

**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

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук**

**Санкт-Петербург
2009**

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Вывенко Олег Федорович (СПбГУ)

доктор физико-математических наук, профессор
Иванов-Омский Владимир Иванович (ФТИ им. А.Ф. Иоффе)

доктор физико-математических наук, профессор
Сидоров Валерий Георгиевич (СПбГПУ)

Ведущая организация: Санкт - Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ»

Защита состоится “__” ____2009 г. в ____ часов на заседании
диссертационного совета Д 002.205.02 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе по
адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью,
просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря
диссертационного совета

Автореферат разослан “__” _____2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Л.М. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 [1] 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 разработать 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 имплантационных $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ и $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ 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 нейтронно-легированного 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 воспроизводимого 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 вакансионного.

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 p-n 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 $(111)\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ и $(111)\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ 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, СРР, 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, NM, 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 монокристаллического 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 монокристаллов 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 «Нанопотоника» (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), Межнациональном 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 "Нанопотоника 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, VIAMS (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 Заключение. 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

Во **введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи работы, выносимые на защиту положения, научная новизна и практическая ценность работы, приведены сведения об апробации работы и публикациях автора.

Первая часть диссертации содержит результаты исследований по развитию инженерии собственных точечных дефектов в технологии силовых высоковольтных приборов. Инженерия собственных точечных дефектов - 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 публикации (см. например [2-4]), в которых обобщены результаты исследований влияния СТД на процессы образования окислительных дефектов упаковки и диффузии легирующих примесей в технологии микроэлектронных 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. 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, с концентрациями легирующей примеси фосфора и примеси кислорода примерно на два порядка ниже, чем в кремнии, выращенном методом Чохральского и используемом в микроэлектронике.

В первой главе приведены результаты наших исследований по влиянию неравновесных СТД на образование структурных дефектов при термических отжигах и диффузию легирующих примесей. Первый раздел содержит обзор литературы по микродефектам, образование которых обусловлено неравновесными СТД, образующимися при выращивании бездислокационного кремния и последующей термообработке, и диффузии легирующих примесей в кремнии. При исследовании роли СТД в технологии микроэлектронных приборов было установлено, что управлять типом и концентрацией образующихся СТД можно за счет выбора состава газовой среды, в которой проводится термообработка [4]. Термообработка в окислительной атмосфере приводит к генерации собственных межузельных атомов, термообработка в инертной атмосфере и вакууме сопровождается пересыщением кремния вакансиями, а при термообработке в хлорсодержащей атмосфере (ХСА) образуются оба типа СТД. ХСА представляет собой поток кислорода, насыщенный парами хлорсодержащих соединений. В результате окисления поверхности кремния в приповерхностной области генерируются избыточные СМА. Введение атомов хлора в атмосферу термообработки сопровождается генерацией избыточных вакансий. Таким образом, имеют место два конкурирующих процесса генерации СМА и вакансий. Аннигиляция дефектов-антиподов (вакансий и СМА) может приводить к уменьшению концентрации СТД. Изменяя условия отжига (концентрацию хлорсодержащего компонента, время, температуру и т.д.), возможно управлять концентрацией СТД. При исследовании диффузии основных легирующих примесей IIIA и VA группы таблицы Менделеева (В, Р и As) в технологии микроэлектронных приборов было установлено, что они диффундируют по смешанному вакансионно-межузельному непрямому механизму [4, 5], а относительные доли диффузии примеси посредством вакансий и СМА зависят от типа примеси и условий проведения процесса. Так примеси В и Р диффундируют преимущественно по межузельному механизму, а As - по вакансионному механизму. Это

означает, что диффузия В и Р в условиях пересыщения кремния СМА ускоряется, а As - замедляется. Поскольку эти эффекты наблюдались при диффузии в окислительной атмосфере, они получили названия диффузии, ускоренной и замедленной окислением, соответственно. 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 кремнии в условиях, характерных для технологии СВП.

В разделе 1.2 исследовалось влияние СТД на поведение микродефектов межузельного типа со свирлевым распределением при отжиге толстых (1-5 мм) пластин бездислокационного кремния. Согласно данным, полученным методом селективного химического травления, отжиг в ХСА 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 размеров 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 ХСА при 1250°C в течение 40 час. Подавление микродефектов при термообработке в ХСА связано с их распадом на точечные дефекты и геттерировании, во-первых, СМА за счет аннигиляции их с вакансиями, которые образуются около границы раздела кремний - двуокись кремния благодаря присутствию хлора в пленке окисла; во-вторых, быстродиффундирующих металлических примесей за счет образования летучих хлорсодержащих соединений металлов или электрически неактивных комплексов в слое двуокиси кремния. Термообработка на воздухе кремниевых пластин сопровождается ростом размеров микродефектов и расширением свирлевых полос, концентрация микродефектов сохраняется или незначительно увеличивается. Это связано с тем обстоятельством, что сформировавшиеся в процессе роста кристалла микродефекты при термообработке выступают в качестве стока для образующихся неравновесных СМА и проникающих из окружающей атмосферы и с поверхности пластин примесных точечных дефектов.

Пластины кремния, содержащие микродефекты межузельного типа со свирлевым распределением, также исследовались методом дифракции монохроматического гамма(γ)- излучения (длина волны $\lambda = 0.003$ нм, $\Delta\lambda/\lambda <$

10^{-6}). Из-за высокой проникающей способности γ -излучения (коэффициент поглощения в кремнии 0.202 см^{-1}) и малости углов Брэгга (например, $16'$ для рефлекса (111) в кремнии) образцы исследовались в геометрии на прохождение путем ω -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. На рис. 1 приведены результаты измерений на кристалле до и после термообработки в ХСА.

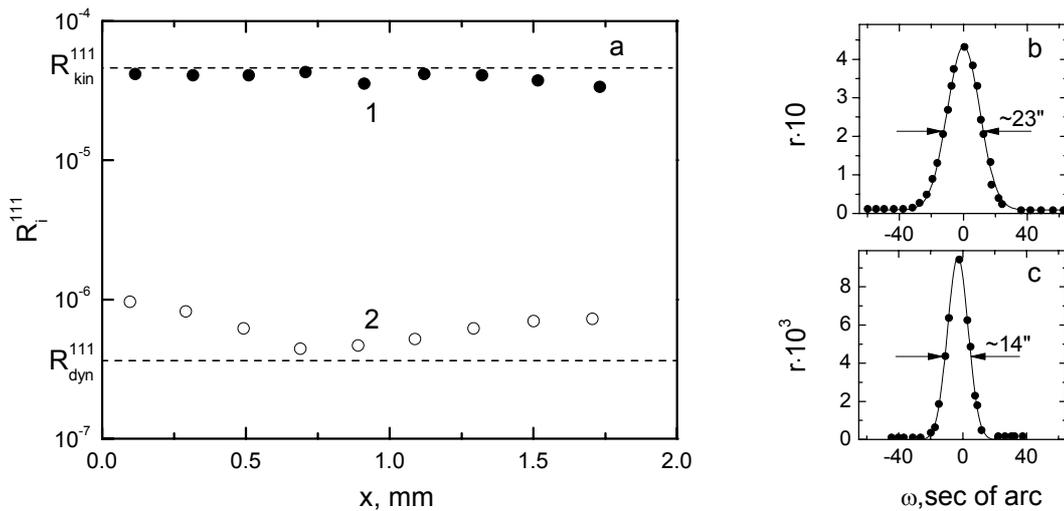


Рис. 1. Распределение интегрального коэффициента отражения по толщине слитка (а) и кривые качания (b, c) для отражения (111) в n-Si. (a,1) и (b) - перед отжигом, (a, 2) и (c) - после отжига.

Интегральный коэффициент отражения для рефлекса (111) уменьшился почти на два порядка и стал близким по величине к своему динамическому пределу, и полуширина кривой качания также стала существенно меньше, чем в исходном образце. Это свидетельствует о снижении уровня локальных напряжений в объеме кристаллов, связанных с уменьшением концентрации микродефектов. Приведенные результаты представляют практический интерес, поскольку отжиг в ХСА позволяет улучшить структурное совершенство материала, а измерение дифракции высокоэнергетического γ -излучения открывает новые возможности для неразрушающего исследования больших монокристаллов с неоднородным распределением микродефектов.

Результаты исследования влияния СТД на поведение структурных дефектов при отжиге толстых пластин кремния, облученных тепловыми нейтронами с используемой для получения нейтронно-легированного кремния дозой $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$, приведены в разделе 1.3. С помощью методов рентгеновской топографии по Лангу с предварительным декорированием образцов золотом и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) было

установлено, что отжиг не содержащих микродефектов до облучения кристаллов при 850°C в окислительной атмосфере в условиях пересыщения СМА сопровождается появлением микродефектов межузельного типа со свирлевым распределением, тогда как отжиг в ХСА не приводит к образованию микродефектов. С помощью ТЕМ было установлено, что дефекты представляют собой дислокационные петли с вектором Бюргерса $a/2(110)$ (так называемые А-дефекты), с концентрацией $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$ и размерами 0.45-1.1 мкм.

Исследование облученных нейтронами кристаллов после отжига при 1050°C в ХСА методом дифракции γ -излучения выявило появление диффузного рассеяния в приповерхностной области (рис. 2). 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

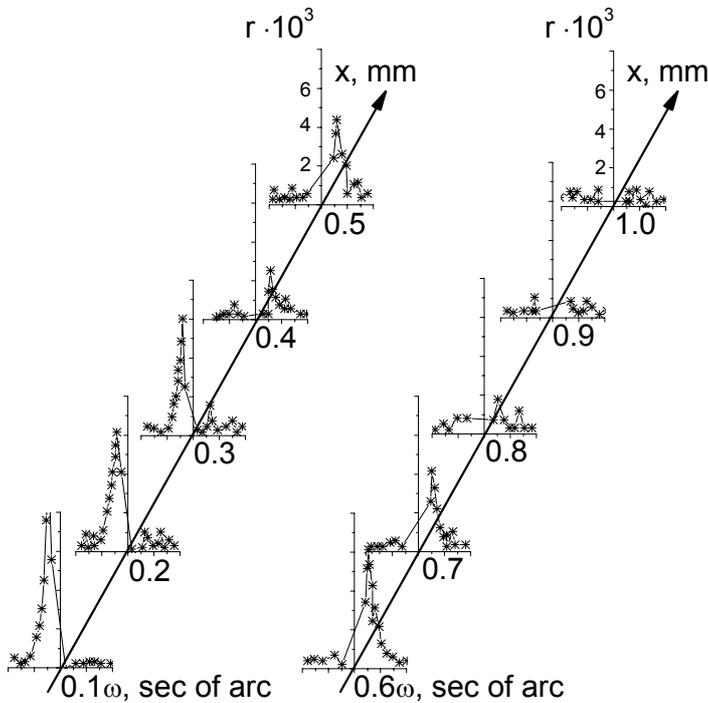


Рис. 2. Распределения вдоль оси кристалла разности коэффициента отражения интенсивности диффузного рассеяния γ -излучения и гауссиана, амплитуда и полуширина которого равны экспериментальным значениям кривой качания в каждой точке. ω - угол поворота образца при пошаговом сканировании, x - расстояние от поверхности образца.

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. Анализ результатов показал, что имеет место угловая зависимость интегральной диффузной интенсивности, типичная для асимптотической области рассеяния от дефектов кулоновского типа (так называемое Стокс-Вильсоновское

рассеяние), а в кристалле наблюдаются дефекты вакансионного (ближе к поверхности) и межузельного типа. Появление асимметричного диффузного рассеяния рентгеновского MoK_α -излучения наблюдалось в этом же

кристалле, подтвердив образование дефектов вакансионного типа в приповерхностной области кристалла после отжига в хлорсодержащей атмосфере. Таким образом, использование ХСА позволяет предотвратить пересыщение кремния СМА в процессе пострadiационного 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 вакансионных дефектов при отжиге кремния в ХСА.

Алюминий является наиболее быстро диффундирующей примесью VA группы в кремнии, и поэтому он используется как основной легирующий элемент для получения глубоких p-n переходов. Считалось, что примесь Al в кремнии диффундирует по смешанному вакансионно-межузельному непрямоу механизму, при этом доля непрямого междузельного механизма составляла более 0.85 [5]. В разделе 1.4 приводятся результаты исследований по влиянию СТД на диффузию Al в кремнии при 1250°C, типичной для изготовления силовых высоковольтных приборов. Оказалось (см. рис. 3), что

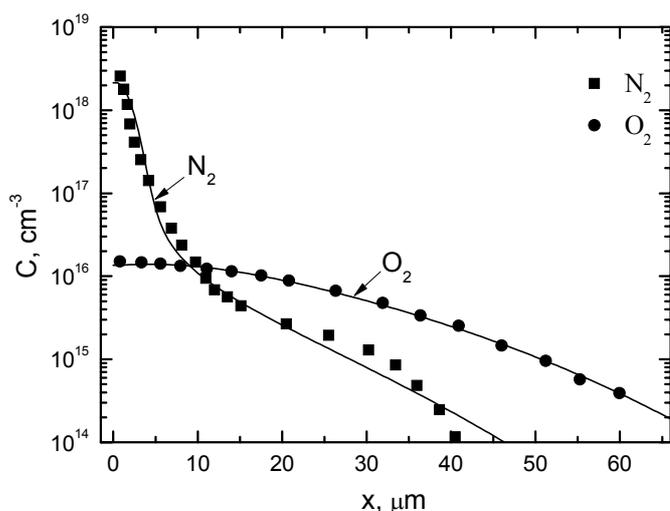


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные концентрационные профили примеси Al при диффузии в азоте и кислороде при 1250°C в течение 16 час.

диффузия Al в инертной атмосфере (в условиях пересыщения кремния вакансиями) увеличивает концентрацию электрически активных атомов Al в приповерхностной области и уменьшает скорость диффузии алюминия по сравнению с диффузией в окислительной атмосфере (в условиях пересыщения кремния СМА). Расчеты

показали, что в рамках вакансионно-межузельного непрямого механизма может быть описана диффузия Al только в окислительной среде. Установлено, что концентрационные профили примеси Al при диффузии в обеих атмосферах описываются моделью диффузии по механизму вытеснения с участием небольшой доли вакансионного механизма. Эта модель описывается следующей системой уравнений для атомов примеси в междузлиях и узлах, СМА и вакансий:

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

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_s \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) - k_1 \cdot C_s \cdot C_I + k_2 \cdot C_i \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - k_0 (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*) - k_1 \cdot C_s \cdot C_I + k_2 \cdot C_i - k_I (C_I - C_I^*) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} - k_0 (C_I \cdot C_V - C_I^* \cdot C_V^*) - k_V (C_V - C_V^*) \quad (4)$$

где C_i , C_s - концентрации междуузельных и узельных атомов Al, D_i и D_s - коэффициенты диффузии междуузельных и узельных атомов примеси Al; k_I и k_V - скорости рекомбинации избыточных СМА и вакансий на объёмных дефектах-стоках, $k_{I,V} = 4\pi R D_{I,V} N$, где R - радиус захвата, N - плотность объёмных стоков. Диффузия примеси по механизму вытеснения происходит при посредстве СМА, которые вытесняют атомы примеси из узлов, в которых они неподвижны, в междоузлия, в которых они подвижны, в соответствии с квазихимической реакцией вытеснения [5]:



Константа скорости обратной реакции 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, $k_2 = k_1 C_s^* C_I^* / C_i^*$. Модель диффузии Al по механизму вытеснения с участием небольшой доли вакансионного механизма позволяет получить достаточно хорошее согласие расчёта с экспериментальными профилями (рис. 3).

Вторая глава посвящена исследованию электрически активных центров, сформированных с участием СТД в процессе термообработки облученных нейтронами пластин кремния и структур с p-n переходами. Обзор литературы показал, что, если в микроэлектронике сложились представления о важной роли неравновесных СТД в процессах формирования электрически активных центров, определяющих параметры изготавливаемых приборов, то в силовой электронике как в нашей стране, так и за рубежом доминировала точка зрения, что в образовании электрически активных центров определяющую роль играют примеси быстродиффундирующих металлических примесей, а ролью СТД пренебрегалось. В разделе 2.2 исследовано влияние неравновесных СТД на

образование электрически активных центров в нейтронно-легированном кремнии. Для введения неравновесных СТД отжижки проводились в разных атмосферах. Было установлено, что атмосфера отжига не влияет на удельное сопротивление нейтронно-легированного кремния 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 значениями времени жизни неосновных носителей заряда и структурным совершенством обладают монокристаллы, отожженные в ХСА.

Влияние СТД на образование центров с глубокими уровнями (ЦГУ) исследовано в разделе 2.3. В § 2.3.1 выявлены ЦГУ, появление которых

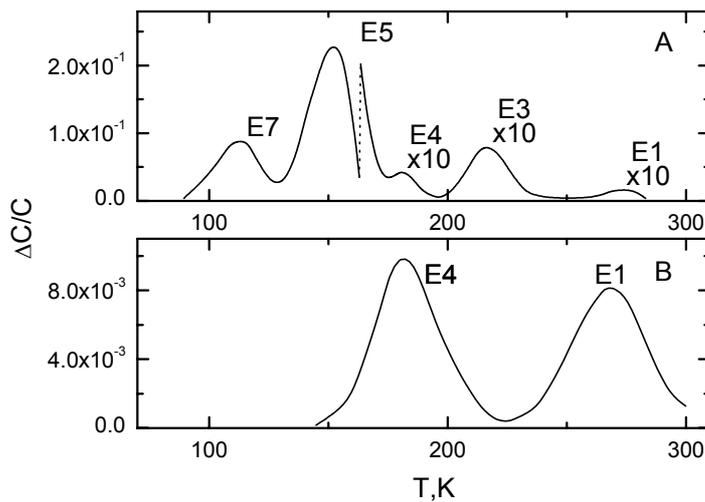


Рис. 4. DLTS - спектры образцов после диффузии Al в атмосфере аргона (A) и кислорода (B).

обусловлено образованием неравновесных СТД в кремнии n-типа проводимости в процессе высокотемпературной (выше 1000°C) термообработки. Типичные спектры ЦГУ приведены на рис. 4. Эти центры характеризуются следующими температурными зависимостями скорости

термической эмиссии электронов с них в зону проводимости:

при пересыщении кремния собственными межузельными атомами

$$e_1 = 1.6 \times 10^{-15} b T^2 \exp(-0.535/kT), \quad (5)$$

$$e_4 = 1.9 \times 10^{-17} b T^2 \exp(-0.277/kT), \quad (6)$$

при пересыщении кремния вакансиями

$$e_3 = 1.2 \times 10^{-14} b T^2 \exp(-0.455/kT), \quad (7)$$

$$e_5 = 4.0 \times 10^{-16} b T^2 \exp(-0.266/kT), \quad (8)$$

$$e_7 = 1.1 \times 10^{-15} b T^2 \exp(-0.192/kT), \quad (9)$$

где $b = 6.6 \times 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ К}^{-2}$, T - температура, k - постоянная Больцмана, e измеряется в с^{-1} , T - в К , k - в $\text{эВ} \cdot \text{К}^{-1}$.

Эти формулы получены в предположении, что сечение захвата носителя на ЦГУ (σ) не зависит от температуры. В таком случае температурная зависимость скорости эмиссии носителей заряда с ЦГУ в разрешенную зону определяется соотношением:

$$e = \sigma b T^2 \exp(-E/kT), \quad (10)$$

где E - энергия ионизации ЦГУ. Параметры центров определялись методами емкостной спектроскопии. Скорость термической эмиссии измерялась в диапазоне пяти порядков. Эти центры доминируют в спектрах термообработанных (после диффузии алюминия или отжига) образцов в окислительной и нейтральной атмосферах. Последующий отжиг образцов, содержащих вышеуказанные ЦГУ межзельного типа в инертной атмосфере, приводит к образованию доминирующих вышеуказанных центров вакансионного типа. И, наоборот, после отжига образцов с ЦГУ вакансионного типа в окислительной атмосфере доминируют центры межзельного типа. Также оказалось, что в образцах, в которых по данным диффузного рассеяния γ -излучения доминировали дефекты межзельного или вакансионного типа, доминировали соответствующие ЦГУ. Определение ЦГУ, в образовании которых определяющую роль играют STD, предоставляет новые возможности для исследования процессов пересыщения кремния STD при технологических воздействиях с помощью методов емкостной спектроскопии, которые характеризуются наибольшей чувствительностью среди других методов изучения электрически активных дефектов. В работе [6] высказывалось предположение, что образование центров E1 и E4 при термообработке связано с образованием решеточных дефектов (возможно, вакансий). Напротив, в [7] утверждалось, что их образование обусловлено быстродиффундирующими примесями, а в [8] - что они принадлежат двухзарядному донорному центру примеси серы. Чтобы проверить эти утверждения, в § 2.3.2 исследовано влияние гидростатического давления на параметры ЦГУ, чтобы отличить ЦГУ с одинаковыми температурными зависимостями скорости термической эмиссии электронов с уровня в зону проводимости. Определены коэффициенты гидростатического давления ЦГУ: $\gamma_1(291 \text{ K}) = -13.9$, $\gamma_4(190 \text{ K}) = -10.2$, $\gamma_5(168 \text{ K}) = 0.84$, $\gamma_7(105 \text{ K}) = 0.41$ мэВ/ГПа. Влияние гидростатического давления на параметры уровней E1 и E4 исследовалось при разных температурах. В отличие от данных для уровня золота [9] экспериментальные значения γ для уровня E1 почти в два раза меньше и практически не зависят от температуры (см. рис. 5), т. е. E1 не является уровнем золота. Значения коэффициентов гидростатического

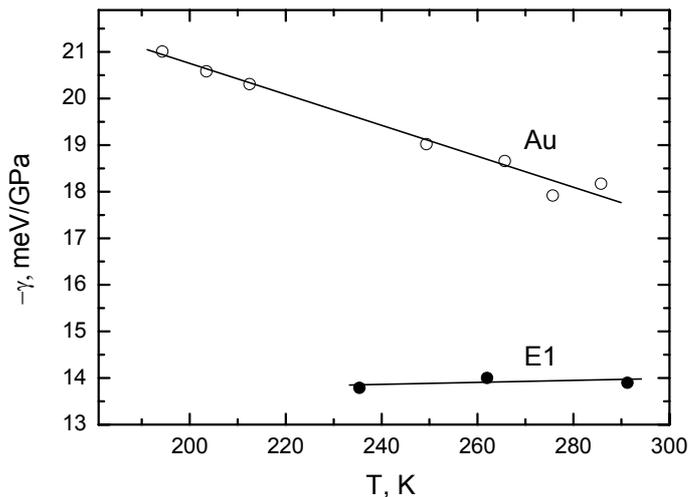


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов гидростатического давления для ЦГУ E1 и уровня Au в Si.

давления, определенные в работе [10] для примесных уровней серы, более чем в полтора раза превышали измеренные нами значения коэффициента для уровней E1 и E4, т.е. уровни E1 и E4 не являются уровнями серы. В § 2.3.3 исследовано влияние перезарядки ЦГУ в области объемного заряда канала микроплазмы на температурные зависимости напряжения пробоя и

напряжения полного включения микроплазм в структурах с p-n переходами. Разработан метод, основанный на измерении температурной зависимости времени появления первого микроплазменного импульса после приложения обратного напряжения заданной величины и позволяющий определить температурную зависимость скорости эмиссии носителей заряда с ЦГУ и соотношение сечений захвата электронов и дырок на находящиеся в канале микроплазмы ЦГУ. Метод был нами назван методом микроплазменной спектроскопии ЦГУ.

Влияние образующихся при термообработке неравновесных STD на образование электрически активных центров, контролирующих время жизни неосновных носителей заряда, обратный ток и появление микроплазм в структурах с p-n переходами исследовано в разделе 2.4. Показано, что, контролируя тип и концентрацию вводимых неравновесных STD путем изменения атмосферы, температуры и длительности термообработки, можно управлять образованием электрически активных центров. Определено, что в случае образования ЦГУ межузельного типа, обратный ток контролируется центром E1. С помощью метода микроплазменной спектроскопии ЦГУ установлено, что при неоднородном распределении центры E1, E4 и E5 приводят к появлению микроплазм.

В третьей главе представлены результаты исследований эффективности термообработки в ХСА для управления поведением дефектов в технологии нейтронно-легированного кремния и структур силовых высоковольтных приборов.

В разделе 3.1 приведены результаты исследований по применению разработанного нами совместно с сотрудниками филиала НИФХИ им. Л.Я. Карпова (г. Обнинск) процесса пострадиационного отжига в ХСА для изготовления нейтронно-легированного кремния. В условиях опытно-промышленного производства было установлено, что время жизни неосновных носителей заряда после отжига в ХСА определяется временем жизни в исходных монокристаллах, тогда как в случае традиционно используемых отжигов на воздухе или в вакууме, оно практически не зависит от исходных значений. Была показана возможность восстановления с помощью термообработки в ХСА времени жизни в кристаллах, отожженных на воздухе или в вакууме и не удовлетворяющих техническим условиям. Достигнутый в настоящее время уровень технологии, использующий отжиг в ХСА, обеспечивает производство нейтронно-легированного кремния с параметрами, необходимыми для изготовления СВП.

В разделе 3.2 исследована эффективность геттерирования дефектов при термообработке в ХСА в технологии СВП. После отжига кремниевых пластин на воздухе, традиционно использующегося в промышленной технологии, при 1250°C в течение 10-40 час. методом рентгеновской дифракционной топографии было выявлено образование структурных дефектов с размерами дифракционного изображения 10-40 мкм и плотностью $\sim 10^4 \text{ см}^{-3}$, сформированных из СМА и примесных атомов. После отжига в ХСА эти дефекты не образовывались. Установлено, что эффективность восстановления времени жизни неосновных носителей заряда (τ) в n-базе p-n-р структур, изготовленных на воздухе, при отжиге в ХСА возрастает с увеличением времени и температуры и зависит от концентрации хлорсодержащего компонента в газовой среде. При увеличении времени термообработки в ХСА τ возрастает, причем при больших временах термообработки рост τ замедляется, то есть система приходит к равновесному состоянию. Зависимости τ , нормированные на исходные значения τ_0 перед геттерированием, от концентрации хлорсодержащего компонента имеют максимумы при различных концентрациях хлорсодержащего компонента, зависящих от температуры и исходных значений времени жизни (рис. 6). Была продемонстрирована эффективность геттерирования центров, вызывающих появление низковольтных микроплазм: после отжига в ХСА местоположение первой микроплазмы в структурах с p-n переходами изменялось и напряжение ее пробоя возрастало.

В разделе 3.3 приведены результаты по разработке и применению процессов

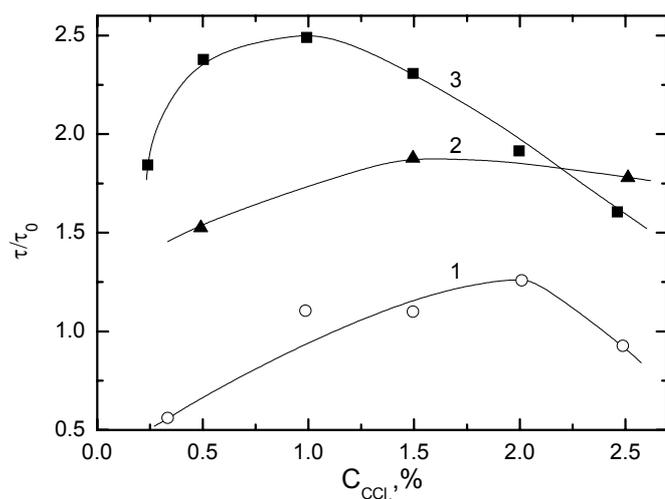


Рис. 6. Зависимость времени жизни неосновных носителей заряда от концентрации четыреххлористого углерода при термообработке в ХСА в течение 4 часов: 1 - $T = 1250^\circ\text{C}$, $\tau_0 = 60$ мкс; 2 - $T = 1000^\circ\text{C}$, $\tau_0 = 20$ мкс; 3 - $T = 1250^\circ\text{C}$, $\tau_0 = 20$ мкс

диффузии акцепторных примесей и высокотемпературного окисления в ХСА при изготовлении структур СВП. Помимо снижения концентрации центров, ответственных за пониженные значения τ , увеличение обратного тока и появление микроплазм, был разработан способ регулирования τ в n-базе тиристорных структур на последней высокотемпературной операции, разгонки фосфора, путем изменения параметров процесса окисления в ХСА (концентрации хлорсодержащего компонента, температуры и времени термообработки). Это намного упростило технологию изготовления тиристорных структур, исключив дополнительную операцию диффузии золота для снижения τ или длительного низкотемпературного отжига для восстановления τ . В условиях опытно-промышленного производства была разработана технология и изготовлены структуры лавинных диодов на напряжение пробоя 3-6 кВ и рабочий ток 1250 А. При этом для структур с площадью выпрямительного элемента 23 см^2 уже при плотности обратного тока 1 А/см^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 [11]. В лабораторных условиях были изготовлены структуры высоковольтных тиристоров на напряжения 8-10 кВ и диаметром 42 мм. В изготовленных по разработанной технологии структурах концентрация центра E1, являющегося основным генерационно-рекомбинационным центром, снижена до уровня 10^9 см^{-3} , а объемный компонент обратного тока при напряжении до 100 В определяется диффузионной составляющей (ток Шокли). Появление этого тока свидетельствует о высоком уровне технологии, и ранее он наблюдался только в низковольтных кремниевых приборах с очень узкой областью

объемного заряда. Приводятся результаты по применению разработанных технологических процессов в серийной технологии изготовления структур СВП на заводе "Электровыпрямитель" (г. Саранск).

Вторая часть диссертации содержит результаты исследований по развитию инженерии дефектов в технологии структур кремниевых светодиодов. Четвертая глава посвящена инженерии дефектов в технологии структур светодиодов с электролюминесценцией ионов Er^{3+} на длине волны ~ 1.54 мкм и начинается с обзора литературы по технологии и физическим свойствам таких структур. Из обзора следовал вывод, что из-за сильного температурного гашения интенсивности инжекционной электролюминесценции ионов Er для практического применения представляет интерес электролюминесценция в режиме туннельного пробоя p-n перехода [12]. В разделе 4.2 рассмотрено влияние ориентации кремниевой подложки на спектр образующихся структурных дефектов в светоизлучающих слоях $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$, полученных методом твердофазной эпитаксии. Показано, что (111) ориентация подложки позволяет избавиться от образования характерных для (100) подложек V-образных дислокаций, пронизывающих весь твердофазный эпитаксиальный слой и ухудшающих свойства диодных структур. Представлены результаты, впервые показавшие, что ударная ионизация в режиме лавинного пробоя может использоваться для возбуждения люминесценции ионов Er^{3+} . При увеличении температуры от 80 до 300 К интенсивность люминесценции уменьшается только в 1.7 раза. Определено, что наибольшая эффективность возбуждения интенсивности электролюминесценции ионов Er^{3+} достигается в (111) $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ светодиодах в режиме лавинного пробоя p-n перехода. Значение параметра σ , характеризующего эффективность возбуждения, при комнатной температуре равно 8.7×10^{-20} см²сек и более чем на порядок величины выше, чем для туннельного пробоя, а соответствующие значения эффективного сечения возбуждения ионов Er^{3+} $\sigma = 2.25 \times 10^{-16}$ см² и времени жизни возбужденного состояния ${}^4\text{I}_{13/2}$ $\tau = 380$ мкс выше в ~ 3.8 раза [13]. Впервые изготовлены и исследованы работающие в режиме пробоя p-n перехода туннельные (111) $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ светодиоды. В них обнаружено образование Er-содержащих центров с максимальными значениями эффективного сечения возбуждения электролюминесценции ионов эрбия и минимальными значениями времени их жизни в возбужденном состоянии, благодаря чему наблюдалось снижение в несколько раз постоянной времени нарастания интенсивности эрбиевой электролюминесценции по сравнению с ранее достигнутыми значениями при

тех же значениях плотности тока. Обнаружен эффект температурного возгорания интенсивности электролюминесценции ионов Er^{3+} в режиме лавинного и туннельного пробоя p-n переходов в $(111)\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ светодиодах (рис. 7). Возбуждение электролюминесценции происходит по ударному механизму горячими носителями заряда. Эффект обусловлен перезарядкой

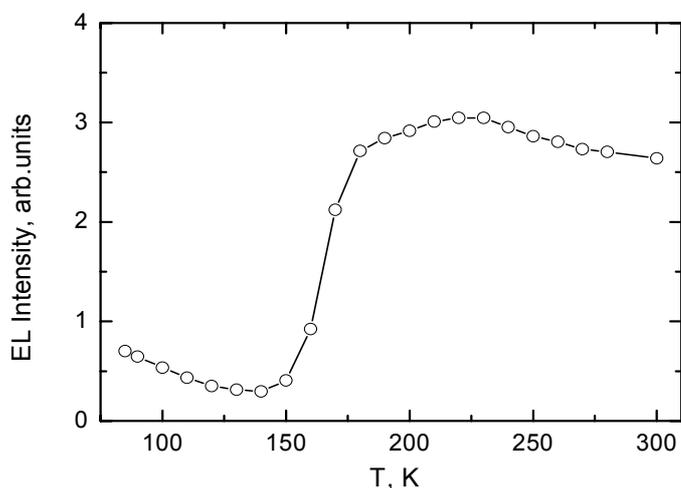


Рис. 7. Температурная зависимость интенсивности электролюминесценции ионов Er^{3+} при плотности обратного тока $3.7 \text{ A}/\text{cm}^2$.

образующихся в нижней половине запрещенной зоны центров с глубокими уровнями, характеризующихся более высокими значениями сечений захвата дырок по сравнению с электронами. Обнаружено, что при формировании $(111)\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ светодиодных структур, работающих в режиме пробоя p-n перехода, интенсивность эрбиевой электролюминесценции немонотонно зависит от концентрации введенных редкоземельных ионов: она нарастает, достигает максимума и уменьшается. Полученные результаты показали, что концентрация образовавшихся электрически активных центров (определяющая в наших структурах режим пробоя p-n перехода) и ориентация подложек кремния оказывают значительное влияние на электролюминесцентные характеристики $\text{Si}:(\text{Er},\text{O})$ СД структур при комнатной температуре.

В пятой главе приведены результаты по развитию физических основ инженерии дефектов в технологии кремниевых светоизлучающих структур с люминесценцией ионов Ho^{3+} на длине волны $\sim 1.9 \text{ мкм}$. Исследовано влияние условий имплантации и постимплантационного отжига на формирование оптически активных центров. Дополнительная имплантация ионов O увеличивает интенсивность люминесценции ионов Ho^{3+} . Изменение условий 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. Вклад широких линий с максимумами на 5100 см^{-1} (полуширина $\sim 40 \text{ см}^{-1}$) и 4900 см^{-1} (полуширина $\sim 100 \text{ см}^{-1}$) в интегральную интенсивность фотолюминесценции увеличивается с ростом

температуры отжига от 800 до 1000°C. Удалось выделить три серии узких линий, доминирующих в спектрах фотолюминесценции образцов после отжигов при 800, 900 и 950°C, соответственно. 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 изготовления структур $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ светодиодов, основанная на имплантации в подложки кремния с (111) ориентацией ионов гольмия с дозами выше порога аморфизации кремния и ионов кислорода с на порядок большей дозой и отжиге, проводимом в две стадии при 620°C для кристаллизации по механизму твердофазной эпитаксии аморфизованных слоев $\text{Si}:(\text{Ho},\text{O})$ и при 900°C для формирования оптически и электрически активных центров. Исследована эффективность возбуждения электролюминесценции ионов Ho^{3+} при комнатной температуре, которая характеризуется значением $\sigma\tau = 1.5 \times 10^{-19} \text{ см}^2\text{сек}$. В режиме лавинного пробоя наблюдался эффект температурного возгорания интенсивности электролюминесценции ионов Ho^{3+} . Установлено, что механизмы, ответственные за возбуждение и девозбуждение фото- и электролюминесценции ионов Ho^{3+} , аналогичны механизмам для ионов Er^{3+} .

Шестая глава посвящена развитию предложенной нами имплантационной технологии светодиодов на длину волны $\sim 1.6 \text{ мкм}$ с так называемой дислокационной люминесценцией. Это название появилось исторически, поскольку впервые этот вид люминесценции наблюдался в образцах кремния с большой плотностью дислокаций в работе [14], авторы которой и связали его с рекомбинационным излучением на дислокациях. В настоящее время имеются основания полагать, что образование центров дислокационной люминесценции происходит в окрестности протяженных дефектов (не обязательно дислокаций) с участием СТД [15]. Возродившийся интерес к этой тематике обусловлен изготовлением диодов с внешней квантовой эффективностью интенсивности электролюминесценции $\sim 0.1\%$ при комнатной температуре [16]. Приведены результаты исследований влияния условий имплантации, в том числе разных типов имплантируемых ионов (Er , Ho , Dy , Si и O) и последующей термообработки на формирование структурных дефектов и люминесцентных спектров. Структурные дефекты исследовались с помощью методов ТЕМ и рентгеновской дифракции. Установлено, что образование протяженных дефектов и центров с дислокационной люминесценцией (ДЛ) происходит в процессе высокотемпературного отжига имплантированных образцов в окислительной

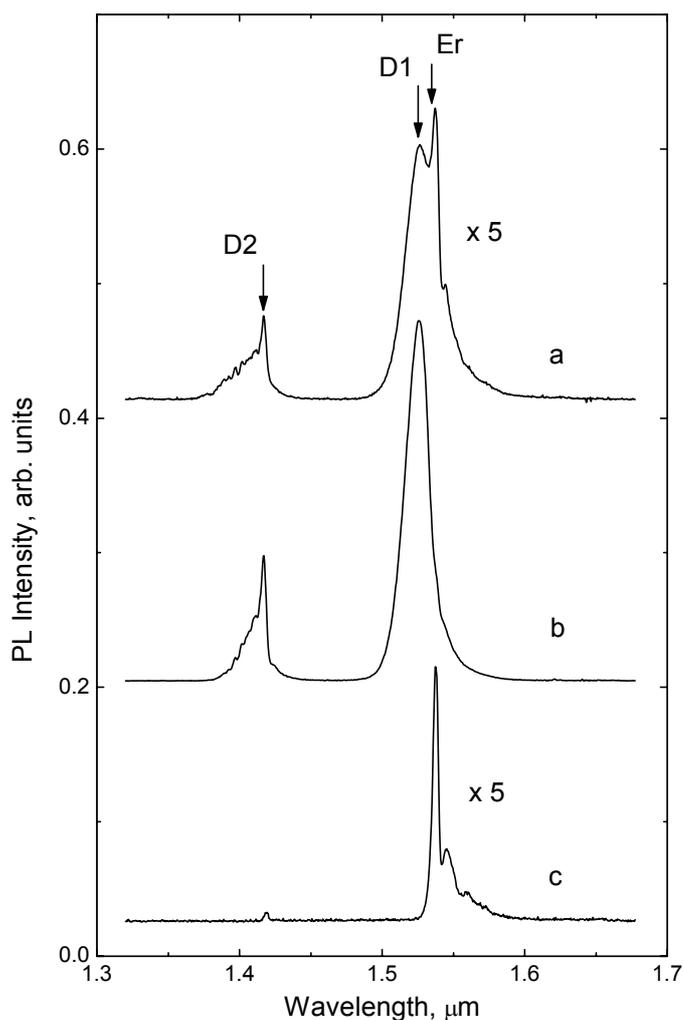


Рис. 8. Спектры фотолюминесценции при 1.8 К в Si:Er, отожженном при 1100°C (a) в XSA в течение 0.25 час, (b) в XSA в течение 0.5 час и (c) в Ag в течение 0.5 час.

образующихся после отжига образцов кремния, имплантированных ионами O, является отсутствие краевых дислокаций. В них преобладают петли Франка и большую долю составляют диполи, являющиеся преобразованными (311) дефектами. 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. Исследована эффективность возбуждения дислокационной фотолюминесценции в образцах, приготовленных разными методами. Предложено использовать параметр $\sigma\tau$ (произведение сечения возбуждения центра на время жизни центра в возбужденном состоянии), характеризующий эффективность возбуждения оптически активного центра, для сравнения различных оптически активных центров ДЛ. Разработана

атмосфере (в условиях пересыщения кремния СМА). Отжиг этих же образцов в аналогичных условиях в нейтральной атмосфере не приводит к образованию протяженных дефектов и центров дислокационной люминесценции (рис. 8). Изучена взаимосвязь протяженных дефектов и интенсивности дислокационной люминесценции. В образцах, имплантированных ионами редкоземельных элементов, интенсивность дислокационной люминесценции коррелирует с плотностью краевых дислокаций. Существенным отличием системы протяженных дефектов,

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 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 вакансионного 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 вакансионных 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: $\gamma_1(291 \text{ К}) = -13.9$, $\gamma_4(190 \text{ К}) = -10.2$, $\gamma_5(168 \text{ К}) = 0.84$, $\gamma_7(105 \text{ К}) = 0.41$ мэВ/ГПа, позволяющие отличать центры с глубокими уровнями с одинаковыми температурными зависимостями скорости термической эмиссии электронов с уровня в зону проводимости. Уровень E1 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 E1, E4 и E5 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 E1, 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 p-n 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)Si:(Er,O) светодиодах в режиме лавинного пробоя p-n перехода. Значение параметра σ , 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 ${}^4I_{13/2} \tau = 380 \text{ мкс}$ выше в ~ 3.8 раза.

9. Обнаружен эффект температурного возгорания интенсивности электролюминесценции ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в режиме пробоя p-n переходов в Si:(Er,O) и Si:(Ho,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 Si:(Ho,O) светодиодов на длину волны $\sim 1.9 \text{ мкм}$, в которых эффективность возбуждения электролюминесценции ионов Ho^{3+} при комнатной температуре характеризуется значением $\sigma\tau = 1.5 \times 10^{-19} \text{ см}^2 \text{ сек}$. 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 $\sim 1.6 \text{ мкм}$, 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). ВИНТИ, 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., МаксUTOва 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. Levinshtein 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 // ФТП, 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., Трищенко 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).

Список литературы

[1] Michel J., Benton J.L., Ferrante R.F., Jacobson D.C., Eaglesham D.J., Fitzgerald E.A., Xie Y.H., Poate J.M., Kimerling L.C. Impurity enhancement of the 1.54- μm Er^{3+} luminescence in silicon // J. Appl. Phys., v.70, p.2672 (1991).

[2] Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников // М.: Металлургия, с.255 (1984).

[3] Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии // М.: Мир, с.475 (1984). Пер. с англ. под ред. Горина С.Н.

[4] Fahey P.M., Griffin P.B., Plummer J.D. Point defects and dopant diffusion in silicon // Rev. Mod. Phys., v.61, No.2, p.289-384 (1989).

[5] Frank W., Gösele U., Mehrer H., Seeger A. Diffusion in Si and Ge // In "Diffusion in crystalline solids", Academic Press., p.63-142 (1984). Ed. by Murch G.E., Nowick A.S..

[6] Sah C.T., Wang C.T. Experiments on the origin of process-induced recombination centers in silicon // J. Appl. Phys., v.46, No.4, p.1767-1776 (1975).

[7] Берман Л.С., Лебедев А.А. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках // Л.: Наука, с.176 (1981).

[8] Astrova E.V., Voronkov V.B., Kozlov V.A., Lebedev A.A. Process induced deep-level defects in high purity silicon // Semicond. Sci. Technol., v.13, p.488-495 (1998).

[9] Samara G.A., Barnes C.E. 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).

[10] Jantsch W., Wünstel K., Kumagai O., Vogl P. Deep levels in semiconductors: A quantitative criterion // Phys. Rev. B, v.25, p.5515-5518 (1982).

[11] Зубрилов А.С., Шуман В.Б. Лавинный пробой при больших плотностях тока // ЖТФ, т.57, в.9, с.1843-1845 (1987).

- [12] Franzo G., Priolo F., Coffa S., Polman A., Carnera A. Room-temperature electroluminescence from Er-doped crystalline Si // *Appl. Phys. Lett.*, v.64, p.2235-2237 (1994).
- [13] Coffa S., Franzo G., Priolo F. High efficiency and fast modulation of Er-doped light emitting Si diodes // *Appl. Phys. Lett.*, v.69, p.2077-2079 (1996).
- [14] Дроздов Н.А., Патрин А.А., Ткачев В.Д. Рекомбинационное излучение на дислокациях в кремнии // *Письма в ЖЭТФ*, т.23, в.11, с.651-653 (1976).
- [15] Blumenau A.T., Jones R., Oberg S., Briddon P.R., Frauenheim T. Dislocation Related Photoluminescence in Silicon // *Phys. Rev. Lett.*, v.87, p.187404 (2001).
- [16] Kveder V., Badylevich V., Steinman E., Izotov A., Zeibt M., Schreter W. Room-temperature silicon light-emitting diodes based on dislocation luminescence // *Appl. Phys. Lett.*, v.84, p.2106-2108 (2004).