. Technol.*, v.8, No.5, p.718-727 (1993).
230. E.P. Widdershoven, J.P.M. Naus. Donor formation in silicon owing to ion implantation of the rare earth metal erbium // *Mater. Sci. Eng.*, v.B4, p.71-74 (1989).
231. J.L. Benton, J. Michel, L.C. Kimerling, D.C. Jacobson, Y.H. Xie, D.J. Eaglesham, E.A. Fitzgerald, J.M. Poate. The electrical and defect properties of erbium-implanted silicon // *J. Appl. Phys.*, v.70, No.5, p.266-2671 (1991).
232. V.V. Emtsev, V.V. Emtsev Jr, D.S. Poloskin, E.I. Shek, N.A. Sobolev, J. Michel, L.C. Kimerling. Oxygen and erbium related donor centers in Czochralski grown silicon implanted with erbium // *ФТП*, т.33, в.10, с.1192-1195 (1999).
233. H. Przybylinska, W. Jantsch, Yu. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R.J. Wilson, B.J. Sealy. Optically active erbium centers in silicon // *Phys. Rev.*, v.B54, p.2532-2547 (1996).
234. E. Rimini. Ion implantation: basics to device fabrication // Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 393 p. (1995). Series Editor: Harry L. Tuller, Massachusetts Institute of Technology.
235. C. Carter, W. Maszara, D.K. Sadana, G.A. Rozgonyi, J. Liu, J. Wortman. Residual defects following rapid thermal annealing of shallow boron and boron fluoride implants into preamorphized silicon // *Appl. Phys. Lett.*, v.44, p.459-461 (1984).
236. P.F. Byrne, N.W. Cheung, D.K. Sadana. Damage induced through megavolt arsenic implantation into silicon // *Appl. Phys. Lett.*, v.41, p.537-539 (1982).
237. G.Z. Pan, K.N. Tu, A. Prussin. Size-distribution and annealing behavior of end-of-range dislocation loops in silicon-implanted silicon // *J. Appl. Phys.*, v.81, p.78-84 (1997).
238. В.И. Вдовин, А.К. Гутаковский, Ю.А. Николаев, М.Г. Мильвидский. Дефектообразование в пластинах кремния, имплантированных высокoenергетическими ионами эрбия // Известия АН, сер. Физическая, т.62, с.281-285 (2001).

239. D.L. Adler, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, M.A. Marcus, J.L. Benton, J.M. Poate, P.H. Citrin. Local structure of 1.54- μ m-luminescence Er³⁺ implanted in Si // Appl. Phys. Lett., v.61, No.18, p.2181-2183 (1992).
240. Y.S. Tang, K.C. Heasman, W.P. Gillin, B.J. Sealy. Characteristics of rare-earth element erbium implanted in silicon // Appl. Phys. Lett., v.55, No.5, p.432-434 (1989).
241. P.B. Klein, G.S. Pomrenke. Photoluminescence decay of 1.54 μ m Er³⁺ emission in Si and III-V semiconductors // Electron. Lett., v.24, p.1503-1509 (1988).
242. М.С. Бреслер, Т. Григорьевич, О.Б. Гусев, Н.А. Соболев, Е.И. Теруков, И.Н. Яссиевич, Б.П. Захарченя. Механизмы возбуждения и температурного гашения люминесценции ионов эрбия в кристаллическом и аморфном кремнии // ФТТ, т.41, с.851-855 (1999).
243. J. Palm, F. Gan, B. Zheng, J. Michel, L.C. Kimerling. Electroluminescence of erbium-doped silicon // Phys. Rev., v.B54, No.24, p.17603-17615 (1996).
244. F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Carnera. Excitation and nonradiative deexcitation processes of Er³⁺ in crystalline Si // Phys. Rev., v.B57, No.8, p.4443-4455 (1998).
245. S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo. High efficiency and fast modulation of Er doped light emitting Si diodes // Appl. Phys. Lett., v.69, No.14, p.2077-2079 (1996).
246. L. Csepregi, J.W. Mayer, T.W. Sigmon. Regrowth behavior of ion-implanted amorphous layers on 111 silicon // Appl. Phys. Lett., v.29, No.2, p.92-94 (1976).
247. R. Drosd, J. Washburn. Some observations on the amorphous to crystalline transformation in silicon // J. Appl. Phys., v.53, No.1, p.397-403 (1982).
248. Г. Матаре. Электроника дефектов в полупроводниках // М.: Мир, 464с. (1974). Пер. с англ. под ред. проф. С.А. Медведева.
249. N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, S.V. Gastev, P.E. Khakuashev, Yu.A. Nikolaev, M.A. Trishenkov. Light-emitting Si:Er:O diodes operating in the avalanche regime // MRS Symp. Proc., v.486, p.139-144 (1998).
250. R.N. Kyutt, N.A. Sobolev, Yu.A. Nikolaev, V.I. Vdovin. Defect structure of erbium-doped (111) silicon layers formed by solid phase epitaxy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v.B173, p.319-325 (2001).
251. P.B. Hirsh, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Parley, M.J. Whealan. Electron Microscopy of Thin Crystals // London, Butterworth (1965).
252. M.D. Rechtin, P.P. Pronko. An electron microscopy study of defect structures in recrystallized amorphous layers of self-ion-irradiate <111> silicon // Phil. Mag., v.A37, p.605-611 (1978).

253. Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев, В.И. Вдовин. Влияние ориентации кремниевой подложки на свойства лавинных Si : Er : O - светоизлучающих структур // ФТП, т.33, с.660-663 (1999).
254. C.W. Nieh, L.J. Chen. Cross-sectional transmission electron microscope study of residual defects in BF-implanted (001) Si // J. Appl. Phys., v.60, No.9, p.3114-3119 (1986).
255. N.A. Sobolev, A.M. Emel`yanov, K.F. Shtel`makh. Avalanche breakdown-related electroluminescence in single crystal Si:Er:O // Appl. Phys. Lett., v.71, No.14, p.1930-1932 (1997).
256. N.A. Sobolev, A.M. Emel`yanov, Yu.A. Nikolaev, K.F. Shtel`makh, Yu.A. Kudryavtsev, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, M.I. Makovijchuk, E.O. Parshin. Influence of fabrication conditions on properties of Si:Er light-emitting structures // Mater. Sci. Forum, v.258-263, p.1527-1532 (1997).
257. N.A. Sobolev, Yu.A. Nikolaev, A.M. Emel`yanov, K.F. Shtel`makh, P.E. Khakuashev, M.A. Trishenkov. Excitation cross-section and lifetime of the excited state of erbium ions in avalanching light-emitting Si:Er:O diodes // J. of Luminescence, v.80, No.1-4, p.315-319 (1999).
258. A.M. Emel`yanov, N.A. Sobolev, A.N. Yakimenko. Anomalous temperature dependence of erbium-related electroluminescence in reverse biased silicon p-n junction // Appl. Phys. Lett., v.72, No.10, p.1223-1225 (1998).
259. А.М. Емельянов, Н.А. Соболев, М.А. Тришенков, П.Е. Хакуашев. Туннельные светодиоды на основе Si:(Er,O) с малыми временами нарастания электролюминесценции ионов Er³⁺ в режиме пробоя // ФТП, т.34, в.8, с.965-969 (2000).
260. Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев. Влияние дозы имплантации ионов эрбия на характеристики (111) Si:Er:O - светодиодных структур, работающих в режиме пробоя р-п перехода // ФТП, т.34, в.9, с.1069-1072 (2000).
261. N.A. Sobolev. Defects and their influence on the luminescence of rare earth ions implanted in single crystal Si // Physica B, v.308-310, p.333-336 (2001).
262. А.М. Емельянов, Н.А. Соболев. Температурная зависимость электролюминесценции ионов эрбия в туннельных (111) Si:(Er,O) диодах // ФТП, т.38, с 361-365 (2004).
263. J. Bude, N. Sano, A. Yoshii. Hot-carrier luminescence in Si // Phys. Rev., v.B45, No.11, p.5848-5856 (1992).

264. T. Puritis, J. Kaupzs. Radiation caused by direct and indirect transitions in Silicon at avalanche and secondary breakdown // Proc. 21-st Internat. Conf. on Microelectronics, v.1, p.161-164 (1997), Nis, Yugoslavia, Sept. 14-17 (1997).
265. E. Cartier, J.C. Tsang, M.V. Fischetti, D.A. Buchanan. Light emission during direct and Fowler-Nordheim tunneling in ultra thin MOS tunnel junctions // Microelectronic Engineering, v.36, p.103-106 (1997).
266. N.A. Sobolev, O.V. Alexandrov, M.S. Bresler, O.B. Gusev, E.I. Shek, M.I. Makovijchuk, E.O. Parshin. Optical and Electrical Properties of Si:Er Light-Emitting Structures // Mater. Sci. Forum, v.196-201, p.597-602 (1995).
267. A.G. Chynoweth, K.G. McKay. Photon Emission from Avalanche Breakdown in Silicon // Phys. Rev., v.102, No.2, p.369-376 (1956).
268. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов // М.: Мир, (1984). Пер. с англ. под ред. Р.А. Суриса.
269. W.X. Ni, C.X. Du, K.B. Joelsson, G. Pozina, G.V. Hansson. 1.54- μ m light emission from Er/O and Er/F doped Si p-i-n diodes grown by molecular beam epitaxy // J. of Luminescence, v.80, No.1-4, p.309-314 (1999).
270. S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo, A. Pacelli, A. Lacita. Direct evidence of impact excitation and spatial profiling of excited Er in light emitting Si diodes // Appl. Phys. Lett., v.73, No.1, p.93-95 (1998).
271. M. Matsuoka, S. Tohno. Electroluminescence of erbium-doped silicon films as grown by ion beam epitaxy // Appl. Phys. Lett., v.71, No.1, p.96-98 (1997).
272. M.S. Bresler, O.B. Gusev, P.E. Pak, I.N. Yassievich. Efficient Auger-excitation of erbium in reversely-biased silicon structures // Appl. Phys. Lett., v.75, p.2617-2619 (1999).
273. Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев, В.И. Вдовин, А.Н. Якименко. Электролюминесценция ионов эрбия при пробое р-п перехода и свойства светоизлучающих структур Si:Er:O // Известия Академии Наук, сер. Физическая, т.64, в.2, с.348-352 (2000).
274. А.М. Прохоров. Справочник по лазерам // М.: Советское радио, т.1. часть II, гл.11-13, 504с. (1978).
275. Б.А. Андреев, Н.А. Соболев, Д.И. Курицын, М.И. Маковийчук, Ю.А. Николаев, Е.О. Паршин. Низкотемпературная фотолюминесценция кремния, легированного гольмием // ФТП, т.33, в.4, с.420-422 (1999).

276. Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Ю.А. Николаев. Лавинные светодиодные структуры на основе монокристаллического Si:Ho:O, работающие при комнатной температуре // ФТП, т.33, в.8, с.931-932 (1999).
277. N.A. Sobolev, A.M. Emel`yanov, R.N. Kyutt, Yu.A. Nikolaev. Defect engineering in Si:Ho light-emitting structure technology // Sol. St. Phenomena, v.69-70, p.371-376 (1999).
278. О.В. Александров, Ю.А. Николаев, Н.А. Соболев. Перераспределение гольмия при твердофазной эпитаксиальной кристаллизации аморфизованных слоев кремния // ФТП, т.34, в.1, с.3-7 (2000).
279. N.A. Sobolev, A.M. Emel`yanov, Yu.N. Filin, B.T. Melekh, Yu.A. Nikolaev, A.N. Yakimenko. Infrared photoluminescence from holmium ions in single-crystal silicon and holmium oxide // Semicond. Sci. Technol., v.15, No.6, p.511-513 (2000).
280. N.A. Sobolev, A.M. Emel`yanov, Yu.A. Nikolaev, B.A. Andreev, Z.F. Krasil'nik. Holmium-related luminescence in crystalline silicon // Materials Science Eng., v.B81, No.1-3, p.176-178 (2001).
281. W. Jantsch, S. Lanzerstorfer, L. Palmetshofer, M. Stepikhova, H. Preier. Different Er centres in Si and their use for electroluminescent devices // J. of Luminescence, v.80, No.1-4, p.9-17 (1999).
282. Д.И. Крыжков, Н.А. Соболев, Б.А. Андреев, Д.В. Денисов, З.Ф. Красильник, Е.И. Шек. Светоизлучающие структуры Si:Er, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии: фотолюминесцентная спектроскопия высокого разрешения // ФТП, т.39, в.12, с.1448-1451 (2005).
283. J. Michel, F.Y.G. Ren, B. Zheng, D.C. Jacobson, J.M. Poate, L.C. Kimerling. The Physics and Application of Si:Er for Light Emitting Diodes // Materials Science Forum, v.143-147, p.707-712 (1994).
284. G. Davies. The optical properties of luminescence centres in silicon // Phys. Report., v.176, p.83-98 (1989).
285. Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. Рекомбинационное излучение на дислокациях в кремнии // Письма в ЖЭТФ, т.23, в.11, с.651-653 (1976).
286. V.V. Kveder, E.A. Steinman, S.A. Shevchenko, H.G. Grimmeiss. Dislocation-related electroluminescence at room temperature in plastically deformed silicon // Phys. Rev., v.B51, No.16, p.10520-10526 (1995).
287. E.O. Sveinbjornsson, J. Weber. Room-temperature electroluminescence from dislocation-rich silicon // Appl. Phys. Lett., v.69, p.2686-2689 (1996).

288. V. Kveder, M. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Seibt, W. Schröter. Room-temperature silicon light-emitting diodes based on dislocation luminescence // *Appl. Phys. Lett.*, v.84, No.12, p.2106-2108 (2004).
289. R. Sauer, J. Weber, J. Stoltz, E.R. Weber, K.H. Kfisters, H. Alexander. Dislocation-related photoluminescence in silicon // *Appl. Phys.*, v.A36, No.1, p.1-13 (1985).
290. S. Pizzini, M. Guzzi, E. Grilli, G. Borionetti. The photoluminescence emission in the 0.7-0.9 eV range from oxygen precipitates, thermal donors and dislocations in silicon // *J. Physics: Condens. Matter*, v.12, p.10131-10143 (2000).
291. M. Acciarri, S. Binetti, O.V. Feklisova, E.A. Steinman, E.B. Yakimov. Electrical and optical properties of dislocations generated under pure conditions // *Sol. St. Phenomena*, v.95-96, p.453-458 (2004).
292. N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, E.I. Shek, O.V. Feklisova, E.B. Yakimov, T.V. Kotereva. Influence of the deformation on the luminescence properties of Si light-emitting diodes // *Phys. Stat. Sol.*, v.C2, No.6, p.1842-1846 (2005).
293. V.V. Kveder, E.A. Steinman, H.G. Grimmeiss. Photoluminescence studies of relaxation processes in strained $Si_{1-x}Ge_x/Si$ epilayers // *J. Appl. Phys.*, v.78, p.446-450 (1995).
294. S. Fukatsu, Y. Mera, M. Inoue, K. Maeda, H. Akiyama, H. Sakaki. Time-resolved D-band luminescence in strain-relieved SiGe/Si // *Appl. Phys. Lett.*, v.68, p.1889-1891 (1996).
295. S. Binetti, M. Donghi, S. Pizzini, A. Castaldini, A. Cavallini, F. Fraboni, N.A. Sobolev. Erbium in Silicon: Problems and Challenges // *Sol. St. Phenomena*, v.57-58, p.197-206 (1997).
296. S. Pizzini, E. Leonti, S. Binetti, M. Acciarri, A. Le Donne, B. Pichaud. Luminescence of Dislocations and Oxide Precipitates in Si // *Sol. St. Phenomena*, v.95-96, p.273-279 (2004).
297. A.A. Каплянский. // *Оптика и спектроскопия*, т.16, с.329-337 (1964).
298. N.A. Drozdov, A.A. Patrin, V.D. Tkachev. On the nature of the dislocation luminescence in silicon // *Phys. Stat. Sol.*, v.B83, p.K137-K139 (1977).
299. M. Suezawa, Y. Sasaki, Y. Nishino, K. Sumino. Radiative Recombination on Dislocations in Silicon Crystals // *Jap. J. Appl. Phys.*, v.20, p.L537-L540 (1981).
300. M. Suezawa, K. Sumino, Y. Nishina. Effect of Uniaxial Stress on the Photoluminescence from Plastically Deformed Silicon // *Jap. J. Appl. Phys.*, v.21, p.L518-L520 (1982).
301. A.E. Huges, W.A. Runciman. Uniaxial stress splitting of doubly degenerate states of tetragonal and trigonal centers in cubic crystals // *Proc. Phys. Soc.*, v.90, p.827-838 (1967).

302. R. Sauer, Ch. Kisielowski-Kemmerich, H. Alexander. Dissociation-width-dependent radiative recombination of electrons and holes at widely split dislocations in silicon // Phys. Rev. Lett., v.57, p.1472-1475 (1986).
303. M. Suezawa, K. Sumino. The nature of photoluminescence from plastically deformed silicon // Phys. Stat. Sol., v.A78, p.639-643 (1983).
304. G.P. Watson, J.L. Benton, Y.H. Hie, E.A. Fitzgerald. Influence of misfit dislocation interactions on photoluminescence spectra of SiGe on patterned Si // J. Appl. Phys., v.83, p.3773-3776 (1998).
305. V. Higgs, E.C. Lightowers, S. Tajbakhsh. Cathodoluminescence imaging and spectroscopy of dislocations in Si and $Si_{1-x}Ge_x$ alloys // Appl. Phys. Lett., v.61, p.1087-1089 (1992).
306. T. Sekiguchi, K. Sumino. Cathodoluminescence study on dislocation-related luminescence in silicon // Mater. Sci. Forum, v.196-201, p.1201-1206 (1995).
307. M. Suezawa, Y. Sasaki, K. Sumino. Dependence of Photoluminescence on Temperature in Dislocated Silicon Crystals // Phys. Stat. Sol., v.A79, p.173-181 (1983).
308. E.A. Steinman, V.V. Kveder, H.G. Grimmeiss. The mechanisms and application of dislocation related radiation for silicon based light sources // Sol. St. Phenomena, v.47-48, p.217-224 (1996).
309. V. Kveder, M. Badylevich, W. Schröter, M. Seibt, E. Steinman, A. Izotov. Silicon light-emitting diodes based on dislocation-related luminescence // Phys. Stat. Sol., v.A202, p.901-910 (2005).
310. L. Kimerling, J.R. Patel. Defect states associated with dislocations in silicon // Appl. Phys. Lett., v.34, p.73-75 (1979).
311. V.V. Kveder, Yu.A. Ossipyan, W. Schröter, G. Zoth. On the energy spectrum of dislocations in silicon // Phys. Stat. Sol., v.A72, p.701-713 (1982).
312. P. Omling, L. Samuelson, H.G. Grimmeiss. Deep level transient spectroscopy evaluation of nonexponential transients in semiconductor alloys // J. Appl. Phys., v.54, p.5117-5122 (1983).
313. D. Cavalcoli, A. Cavallini, E. Gombia. Defect states in plastically deformed n-type silicon // Phys. Rev., v.B56, p.10208-10214 (1997).
314. «Электронные свойства дислокаций в полупроводниках» // М.: Эдиториал УРСС, 320с. (2000). Под ред. акад. Ю.А. Осипьяна.
315. V. Kveder, M. Kittler. Dislocations in Silicon and D-Band Luminescence for Infrared Light Emitters // Mat. Science Forum, v.590, p.29-56 (2008).

316. S. Coffa, S. Libertino, C. Spinella. Transition from small interstitial clusters to extended {311} defects in ion-implanted Si // *Appl. Phys. Lett.*, v.76, p.321-323 (2000).
317. V. Raineri, S. Coffa, E. Szilágyi, J. Gyulai, E. Rimini. He-vacancy interactions in Si and their influence on bubble formation and evolution // *Phys. Rev.*, v.B61, p.937-945 (2000).
318. T. Gregorkiewicz, I. Tsimperidis, C.A.J. Ammerlaan, F.P. Widdershoven, N.A. Sobolev. Excitation and De-Excitation of Yb^{3+} in InP and Er^{3+} in Si: Photoluminescence and Impact Ionization Studies // *MRS Symp. Proc.*, v.422, p.207-218 (1996).
319. Р.Н. Кютт, Н.А. Соболев. Рентгенодифракционные исследования кремния, имплантированного ионами эрбия с высокими энергиями // *ФТТ*, т.39, в.5, с.853-857 (1997).
320. N.A. Sobolev, O.B. Gusev, E.I. Shek, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, A.M. Emel'yanov. Photoluminescence and structural defects in erbium-implanted silicon annealed at high temperature // *Appl. Phys. Lett.*, v.72, p.3326-3328 (1998).
321. V. Higgs, F. Chin, X. Wang, J. Mosalski, R. Beanland. Photoluminescence characterization of defects in Si and SiGe structures // *J. Physics: Condens. Matter*, v.12, p.10105-10121 (2000).
322. N.A. Sobolev, O.B. Gusev, E.I. Shek, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, A.M. Emel'yanov. Dislocation-related luminescence in Er-implanted silicon // *J. of Luminescence*, v.80, No.1-4, p.357-361 (1999).
323. О.В. Александров, Ю.А. Николаев, Н.А. Соболев, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Ю.А. Кудрявцев. Перераспределение эрбия при кристаллизации скрытых аморфных слоев кремния // *ФТП*, т.33, с.652-655 (1999).
324. R.N. Kyutt, P.V. Petrashen, L.M. Sorokin. Strain profiles in ion-doped silicon obtained from X-ray rocking curves // *Phys. Stat. Sol.*, v.A60, No.2, p.381-389 (1980).
325. P. Zaumseil, U. Winter, F. Cembali, M. Servidori, Z. Sourek. Determination of dislocation loop size and density in ion implanted and annealed silicon by simulation of triple crystal X-ray rocking curves // *Phys. Stat. Sol.*, v.A100, No.1, p.95-104 (1982).
326. В.А. Бушуев, А.П. Петраков. Рентгенодифракционные исследования зависимости профилей деформации и аморфизации приповерхностных слоев монокристаллов кремния от дозы имплантации ионов бора // *Кристаллография*, т.40, в.6, с.1043-1049 (1995).
327. О.В. Александров, Р.Н. Кютт, Т.Г. Алкснис. Деформация решетки в слоях кремния, высоколегированных фосфором // *ФТТ*, т.22, в.10, с.2892 (1980).

328. C.J. Tsai, A. Dommann, M.A. Nicolet, T. Vreeland. Self-consistent determination of the perpendicular strain profile of implanted Si by analysis of x-ray rocking curves // *J. Appl. Phys.*, v.69, No.4, p.2076-2079 (1991).
329. G. Bai, M.A. Nicolet. Defects production and annealing in self-implanted Si // *J. Appl. Phys.*, v.70, No.2, p.649-655 (1991).
330. S. Mader, A.F. Michel. Dislocation reactions in arsenic-implanted and annealed silicon // *Phys. Stat. Sol.*, v.A33, No.2, p.793-805 (1976).
331. T. Sekiguchi, K. Sumino, Z.J. Radzimski, G.A. Rozgonyi. Cathodoluminescence and EBIC study on misfit dislocations in SiGe/Si heterostructure // *Mater. Sci. Eng.*, v.B4, p.141-145 (1996).
332. V. Higgs, E.C. Lightowers, C.E. Norman, P. Keighley. Characterization of Dislocations in the Presence of Transition Metal Contamination // *Mater. Sci. Forum*, v.83-87, p.1309-1314 (1992).
333. V.I. Vdovin, T.G. Yugova, N.A. Sobolev, E.I. Shek, M.I. Makovijchuk, E.O. Parshin. Extended defects in Si wafers implanted by ions of rare-earth elements // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v.B147, p.116-121 (1999).
334. Н.А. Соболев, Е.И. Шек, А.М. Емельянов, В.И. Вдовин, Т.Г. Югова. Влияние собственных точечных дефектов на формирование структурных дефектов и оптически активных центров при отжиге кремния, имплантированного эрбием и диспразием // *ФТП*, т.33, в.6, с.656-659 (1999).
335. V.I. Vdovin, N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, O.B. Gusev, E.I. Shek, T.G. Yugova. Structural defects and photoluminescence in dislocation-rich erbium-doped silicon // *Mater. Sci. Forum*, v.258-263, p.1521-1526 (1997).
336. N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, E.I. Shek, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, Yu.A. Nikolaev, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, M.I. Makovijchuk, E.O. Parshin, S. Pizzini. Structural defects and dislocation-related photoluminescence in erbium-implanted silicon // *Mater. Sci. Eng.*, v.B91-92, p.167-169 (2002).
337. N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, E.I. Shek, V.I. Vdovin, T.G. Yugova, S. Pizzini. Correlation between defect structure and luminescence spectra in monocrystalline erbium-implanted silicon // *J. Physics: Condens. Matter*, v.14, p.13241-13246 (2002).
338. Н.А. Соболев, В.И. Вдовин, Т.Г. Югова, Е.И. Шек, А.М. Емельянов, А.К. Гутаковский. Твердофазная эпитаксиальная перекристаллизация слоев Si(100), аморфизованных имплантацией ионов Er: образование структурных дефектов и оптически активных центров // Тезисы докл. V Росс. конф. по физике полупроводников, Н.Новгород, с.363 (2001).

339. Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов. Электролюминесцентные свойства светодиодов на основе p-Si, подвергнутых деформации // ФТП, т.39, с.1271-1274 (2005).
340. Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, Е.И. Шек, М.И. Маковийчук, Е.О. Паршин. Исследование дислокационной электролюминесценции в кремнии, имплантированном эрбием // Труды XIII Межд. совещания «Радиационная физика твёрдого тела», Севастополь, Украина, с.131-135 (2003).
341. Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, В.В. Забродский, Н.В. Забродская, В.Л. Суханов, Е.И. Шек. Si:Er светодиоды с дислокационной люминесценцией при комнатной температуре с сильнолегированными бором и фосфором поликристаллическими слоями // ФТП, т.41, с.635-638 (2007).
342. А.М. Емельянов, Е.И. Шек. Влияние величины тока на электролюминесценцию дефектов, обусловленных высокотемпературным постимплантационным отжигом Si:(Er,O)-структур в хлорсодержащей атмосфере // ФТТ, т.46, в.10, с.1751-1755 (2004).
343. Н.А. Соболев, Б.Я. Бер, А.М. Емельянов, А.П. Коварский, Е.И. Шек. Дислокационная люминесценция в кремнии, обусловленная имплантацией ионов кислорода и последующим отжигом // ФТП, т.41, с.295-297 (2007).
344. Н.А. Соболев, А.М. Емельянов, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.И. Шек, Д.И. Тетельбаум. Дислокационная люминесценция, возникающая в монокристаллическом кремнии после имплантации ионов кремния и последующего отжига // ФТП, т.41, в.5, с.555-557 (2007).
345. Н.А. Соболев, Р.Н. Кютт, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Е.И. Шек, В.И. Вдовин. Дефектообразование в имплантационных Si:O и Si:Si светоизлучающих структурах с дислокационной люминесценцией // Материалы XI Межд. Симпозиума "Нанофизика и наноэлектроника", Н.Новгород, с.428-429 (2007).
346. Н.А. Соболев, А.Е. Калядин, Е.И. Шек. Дислокационная фотолюминесценция в кремнии, имплантированном ионами кремния // Труды XVIII Межд. совещания «Радиационная физика твёрдого тела», Севастополь, Украина, с.11-18 (2008).
347. A.T. Blumenauf, R. Jones, S. Oberg, P.R. Briddon, T. Frauenheim. Dislocation Related Photoluminescence in Silicon // Phys. Rev. Lett., v.87, No.18, p.187404-4 (2001).

Список используемых сокращений.

ВАХ - вольтамперная характеристика;
 ВФХ - вольт-фарадная характеристика;
 ДАТ - дефект аномального травления;
 ДЛ - дислокационная люминесценция;
 ДТО - дефект термообработки;
 МЛЭ - молекулярно-лучевая эпитаксия;
 МП - микроплазма;
 НЛ - номинал легирования;
 НЛК - нейтронно-легированный кремний;
 ООЗ - область объемного заряда;
 РЗЭ - редкоземельный элемент;
 СВП - силовой высоковольтный прибор;
 СД - светодиод;
 СИС - светоизлучающая структура;
 СМА - собственный межузельный атом;
 СТД - собственный точечный дефект;
 ТФЭ - твердофазная эпитаксия;
 ФЛ - фотолюминесценция;
 ХСА - хлорсодержащая атмосфера;
 ЦГУ - центр с глубоким уровнем;
 ЧХУ - четыреххлористый углерод;
 ЭЛ - электролюминесценция;
 Cz-Si - кремний, выращенный методом Чохральского;
 DLTS - релаксационная спектроскопия глубоких уровней (deep level transient spectroscopy);
 EOR-дефекты - дефекты, находящиеся в области проецированного пробега имплантированных ионов (end-of-range);
 FZ-Si - кремний, выращенный методом бестигельной зонной плавки (БЗП);
 RBS - обратное резерфордовское рассеяние (Rutherford backscattering);
 SIMS - вторичная ионная масс-спектрометрия (secondary ion mass spectrometry);
 TEM - просвечивающая электронная микроскопия (transmission electron microscopy);
 XRD - рентгеновская дифракция (X-ray diffraction).