

Работа посвящена проблеме изучения проблемы дефектообразования в инжекционных pin-фотоприемниках и влиянию дефектов на их параметры. Поскольку основные параметры полупроводников (время жизни, время свободного пробега и т.п.) сильно зависят от наличия дефектов, это оказывает влияние на такие параметры готовых pin-фотоприемников, как чувствительность, коэффициент усиления тока, время срабатывания, время регенерации, стабильность, избирательность, темновой ток. Показано, что влияние дефектов типа дислокаций на параметры фотоприемников, в основном, происходит вследствие изменения времени свободного пробега носителей зарядов, обусловленного существованием рассеивающих потенциальных барьеров, связанных с дефектами. Монография представляет интерес для широкого круга специалистов, работающих в области изучения проблем дефектообразования и для студентов физических факультетов.



Олег Кулинич
Игорь Яцунский
Ольга Свиридова



Олег Кулинич

Кулинич Олег-заведующий
кафедрой, Одесский национальный
экономический университет, Яцунский Игорь-
доцент, Одесский национальный университет
им. И. И. Мечникова, Свиридова Ольга-научный
сотрудник, Одесский национальный
университет им. И. И. Мечникова

Дефектообразование в кремниевых PIN- фотоприемниках

монография



978-3-8473-2311-2

 **LAMBERT**
Academic Publishing

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИЕВЫХ
ИНЖЕКЦИОННЫХ P-I-N-ФОТОПРИЕМНИКАХ

МОНОГРАФИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЛИЯНИЯ ДЕФЕКТОВ НА ПАРАМЕТРЫ ФОТОПРИЕМНИКОВ.....	5
1.1. Виды, источники и причины дефектообразования в кремнии.....	5
1.2. Влияние технологических факторов на процессы дефектообразования в промежуточных структурах и готовых приборах.....	8
2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. PIN- ФОТОПРИЕМНИКИ И МЕТОДИКИ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	17
2.1. Описание изучаемого материала и структур.....	17
2.2. Применяемые методы исследований.....	17
2.2.1. Методы химического избирательного травления.....	18
2.2.2. Методы электронной сканирующей микроскопии с рентгеновским микроанализом.....	19
2.2.3. Метод вторичной ионной масс-спектрометрии.....	23
2.2.4. Метод Оже-электронной спектроскопии.....	25
2.2.5. Электрофизические методы исследований.....	26
3. ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ R-I-N-ФОТОПРИЕМНИКОВ ОТ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ.....	31
3.1. Закономерности формирования дефектов в готовых <i>p-i-n</i> -фотоприемниках. Роль процессов легирования и оксидирования в процессах дефектообразования.....	31
3.2. Выявление основных дефектозависящих фотоэлектрических параметров (квантовой эффективности η и коэффициента усиления фототока K) <i>p-i-n</i> -фотоприемников.....	43
3.3. Установление механизма влияния дефектов на фотоэлектрические параметры (K и η) и определение граничных плотностей дислокаций, влияющих на эти параметры.....	46
3.4. Анализ температурных зависимостей основных фотоэлектрических	

<i>параметров р-і-п-фотоприемников (К и η)</i>	52
<i>3.5. Влияние технологических параметров изготовления на основные фотоэлектрические параметры р-і-п-фотоприемников</i>	54
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	58
БИБЛИОГРАФИЯ	59

ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении фотоприемников на основе полупроводниковых материалов, в частности на основе кремния, наиболее строгие требования предъявляются как к технологии изготовления, так и к качеству исходного полупроводникового материала.

Поскольку основные параметры полупроводников (время жизни, время свободного пробега и т.п.) сильно зависят от наличия дефектной структуры, это оказывает влияние на такие параметры готовых приборов, как чувствительность, коэффициент усиления тока, время срабатывания, время регенерации, стабильность, избирательность, темновой ток и т.д. В связи с этим, возникла необходимость изучить тонкую структуру и условия преципитации структурных и макродефектов в кремнии.

1. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЛИЯНИЯ ДЕФЕКТОВ НА ПАРАМЕТРЫ ФОТОПРИЕМНИКОВ

1.1. Виды, источники и причины дефектообразования в кремнии

Первые сведения о дислокациях относятся к концу XIX – началу XX веков и связаны с исследованиями Пуанкаре [1] и Лемана [2]. Пуанкаре исследовал сингулярные линии в векторных полях, Леман – нитевидные дефекты в жидких кристаллах.

Целенаправленно свойства дислокаций начали изучаться в упругом континууме механиками итальянской школы [3,4]. Вольтерра были рассмотрены шесть типов линейных несовершенств деформированного тела (рис. 1). Первые три типа соответствуют трансляционному относительному смещению на постоянный вектор \vec{b} (рис. 1 б — г) берегов разреза исходного цилиндра (рис. 1 а), используемого обычно при элементарном введении понятия дислокации в теории упругости [5,6], следующие три – взаимному развороту берегов на вектор $\vec{\omega}$ (рис. 1 д — ж).

Вольтерра оба класса таких несовершенств назвал искривлением (дисторсией). Позднее Ляв назвал их дислокациями. В настоящее время принято первый класс дислокаций Вольтерра называть просто дислокациями, второй – дисклинациями, как это было предложено Франком [2] и Набарро.

В теории упругости оба класса дислокаций Вольтерра всегда рассматривались вместе, но после открытия трансляционных дислокаций в кристаллах произошло их выделение в обособленный класс. Их изучение сначала как полезной гипотезы, объясняющей реальную прочность кристаллов, а затем, после экспериментального обнаружения, как физической реальности, ведется на протяжении более сорока лет.

Расчеты, основанные на предположении об идеальности кристаллической решетки, указывали на то, что металлы и полупроводники должны быть в сотни раз более прочными, чем это имеет место на самом деле. Независимо друг от друга Г.Тейлор и М.Поляnyi в Англии, Е.Орован в Германии предположили,

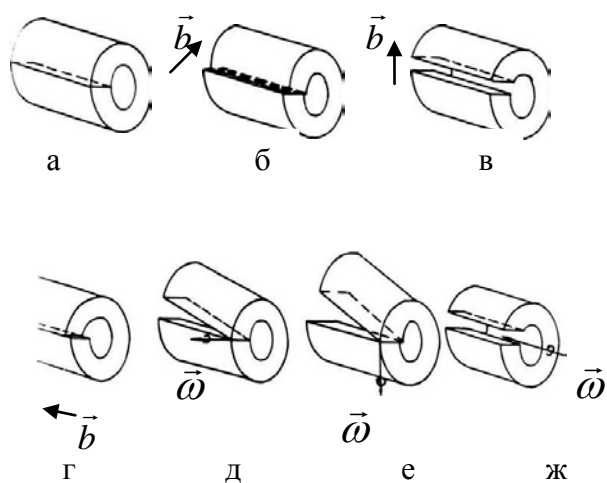


Рис. 1. Дислокации Вольтерра в кристаллической решетке:

а – исходный цилиндр;

б, в – виды краевых дислокаций;

г – винтовая дислокация;

д, е, ж – виды дисклинаций.

что реальные кристаллы содержат области расстройки, в которых атомы не выстраиваются в идеальные ряды. Эти же авторы ввели понятие «краевая дислокация» (рис. 1 б, в). Понятие «винтовая дислокация» ввел датский физик Д.Бюргерс (рис. 1 г). Позже выяснилось, что в кристаллах реализуется, в основном, случай смешанных дислокаций, иначе говоря, дислокация в реальном кристалле содержит как винтовую, так и краевую компоненты.

Все источники дислокаций условно можно разделить на объемные и поверхностные. Обычно, говоря о поверхностных источниках, имеют в виду различные дефекты поверхности, например, сколы, царапины и т. п. Действие таких источников наблюдали экспериментально в кремнии. Однако, сама реальная поверхность кристалла может действовать в качестве источника дислокаций, которые образуются из ступенек на поверхности. Ступенька на поверхности способна образовать не только единичную дислокацию, но и при определенных условиях, может действовать как источник множества дислокаций. В образовании поверхностных источников важную роль может играть окисная пленка SiO_x , обычно присутствующая на поверхности.

Объемные источники зарождения дислокаций связаны с наличием в кристалле мельчайших частиц выделений или скоплений примесных атомов и собственных дефектов решетки (вакансий и междоузельных атомов), образовавшихся при облучении или выращивании кристалла.

Источники дислокаций, возникающие при облучении электронами, нейтронами и γ – квантами, являются в основном, точечными. При большой концентрации точечных дефектов междоузельного и вакансионного типов и при воздействии внешних деформаций, могут образоваться дефекты дислокационного типа. Считается, что интегральная доза облучения нейтронами 10^{19} м^{-2} кремния приводит к увеличению удельного сопротивления в несколько раз за счет образования дислокаций. Частицы высоких энергий и ионные пучки при прохождении через кристалл образуют не только точечные дефекты вдоль всей траектории, но и сами служат источниками дислокаций, которые генерируются в конце траекторий, где передаваемая кристаллу энергия

настолько велика, что образуются расплавленные области в виде пятен или клиньев. Наличие источников дислокаций само по себе не приводит к образованию дислокаций. Для их появления необходимо активизировать эти источники. Дислокации из вышеперечисленных источников могут возникать при действии термомеханических напряжений, возникающих при термоударе. Исследован процесс термогенерации дислокаций при обработке монокристаллов кремния в условиях нестационарного температурного поля с радиальным градиентом температур.

Известны несколько причин отклонения градиентов температуры от постоянного значения при росте кристаллов кремния, а именно:

1. радиальные тепловые потери;
2. ненулевая скорость роста кристалла;
3. вращение кристалла вокруг своей оси.

1.2. Влияние технологических факторов на процессы дефектообразования в промежуточных структурах и готовых приборах

Повышение плотности интеграции твердотельных микросхем, их надежности, экономичности и массовости производства не может быть осуществлено только совершенствованием технологии производства приборов и устройств, так как во всех случаях процент выхода и предельные параметры ограничиваются микронеоднородностью физических и физико-химических свойств используемых полупроводниковых материалов.

Ван Бюрен дал следующую классификацию дефектов в кристаллах:

1. Несовершенства нулевой размерности (точечные дефекты) – вакансии, междоузельные атомы, центры окраски, парные вакансии, кластеры, примеси, свободные электроны, дырки и экситоны.
2. Одномерные (линейные) несовершенства – дислокации.
3. Двумерные (поверхностные) нарушения – границы зерен, двойниковые границы, межфазные границы, дефекты упаковки, поверхности кристалла.
4. Трехмерные (объемные) нарушения – поры, включения второй фазы,

примесные скопления, а также другие объемные дефекты.

Одной из причин микронеоднородности монокристаллических материалов, обуславливающих не только локальные изменения физических свойств исходных материалов, но и невозпроизводимость результатов многих технологических процессов, являются одномерные и двумерные нарушения кристаллической решетки, а именно дислокации, дислокационные ряды и межзеренные границы. В связи с этим важно знать влияние макродефектов на параметры полупроводниковых приборов, а также влияние дефектов друг на друга. Оказывается, что наличие одних дефектов может нейтрализовать или снизить негативное влияние других. Таким образом, в тех случаях, когда мы не можем исключить наличие дефектов в полупроводнике, мы можем исключить те негативные последствия, которые эти дефекты вызывают, путем искусственного введения других дефектов.

В настоящее время для проведения экспериментов по физике высоких энергий требуются кремниевые детекторы частиц, сохраняющие свою работоспособность даже тогда, когда концентрация компенсирующих радиационных дефектов (РД) более чем в 100 раз превышает концентрацию мелкой примеси в базовой области детектора. Это стимулировало проведение многочисленных исследований радиационного повреждения в “детекторном” кремнии.

Одним из основных направлений работ являлось исследование возможности применения метода инженерии дефектов для повышения радиационной стойкости детекторов. Этот метод заключается в целенаправленном добавлении примесей, которые влияют на процессы образования при облучении электрически активных дефектов и тем самым позволяют управлять макроскопическими параметрами детекторных структур.

Были разработаны модели дефектообразования, которые послужили основанием для применения различных технологических приемов, повышающих стойкость детекторов по ряду параметров. В этих моделях считалось, что примесями, полностью определяющими образование

электрически активных комплексов в облученном кремнии, являются кислород и углерод. Однако имеющиеся модели не могут достаточно полно описать свойства реальных структур, и поэтому сейчас ведется работа по более детальному изучению процессов взаимодействия радиационных дефектов как между собой, так и с примесями.

Как показывают исследования последних лет, водород может проникать в кристаллы кремния даже при комнатной температуре. При этом источником водорода могут быть стандартные технологические операции изготовления детекторных структур. Например, проникновение водорода происходит при жидкостном химическом травлении. Эти данные позволяют предположить, что водород также может присутствовать в кремниевых детекторах. Проверка этой гипотезы представляет собой цель работы [7], в которой исследовано поведение кремниевых детекторов частиц, облученных электронами с энергией 2.5 МэВ, при отжиге. Обнаружено, что отжиг при 100-250°C приводит к образованию двух ловушек с уровнями $E_c - 0.32$ эВ и $E_v + 0.29$ эВ. При повышении температуры отжига до 300°C обе ловушки исчезают. На основании полученных данных сделан вывод о том, что обнаруженные ловушки связаны с водородосодержащими комплексами. Результатом наличия водорода в кристалле явилось понижение температуры отжига комплексов вакансия-кислород (VO) и <межузельный углерод> - <межузельный кислород> (C_iO_i). Причина этого эффекта связана с пассивацией этих комплексов водородом, с образованием электрически активного центра VОН (уровень $E_c - 0.32$ эВ) на одной из промежуточных стадий этого процесса. Предполагается, что водород попал в исследованные структуры во время одной из технологических операций их изготовления.

Для космической техники важным является изучение влияния на динамические свойства дислокаций в кремниевых пластинах большого диаметра многоступенчатых термообработок, используемых для формирования в пластинах внутреннего геттера.

Полученные в [8] результаты свидетельствуют о том, что

низкотемпературная термообработка при 450°C (16 h) приводит к существенному упрочнению пластин по сравнению с постростовым состоянием.

Основной причиной наблюдаемых эффектов являются, скорее всего, структурные изменения в кристаллической решетке кремния, обусловленные распадом пересыщенного твердого раствора кислорода в процессе термообработки пластин. Хорошо известно, что термообработка при 450°C приводит к генерации в пластинах термодоноров, представляющих собой состоящие из нескольких атомов кислорода кластеры. Концентрация такого рода кластеров в пластинах может достигать 10^{16} см^{-3} , и именно они, по видимому, играют роль эффективных стопоров, затрудняющих зарождение дислокационных петель и их распространение в кристаллической матрице под действием внешних нагрузок. Повышение температуры отжига до 650°C приводит к некоторому укрупнению образующихся кислородсодержащих кластеров. При этом наряду с мелкими кластерами, играющими роль стопоров, в кристаллической решетке появляется и некоторое количество укрупненных кислородсодержащих образований, выступающих в качестве центров гетерогенного зарождения дислокаций. В результате после такого отжига величины τ_{cr} в пластинах сохраняются на достаточно высоком уровне, а напряжения начала массовой генерации дислокаций от внутренних источников несколько снижаются по сравнению с пластинами в постростовом состоянии.

В процессе многоступенчатых термообработок в объеме пластин образуется большое количество достаточно крупных кислородсодержащих преципитатов в преципитатно-дислокационных скоплениях, играющих роль эффективного геттера для быстродиффундирующих загрязняющих примесей. Как показывают электронно-микроскопические исследования, концентрация такого рода геттерирующих центров в пластинах достигает величин (1 — 4) 10^{11} см^{-3} . В пластинах, где низкотемпературная (зародышевая) стадия термообработки осуществлялась при 450°C, формируются пластинчатые преципитаты размером $\sim 150 \text{ нм}$. Проведение низкотемпературной стадии

отжига при 650°C приводит к увеличению размеров образующихся в итоге кислородсодержащих преципитатов до ~ 220 нм и к их утолщению до ~ 100 нм. При этом в кристаллической решетке одновременно присутствуют преципитаты гораздо меньших размеров. Образующиеся достаточно крупные кислородсодержащие преципитаты являются эффективными центрами гетерогенного зарождения дислокаций в объеме пластин под действием термических или механических напряжений.

В [9] изучены особенности генерации и движения дислокаций в легированных азотом монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского. Движение дислокационных петель изучалось методом четырехточечного изгиба в интервале температур $500 — 800^{\circ}\text{C}$. Установлено, что легирование азотом приводит к существенному увеличению критических напряжений начала движения дислокаций от поверхностных источников (отпечатков индентора). Также наблюдается увеличение напряжений генерации дислокаций от внутренних источников. Легирование кремния азотом приводит к уменьшению скорости движения дислокаций по сравнению с нелегированным материалом (при сопоставимых нагрузках). Упрочняющее действие азота объясняется ускоряющим влиянием азота на распад твердого раствора кислорода в кремнии в процессе посткристаллизационного охлаждения.

В работе [10] показано, что в результате пассивации атомами Li вторичных радиационных дефектов (ВРД) возрастает время жизни и диффузионная длина неосновных носителей заряда вследствие уменьшения концентрации рекомбинационно активных дефектов. В безлитиевом кремнии n -типа концентрация основных носителей заряда снижается за счет образования отрицательно заряженных ВДР в кремнии, легированном Li , этот параметр снижается за счет уменьшения положительно заряженных атомов Li и комплексов LiO . Выбрав концентрацию Li , соответствующую конкретным условиям воздействия ионизирующих излучений на полупроводниковые приборы, можно существенно уменьшить степень деградации этих приборов.

Изучено [11] влияние поверхностного n^+ –слоя на поверхностную электропроводность и распределение по глубине концентрации носителей при термическом отжиге в интервале температур $200 - 550^\circ\text{C}$ в кремнии, легированном литием методом ионной имплантации. Найдено, что наличие n^+ –слоя на поверхности образца повышает коэффициент использования в 10 – 100 раз и не оказывает влияния на температурную зависимость эффективного коэффициента диффузии в Li и Si .

В работе [12] исследовались пленки GaN , выращенные на подложке $(100)Si$. Нелегированные пленки показали низкую электрическую проводимость – результат высокой плотности заряженных дислокаций, плотность которых $\approx 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что приводит к 10^{17} см^{-3} оборванных связей вдоль дислокационных линий. Известно, что дислокации с краевой компонентой вводят акцепторные центры вдоль дислокационной линии, которые захватывают электроны из зоны проводимости полупроводника n -типа. При малой концентрации свободных носителей их захват дислокациями приводит к появлению ионизирующих свойств нелегированных пленок, для которых, по-видимому, характерна низкая концентрация остаточных доноров. Легирование образца кремнием приводит к росту электрической проводимости вследствие роста концентрации свободных электронов и уменьшения длины экранирования Дебая.

Экспериментальные данные [13] указывают на возникновение ряда специфических эффектов в $GaAs$, синтезированном при избытке As . Наличие избыточного As ведет к образованию в кристалле собственных дефектов замещения, которые могут группироваться в кластеры различной модификации. Опыт показывает, что $GaAs$, содержащий кластеры As , обладает большим удельным сопротивлением и рекордно малым временем жизни носителей заряда, что делает этот материал удобным для применения в сверхбыстродействующей полупроводниковой электронике.

Установлено [14], что наращиваемые гетероэпитаксиальные слои $ZnSe$ могут быть растянутыми или стиснутыми. В слоях $ZnSe$ с толщинами,

меньшими критической h_c , возникают двуосные деформации сжатия в плоскости, параллельной гетероплоскости, одинаковые для всех слоев и обусловленные расхождением решеток контактирующих кристаллических систем. Эти деформации постоянно изменяются в диапазоне $|h| \angle h \angle |h_1| \approx 0.88$ мкм из-за возникновения при $h = h_c$ дислокаций несоответствия, которые располагаются параллельно друг другу на приблизительно одинаковых расстояниях d – так называемая стенка дислокации.

В работе [15] исследовалось влияние механических напряжений, созданных ионной имплантацией и шлифовкой одной из поверхностей кристаллов *GaAs*, на распределение точечных дефектов в приповерхностной области. Установлено, что большая диффузионная подвижность межузельных атомов в полях упругих деформаций является причиной их стекания на поверхность и другие стоки, что приводит к пространственному разделению вакансий и межузельных атомов. Т.е. релаксация неравновесных точечных дефектов происходит не путем их преимущественного стока на поверхность. Сохранение большой концентрации дефектов в имплантированном слое после разных обработок может свидетельствовать об их трансформации в малоподвижные комплексы.

В работе [16] изучено движение дислокаций в кристаллах *Si*, содержащих электрически активные термодфекты. Показано, что введение заряженных термодоноров (ТД) в эти кристаллы вызывает увеличение времен задержки, стартовых напряжений для движения дислокаций и уменьшения их скорости. Установлено, что в зависимости от природы ТД, электропластический эффект может как увеличиваться так и уменьшаться. Под влиянием ТД формируются специфические атмосферы примесей вокруг дислокаций, в результате чего изменяется кулоновская составляющая дислокационно-примесного взаимодействия.

В работе [17] показано, что примеси *Ag* и *Zn* в определенной области их концентраций могут выступать в *Si* не только в роли рекомбинационных

центров, но и стабилизировать его исходные параметры.

В работе [18] наблюдается возрастание времени жизни неосновных носителей тока при увеличении дозы облучения Φ в $n-Si$. Это объясняется уменьшением концентрации свободных носителей тока.

Принято считать, что такого рода изменения времени жизни неосновных носителей тока происходит из-за образования радиационных дефектов (РД) в процессе облучения, которые являются эффективными центрами рекомбинации.

Установлено, что химические примеси в процессе облучения вытесняются в межузельное положение. В этих условиях химические примеси становятся подвижными, что способствует их гетерированию в неактивном состоянии.

Кроме известных из литературы синфазных нанонитей Bi на поверхности $Si(001)2 \times 1$, в работе [19] впервые обнаружены антифазные нанонити Bi . Они являются практически бездефектными, имеют ширину приблизительно 1 нм и длину 200 нм. Нанонити состоят из звеньев Bi -димеров, перпендикулярных к димерным рядам Si подкладки. Они оказались менее активными к действию на них водорода, кислорода и озона по сравнению с активностью атомов кремниевой подложки, что может быть использовано в новейших технологиях металлизации нанoeлектронных систем. Энергия активации десорбции Bi с антифазой нанонити на 0.05 эВ выше, чем из синфазной нанонити, что свидетельствует о большей стабильности антифазных нанонитей Bi на поверхности $Si(001)2 \times 1$.

Хотя с момента постулирования существования и экспериментального обнаружения дислокаций прошло более пятидесяти лет, электрические свойства дислокаций начали изучать с начала пятидесятих годов. В этот период Ридом была предложена электронная теория дислокаций в полупроводниках, [20,21] которая усовершенствовалась в работах Бардсли и Броуди. Согласно модели Рида, дислокации могут сильно влиять на электрические свойства кремния за счет двух основных эффектов. Первый эффект заключается в

существовании упругих напряжений вокруг дислокации, причем для 60-градусных дислокаций поле напряжений оказывается сильно неоднородным. Второй эффект связан с наличием на дислокациях так называемых «оборванных» или «ненасыщенных» связей, образование которых обусловлено нарушением периодичности атомной решетки в окрестности дислокаций, что приводит к появлению неспаренных электронов. Эти электроны могут захватывать электроны или дырки из зоны проводимости и валентной зоны.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. PIN-ФОТОПРИЕМНИКИ И МЕТОДИКИ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Описание изучаемого материала и структур

Объектами исследований являются пластины исходного высокоомного монокристаллического кремния с $\rho = (1000 - 2000 \text{ Ом}\cdot\text{см})$, ВКС структуры (высокоомные кремниевые структуры, т.е. $i\text{-}n^+$ структуры n^+ с $\rho = 0.05 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), промежуточные структуры после основных технологических операций, готовые pin-фотоприёмники, изготовленные по обычной технологии с вертикальной топологией (мелкий p-i переход находится сверху и залегает на глубине до 0.5 мкм).

ВКС структуры представляют собой структуру «кремний высокоомный ($N_{d,a} \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$) на низкоомном кремнии ($N_n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$)» и применяются при изготовлении сенсоров (фото и радиационных, применяемых для детектирования мощности дозы ионизирующих излучений) на основе pin-инжекционных фотоприемников.

2.2. Применяемые методы исследований

Для выявления структурных дефектов производилась обработка поверхности пластин избирательными травителями Сиртля (поверхность 111) и Секко (поверхность 100) (скорость травления порядка (2–3) мкм/мин) с предварительной обработкой в составах Каро и перекисноаммиачном растворах [22]. Такая предварительная обработка позволяла повысить выявляющие свойства избирательных травителей.

Для исследований поверхности кремния после химических обработок использованы следующие методы и оборудование:

- электронная сканирующая микроскопия (РЭМП), электронный сканирующий микроскоп-анализатор `Cam Scan` – 4D с системой энергетического дисперсионного анализатора `Link – 860` (с использованием

программы «Zaf», чувствительность прибора составляла 0,01% по массе, диаметр пучка – от $5 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ м) [23].

- Оже-электронная спектроскопия (ЭОС), спектрометр LAS-3000 фирмы `Riber` (пространственная разрешающая способность – 3 мкм энергетическое разрешение анализатора – 0.3 %) [24];

- вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), анализатор `Самес - 3F`;

- оптические методы исследований с помощью металлографического микроскопа ММР- 2Р;

- вольт-фарадный характериограф с компьютерной обработкой информации.

2.2.1. Методы химического избирательного травления

На основе разработанной теории избирательного травления сделан вывод, что травление происходит в областях пониженной поверхностной энергии, которые соответствуют выходу структурных дефектов на поверхность кристаллов.

В данной работе метод избирательного химического травления применялся перед наблюдением дефектов в обычный металлографический микроскоп ММР-2Р и перед исследованием пластин, структур ВКС на электронном микроскопе “Cam Scan”. При этом для травления пластин с ориентацией (111) использовался травитель Сиртля состава $\text{HF}:\text{CrO}_3 = 1:1$, а для травления пластин и структур с ориентацией (100) использовался травитель Секко состава $\text{HF}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2:1$. Время травления составляло от 2 до 15 минут. Выявленные дефекты имели вид дислокационных ямок травления на поверхности. Окислительные дефекты, линии скольжения, отдельные дислокации и дислокационные сетки выявлялись после обработки в избирательных травителях на поверхности окисленного кремния после предварительного снятия оксида в HF.

2.2.2. Метод электронной сканирующей микроскопии с рентгеновским микроанализом

Растровая электронная микроскопия поверхности (РЭМП) использует различные вторичные явления (характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ), катодолуминесценцию, прохождение и поглощение электронов) проявляющиеся при взаимодействии быстрых электронов с твердым телом.

В данной работе использовался сканирующий электронный микроскоп микроанализатор “Cam Scan”, основное назначение которого состоит в воспроизведении с помощью электронно-лучевой трубки трехмерного изображения поверхности образца. При этом возможно исследование микротопографии поверхности, что не представляется возможным в случае традиционных методов просвечивающей электронной микроскопии. Разрешение на изображение, при удовлетворительных условиях съемки, может достигать 5 – 6 нм, а значительная глубина фокуса, возникающая вследствие малого угла расходимости электронного пучка, более чем в 300 раз превышает глубину фокуса в световом микроскопе, работающем в аналогичных условиях. Элементная чувствительность достигает 0.1 мг. При взаимодействии электронного пучка с образцом возникают вторичные электроны малой энергии (генерируемые в образце пучком), а также высокоэнергетические отраженные электроны (первичные электроны). В случае раздельного детектирования сигналов, полученных от указанных видов взаимодействия возможно получение добавочной информации. А именно, так как отношение обратного рассеяния отраженных электронов к падающим возрастает с атомным номером, данный режим изображений широко используется в случае контраста, обусловленного разницей в атомных номерах элементов.

Когда падающий электронный пучок высокой энергии достигает поверхности образца, часть его энергии превращается в рентгеновские лучи. Излучаемый рентгеновский спектр состоит из спектра непрерывного рентгеновского излучения, включающего рентгеновские лучи всех значений энергий, вплоть до энергии падающего пучка и линий характеристического

рентгеновского излучения, с помощью которых можно однозначно идентифицировать химический состав образца. Детектирование и анализ рентгеновских лучей, испускаемых образцом под действием электронного пучка, в данной работе проводились с помощью дисперсионного энергетического спектрометра LAZ-5.

Данный метод анализа позволяет с хорошей чувствительностью (в среднем до 0.2 атомных процентов) определять наличие примесей в исходном кремнии, в структурах оксид-кремний и готовых приборах. Метод позволяет определять плотность дефектов на изучаемых поверхностях, а также проводить исследования проводимости основной фазы и примесной. Этот метод можно применять при определении наличия проводящих включений на поверхности фотоприемников и областей токовых утечек по поверхности рабочих зон (рис. 2.2.2.1).

При исследовании пластин ВКС со стороны высокоомного слоя выяснено, что основным видом дефектов являются 60° дислокации, плотность которых колебалась от пластины к пластине в пределах от 10^6 м^{-2} до 10^9 м^{-2} , и которые располагались в определенных направлениях (рис. 2.2.2.2).

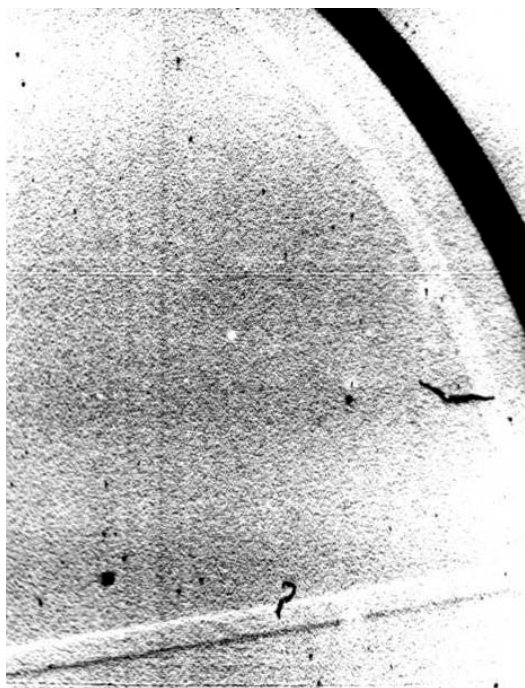


Рис. 2.2.2.1. Электронное изображение типичной поверхности pin-фотоприёмника x 500.

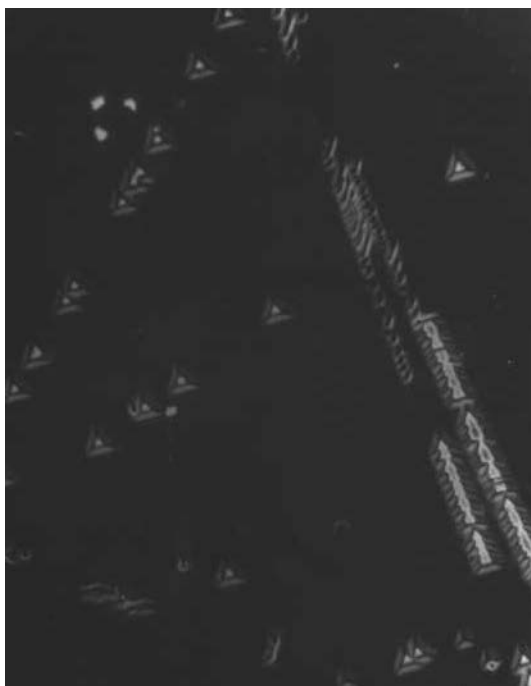


Рис. 2.2.2.2. Электронное изображение 60° дислокаций в ВКС.

2.2.3. Метод вторичной ионной масс-спектрометрии

Для определения распределения концентрации легирующей примеси по поверхности ВКС, монокристаллического кремния и оксидов использовали метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Метод ВИМС основан на измерении характеристик вторичных ионов соответствующих атомов, входящих в состав материала образца, бомбардируемого пучком первичных ионов с энергией в 1 – 10 кэВ. В данной работе использовали масс-анализ вторичных ионов после обработки исследуемых поверхностей пучком ионов аргона в вакууме (10^{-4} – 10^{-6}) Па с энергией 8 кэВ. Для очистки поверхности от посторонних абсорбированных примесей перед анализом проводили предварительную обработку аргоном в течение 5 – 6 минут. Предложенный метод обладает хорошей чувствительностью и дает возможность проводить полуколичественный анализ примесей.

Основной чертой для всех исследованных вторичной ионной масс-спектрометрией пластин кремния является отсутствие влияния обнаруженных дефектов дислокационного типа на распределение легирующей примеси по поверхности пластин. Наблюдаемый волнообразный характер распределения легирующей примеси по поверхности монокристаллов кремния связан с обнаруженной слоистой структурой распределения кислородных преципитатов (рис. 2.2.3.1).

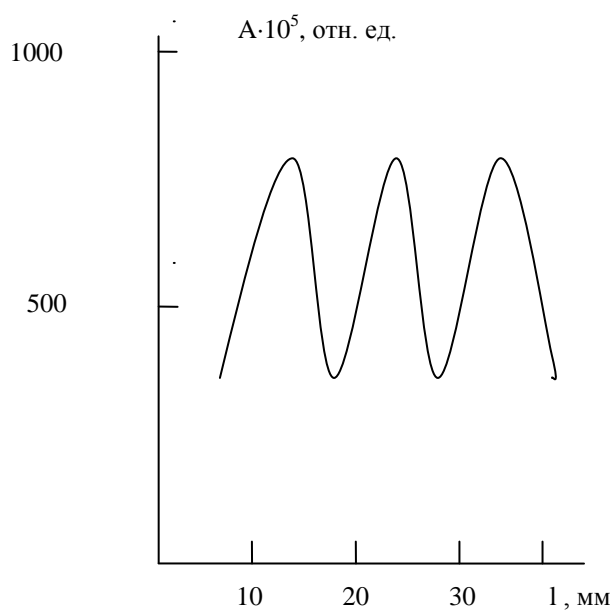


Рис. 2.2.3.1. Кривая, характеризующая распределение легирующей примеси бора по поверхности кремниевой пластины(метод ВИМС):
 A – отношение ионного тока кремния к ионному току бора;
 l – расстояние от центра пластины до ее края.

2.2.4. Метод Оже-электронной спектроскопии

В основе метода Оже-электронной спектроскопии лежат изменения энергии и количества Оже-электронов, возникающих при бомбардировке поверхности твердых тел пучком электронов. Выход Оже-электронов в вакуум является следствием ионизации внутренних атомных оболочек. Электронные Оже-спектры и профили распределения элементов были получены на Оже-спектрометре АСЦ-2000, входящем в состав установки ЛАС-300. Методика и последовательность операций состояла в следующем. Газы из вакуумной камеры откачивались безмасленными средствами, мембранными, механическими, азотными, циолитовыми и криосорбционными насосами. Перед началом измерений камера анализа откачивалась до давления не выше, чем 10^{-8} Па. В исследуемом Оже-спектрометре применены анализаторы типа «цилиндрическое зеркало», работающее совместно с коаксиально расположенной электронной пушкой. Оже-спектрометр имеет следующие эксплуатационные характеристики: пространственная разрешающая способность – 3 мкм, энергия первичного электронного пучка – (0 – 10000) эВ, максимальная площадь поверхности образца, видимая в поглощенных или вторичных электронах – 8.8 мм,² максимальный электронный ток в образце – 1 мкА, диапазон измеряемых энергий вторичных электронов – (0 – 300) эВ, энергетическое разрешение анализатора – (0.3 %). Чувствительность доходит до 0.5 атомных процента. Для послойного анализа проводилось стравливание слоев с поверхности образца. Для этого применялась ионная пушка, луч которой управлялся источником питания и блоком развертки. Камера анализа заполнялась аргоном высокой чистоты (содержание примесей менее 0.004 %).

Параметры ионной пушки: энергия ионов – (0 – 3000) эВ, плотность тока ионов в пучке – (0 – 2) мА/см², диаметр ионного пучка – (0.2 – 3) мм, давление аргона в камере – ($5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$) Па.

При бомбардировке поверхности потоком ионов образуется кратер, в центре которого возбуждается первичным электронным пучком Оже-электрон. При получении профилей распределения элементов запись спектров

осуществлялась после завершения очередного цикла травления поверхности ионным пучком. При проведении послойного травления использовалась методика совмещения ионного и электронного пучка. Точное наведение электронного пучка в центре кратера необходимо для того, чтобы в анализатор не попадали Оже-электроны со стороны кратера. При помощи методики совмещения пучков можно наводить электронный пучок в центр кратера, образованного ионным пучком, с точностью 0.25 мм (размер плоского дна кратера составляет 2 мм). При построении профилей распределения элементов использовался метод коэффициентов элементной чувствительности. Для толстых образцов изготовлялся косой шлиф, что позволяло регистрировать Оже-спектры по поверхности шлифа и получать профиль распределения электронов по глубине.

Представленный метод исследования можно применять как на стадии отбраковки исходных пластин монокристаллического кремния и ВКС, так и в процессе контроля структур оксид кремния - кремний. Основные требования, предъявляемые к исходному кремниевому материалу, состоят в том, чтобы на поверхности и в объеме кремния концентрация примесей составляла менее 5 атомных процента. Очевидно, что данное требование предъявляется и для диэлектрических оксидных слоев.

2.2.5. Электрофизические методы исследований

Метод вольт-фарадных характеристик позволяет определять распределение концентрации легирующей примеси по глубине пластин кремния. Метод основан на измерении емкости контактов металл-полупроводник при обратных напряжениях с дальнейшим расчетом концентрации легирующей примеси с помощью вычислительной машины. Конструктивно вычислительная машина объединена с вольт-фарадным характериографом в одном приборе, называемым аналоговым измерителем нестандартного типа 6817 со следующими параметрами:

Точность измерения – концентрации – 10%

– глубины обедненного слоя – 5%

– емкости – 5%

Эталонная емкость – 13 пФ

Диапазон измерений – концентрации – $(10^{12} - 10^{18}) \text{ см}^{-3}$

– глубины обедненного слоя – 0.03 – 30 мкм

– емкости – 0.1 – 100 пФ.

В качестве металлического контакта используют ртутный зонд диаметром от 160 до 200 мкм.

Вышеописанный метод позволяет контролировать неразрушающим способом профиль распределения легирующей примеси по глубине пластины.

Для определения величины дрейфа концентрации легирующей примеси по поверхности пластин, кроме метода ВИМС, используют метод вольт-фарадных характеристик.

Обычно, под поверхностными состояниями понимают состояния, находящиеся на границе (граничные состояния) и состояния, образуемые дефектами и примесями оксида.

Граничные состояния – это стационарные состояния, расположенные на плоскости, разделяющей полупроводник. Граничные состояния обычно связывают с быстрыми состояниями.

Таким образом, общая емкость структуры металл-полупроводник с поверхностными состояниями определяется в соответствии с выражением

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc} - C_{ss}}, \quad (2.1)$$

где C_{sc} – емкость объемного заряда кремния,

C_{ss} – емкость поверхностных состояний.

Емкость кремния определяется как емкость области пространственного заряда и выражается согласно теории Шоттки как

$$C_{sc} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_{Si} \cdot S}{w(V)}, \quad (2.2)$$

где $w(V)$ – ширина области пространственного заряда, зависящая от внешнего напряжения, $w(V) = \sqrt{2 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{Si} \cdot \frac{(\Phi_i - V)}{q \cdot N_{d,a}}}$,

ε_{Si} – диэлектрическая проницаемость кремния,

Φ_i – высота потенциального барьера,

$N_{d,a}$ – концентрация легирующей примеси,

q – заряд электрона.

Поскольку ширина зоны зависит от внешнего напряжения, то и емкость также зависит от напряжения. В тоже время емкость C_i остается постоянной.

Концентрация легирующей примеси определяется в режиме минимума характеристики, т.е. в так называемом режиме «инверсии». Емкость зоны в режиме инверсии C_{inv} определяется как

$$C_{inv} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{Si} \cdot S}{x_{\max}}, \quad (2.3)$$

где $x_{\max} = 2 \cdot \sqrt{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{Si} \cdot q^2 \cdot N_{d,a} \cdot k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{N_{d,a}}{n_i}\right)}$ – ширина области ОПЗ в инверсии,

n_i – собственная концентрация носителей

(например, для Si $n_i = 1.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$).

Таким образом, измеряя C_{inv} можно определить x_{\max} , а значит определить $N_{d,a}$. Зная $N_{d,a}$, можно рассчитать удельное сопротивление по формуле

$$\rho = \frac{1}{q \cdot \mu_c \cdot N_{d,a}}, \quad (2.4)$$

где μ_c – подвижность носителей зарядов (для электронного кремния – 1500 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, для дырочного 600 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

Итак: методом вольт-фарадных характеристик можно определить концентрацию легирующей примеси на поверхности и распределение ее по глубине.

Методом вольт-фарадных характеристик получена картина распределения легирующей примеси бора по глубине пластин (2.5.1). Измерения производились для четырех различных точек на поверхности пластины. Из анализа графика видно, что распределение концентрации бора по глубине пластины остается неизменным вплоть до 2.5 мкм. Затем наблюдается пик, связанный с эффектом каналирования: при легировании кремния методом ионной имплантации атомы бора, проникая в кремний на некоторую глубину, теряют свою энергию. Так как энергия при разгонке одна и та же, то и потеря ее происходит на одной и той же глубине. Таким образом, наличие дислокаций слабо влияет на распределение легирующей примеси по глубине пластин. Недостатки разгонки и технологии в основном влияют на распределение легирующей примеси по объему.

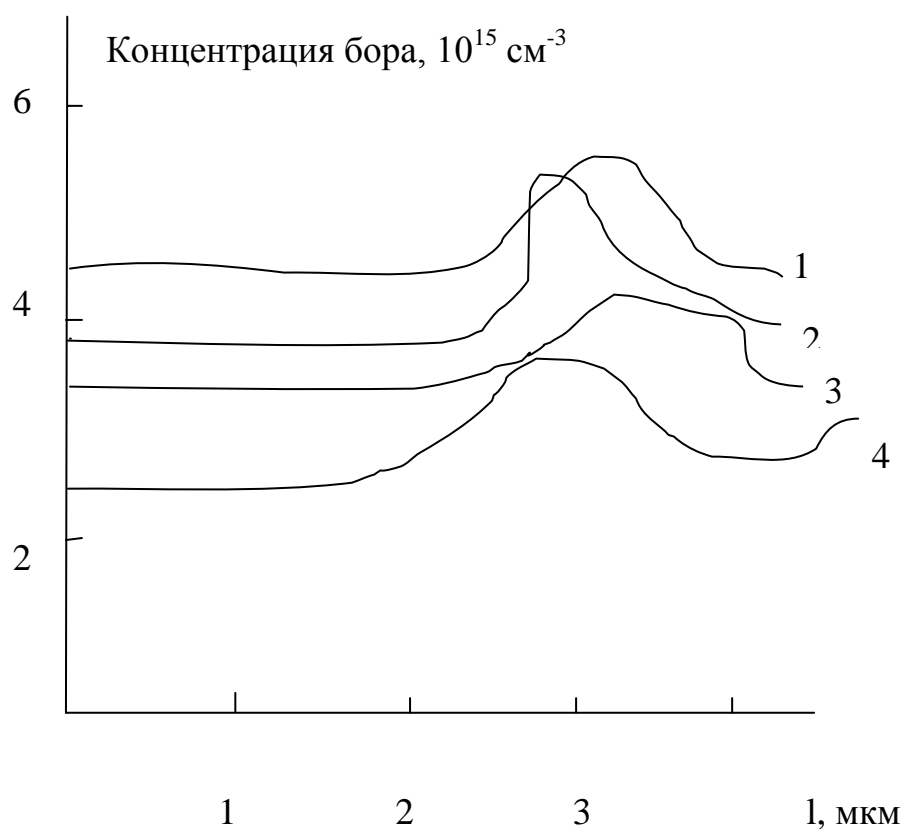


Рис. 2.5.1. Результаты расчёта распределения концентрации легирующей примеси (бора) по глубине пластины (кривые 1,2,3,4 соответствуют четырем разным точкам на поверхности пластины).

3. ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ Р-I-N-ФОТОПРИЕМНИКОВ ОТ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ

3.1. Закономерности формирования дефектов в готовых р-і-п-фотоприемниках. Роль процессов легирования и оксидирования в процессах дефектообразования

р-і-п-фотодиод [25] является наиболее распространенным фотодетектором, поскольку толщина обедненной области (слоя собственной проводимости) может быть создана такой, чтобы обеспечить оптимальную квантовую эффективность и быстродействие. На рис. 3.1.1 схематически представлены структура р-і-п-диода, его энергетическая диаграмма в условиях обратного смещения и распределение интенсивности излучения. Поглощение излучения в полупроводнике приводит к генерации электронно-дырочных пар. Пары, создаваемые в обедненной области или на расстоянии диффузионной длины от нее, разделяются электрическим полем, и во внешней цепи во время дрейфа носителей через обедненную область появляется ток.

Специфика исследования дефектов в р-і-п-структурах по сравнению с обычными р-п-структурами заключается в присутствии в р-і-п-структуре высокоомной і-области, в которой происходят процессы рекомбинации носителей зарядов. С одной стороны, наличие і-области приводит к улучшению коэффициентов инжекции в р-і-п-структуре, с другой стороны, присутствие повышенной концентрации дефектов в і-области приводит к появлению дополнительных рекомбинационных центров, что изменяет вышеприведенные параметры.

Сложность решения поставленной задачи определяется тем, что влияние разного вида дефектов на параметры р-і-п-фотоприёмников может быть как прямым, так и косвенным. Так, например, влияние «чистых» (не преципитированных) краевых и 60-градусных дислокаций заключается в

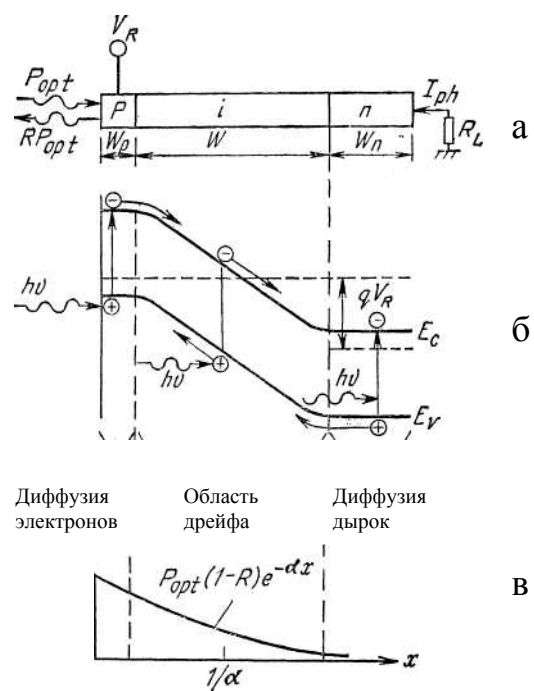


Рис. 3.1.1. Принцип работы фотодиода,

а — поперечный разрез р-і-п-диода;

б — зонная диаграмма в условиях обратного смещения;

в — распределение интенсивности излучения

изменении концентрации и подвижности носителей зарядов вследствие наличия области пространственного заряда, на которой происходит рассеяние. При этом дислокации образуют в запрещённой зоне полупроводника, в зависимости от типа проводимости, систему энергетических уровней акцепторного либо донорного типов. При достаточно больших концентрациях такого вида дислокаций (порядка 10^{12} м^{-2}), что редко наблюдается в реальных приборах, может происходить инверсия проводимости полупроводника и, при наличии сквозных дислокаций, могут наблюдаться эффекты закорачивания тока. Примеси в полупроводнике, скапливаясь в области ядра дислокаций, изменяют их электрические свойства.

Таким образом, точечные дефекты, образуя систему генерационно-рекомбинационных центров, также влияют на параметры структурных дефектов, что косвенным образом скажется на параметрах фотоприёмников.

Известно, что для изготовления кремниевых p-i-n-фотоприёмников применяют высокотемпературные процессы легирования, что приводит к возникновению дополнительных механических напряжений и деформаций, часто превышающих порог пластического течения и, как следствие, к образованию развитой дислокационной структуры в виде отдельных дислокаций или сеток дислокаций, состоящих, в основном, из краевых, 60-градусных дислокаций или частичных дислокаций. Исследование пластин кремния, в которых для создания n и p областей проводили процессы легирования, показало появление сеток дислокаций, состоящих из 60-градусных дислокаций. Около ядер дислокаций, вследствие присутствия так называемых «оборванных» либо «ненасыщенных» связей, формируется область пространственного заряда, на которой происходит рассеяние носителей зарядов. Эти связи образуют в p-кремнии донорные уровни вблизи середины запрещённой зоны, в n-кремнии эти связи образуют также расположенные акцепторные уровни. Таким образом, присутствие 60-градусных дислокаций влияет как на концентрацию, так и на общую подвижность носителей зарядов.

С целью выяснения структурного и примесного совершенства и влияния выявленных дефектов на дефектообразование в готовых р-і-n-приборах проведены исследования исходного кремния с помощью методов, приведенных во второй главе. На рисунке 3.1.2 и рисунке 3.1.3 изображены типичные картины дефектов слоистой неоднородности и дислокаций, которые получены при травлении поверхности исходной кремниевой пластины избирательным травителем Сиртля в течение 5 минут с предварительной обработкой в перекисноаммиачном растворе. Наблюдаемые концентрические окружности соответствуют областям уменьшенной энергии связи атомов кремния, что обычно связывается с накоплением в этих областях соединений углерода [22], кислородно-вакансионными комплексами или слоистой структурой пластины. Присутствие повышенной концентрации кислорода в области скопления дефектов слоистой неоднородности подтверждается результатами рентгеновского анализа («Cam Scan») и результатами расчётов спектров ЭОС (рис. 3.1.4). Замечено, что при нагревании пластин кремния до температуры 100⁰С в течение нескольких суток изображение дефектов слоистой неоднородности исчезало, что связано с процессами испарения кислородно-вакансионных комплексов и подтверждает кислородно-вакансионную природу дефектов. На месте исчезнувших дефектов выявлены структурные дефекты и выделения другой фазы (рис. 3.1.5). Установлено, что дефекты слоистой неоднородности при дальнейшей термообработке могут служить центрами образования дефектов упаковки (рис. 3.1.6). Эти дефекты в кремнии всегда имеют межузловую природу и представляют собой части лишней атомной плоскости, которая ограничена частичными краевыми дислокациями, а их электрическая активность определяется параметрами дислокаций, которые их ограничивают [26]. При термическом оксидировании пластин кремния и после удаления оксида установлено наличие на поверхности кремния тонкого слоя (порядка десятка нанометров) разупорядоченного кремния, толщина этого слоя зависела от толщины выращенного оксида. Свойства этого слоя хорошо изучены и описаны в [27]. Исследования пластин кремния после процессов

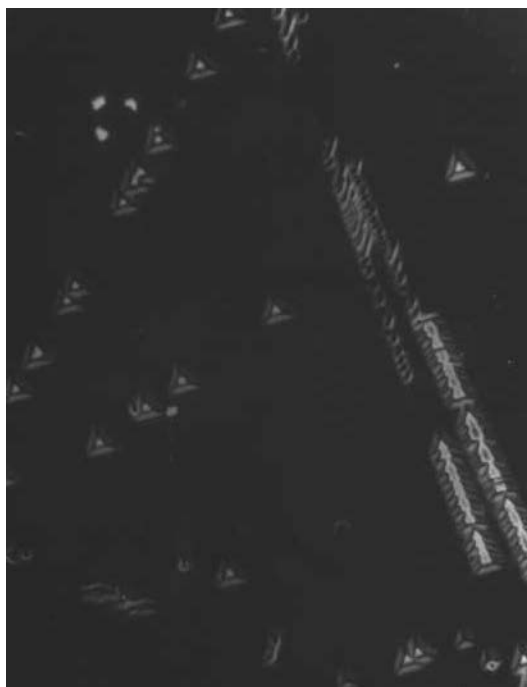


Рис. 3.1.2. Электронная типичная картина распределения дислокаций по поверхности пластины монокристаллического кремния, которая получена после обработки избирательным травителем Сиртля в течение 5 минут («Cam Scan») (исходный кремний, увеличение в 2300.)

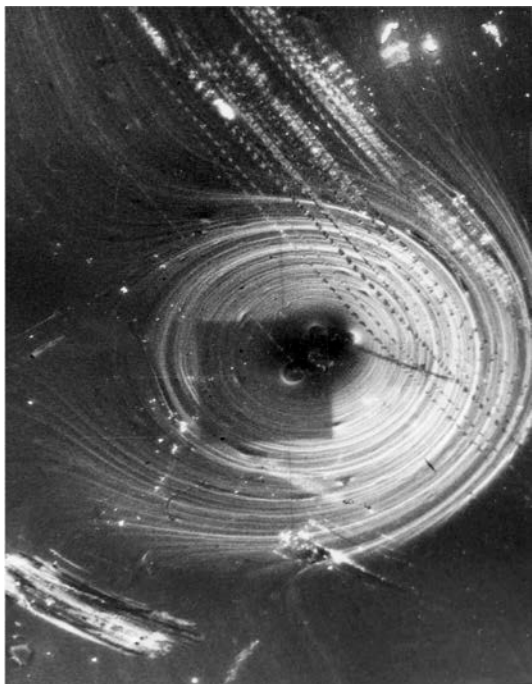


Рис. 3.1.3. Электронная типичная картина распределения дефектов слоистой неоднородности по поверхности монокристаллического кремния, которая получена после обработки избирательным травителем Сиртля в течение 5 минут («Cam Scan») (исходный кремний, увеличение в 2300 раз).

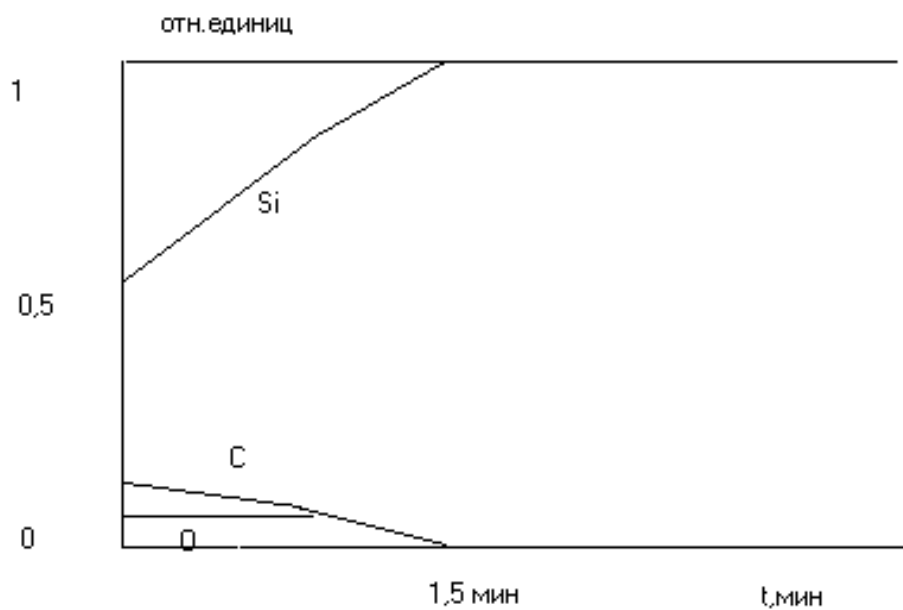


Рис. 3.1.4. Результаты расчётов спектров ЭОС в районе дефектов слоистой неоднородности (исходный кремний, по оси абсцисс отмечено время травления поверхности ионами аргона, по оси ординат - массовый процент элементов, 1 соответствует 100% и т.д.).

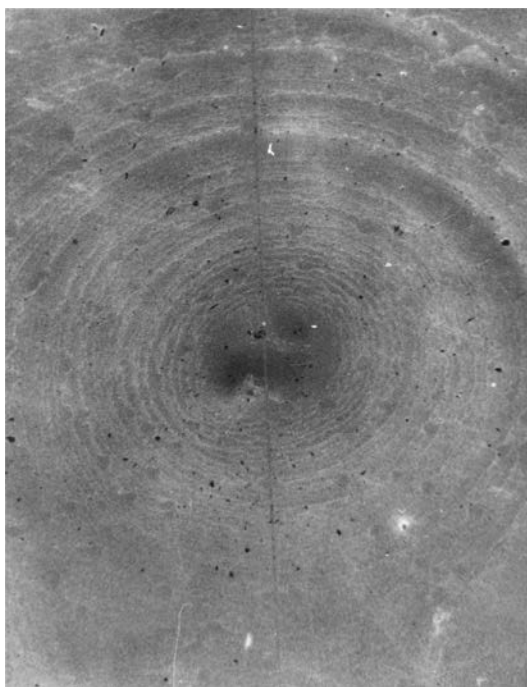


Рис. 3.1.5. Электронная картина дефектов слоистой неоднородности после прогрева при $t^0 = 100^0$ С («Cam Scan») (исходный кремний, увеличение в 4300 раз).



Рис. 3.1.6. Оптическое изображение типичной картины дефектов упаковки (получена после снятия защитного оксида и обработки избирательным травителем в течение 7 минут) (готовый прибор, увеличение в 1300 раз).

ионного легирования показали, что основным видом дефектов являются дислокационные сетки, залегающие на некотором расстоянии от поверхности кремния. С помощью метода ВИМС (последующим анализом отношения ионного тока легирующей примеси (в нашем случае ионного тока бора) к ионному току кремния) выяснено, что дислокационные сетки располагаются в областях максимума плотности легирующей примеси (то, что легирующая примесь имеет максимум плотности на некотором расстоянии от поверхности вполне объяснимо в рамках теории каналирования), т.е. в местах максимальных значений деформационного потенциала. Появление этих сеток не связывалось с наличием на поверхности тонкого (до 10 нм) защитного низкотемпературного пиролитического оксида, так как эти сетки появлялись после легирования и в отсутствие оксида. Эти сетки состоят, в основном, из 60-градусных дислокаций (рис. 3.1.7). В нашем случае мелкого p-i-перехода глубина залегания дислокационных сеток составляла до 0.5 мкм. Скапливаясь в этих областях, атомы примеси занимают положение в междоузлиях, что в соответствии с законом Вегарда вызывает появление относительных деформаций $\varepsilon = \omega \cdot C$, где ω – постоянная Вегарда, C – концентрация легирующей примеси (в атомных долях). Плотность дислокаций в соответствии с анализом, проведенным на «Cam Scan», в образцах легированного бором кремния составляла до 10^8 м^{-2} . Методом ЭОС и рентгеновским методом на «Cam Scan» установлено, что вдоль линий дислокаций и в местах пересечения линий дислокаций скапливаются примеси, в основном, кислород (в отличие от случая окисления пластин кремния, когда вдоль дислокационных линий в сетках скапливались соединения кремния с кислородом типа SiO_x) [27]. Кислород скапливается в областях максимального изменения деформационного потенциала около ядер дислокаций. В зависимости от положения атомов кислорода в кристаллической решётке он проявляет электрическую активность или является электрически пассивным. Так, атом кислорода, который занимает положение в междоузлии, не проявляет электрической активности. Кислород становится электрически активным, если

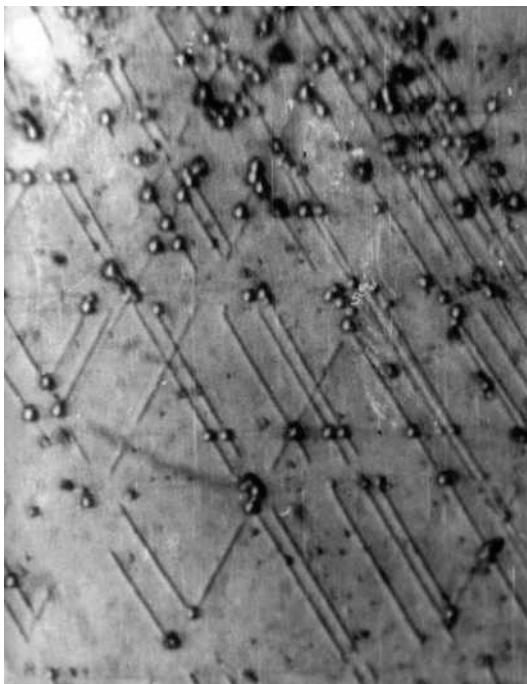
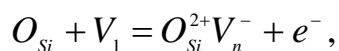


Рис. 3.1.7. Электронная типичная картина дислокационных сеток, полученная после обработки в избирательном травителе Сиртля в течение 2 минут (готовый прибор, увеличение в 1000 раз).

его атом замещает атом кремния в узле кристаллической решётки или, взаимодействуя с близлежащей вакансией, образует комплексы «кислород в узле – вакансия» в соответствии с реакциями



где O_m – межузельный кислород,

O_{Si} – атом кислорода в узле решётки,

V_{Si} – вакансия кремния,

V_1 – вакансия, расположенная рядом с узельным кислородом.

Первая реакция переводит межузельный кислород в узельный, а вторая реакция показывает, как этот узельный атом кислорода соединяется с ближайшей соседней вакансией с отдачей одного из своих валентных электрона. В p-кремнии кислород проявляет донорные свойства и образует дополнительные энергетические уровни. Кроме того, скапливаясь в области ядер дислокаций, электрически активный кислород влияет на параметры краевых дислокаций, взаимодействуя с «ненасыщенными» связями. При этом происходит изменение радиуса пространственного заряда краевых дислокаций. Кроме кислорода в пластинах кремния методом ЭОС был обнаружен углерод (рис. 3.1.4). Сам углерод в кремнии не образует электрически активных энергетических уровней [21]. Электрическую активность проявляют соединения типа $Si_x C_y$ и $Si_x C_y O_z$, которые обнаружены не были. Поскольку процесс изготовления кремниевых p-i-n-фотоприёмников сопровождается большим количеством высокотемпературных операций, можно предположить, что кислород в кремнии в районе ядер дислокаций находится в электрически активном состоянии.

3.2. Выявление основных дефектозависящих фотоэлектрических параметров (квантовой эффективности η и коэффициента усиления фототока K) p-i-n-фотоприемников

Рассмотрим основные параметры кремниевых p-i-n-фотоприёмников, которые зависят от структурного и примесного совершенства кремния (приведенные формулы служат лишь для проведения качественного и полуколичественного анализа зависимостей).

Квантовая эффективность представляет собой число фотогенерированных электронно-дырочных пар, отнесенное к числу падающих фотонов:

$$\eta = \frac{I_p / q}{P_{opt} / (h\nu)}. \quad (3.1)$$

Для квантовой эффективности получаем

$$\eta = (1 - R) \cdot \left(1 - \frac{e^{-\alpha \cdot W}}{1 + \alpha \cdot L_p} \right), \quad (3.2)$$

где $R = 0.4$ – коэффициент отражения,

$\alpha = 10^7 \text{ м}^{-1}$ – коэффициент поглощения.

$W = 1/\alpha$ – длина i-области,

$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ – диффузионная длина дырок,

$D_p = 13.1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии дырок.

$$\text{Или} \quad \eta = (1 - R) \cdot \left(1 - \frac{e^{-\alpha \cdot W}}{1 + \alpha \cdot \sqrt{D_p \tau_p}} \right). \quad (3.3)$$

Так как освещение фотоприемника осуществляется со стороны p-области, то коэффициент усиления фототока определяется выражением

$$K = \frac{\tau_p}{t_p}, \quad (3.4)$$

где $t_p = \frac{L}{v_{pd}}$ – время пролёта носителей заряда (дырок).

Подставив $v_{pd} = \mu_p \cdot E$ – дрейфовую скорость дырок, получим

$$K = \frac{\tau_p \cdot \mu_p \cdot E}{L}, \quad (3.5)$$

где $E = 5 \cdot 10^3 \text{ В/м}$ – напряжённость электрического поля,

$L = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ – длина кристалла фотоприёмника.

Для получения высокой квантовой эффективности желательно, чтобы коэффициент отражения был мал и выполнялось условие $\alpha \cdot W \gg 1$. Однако при $W \gg 1/\alpha$ может оказаться значительным время пролета.

Поэтому для получения высокой квантовой эффективности необходимо либо уменьшить коэффициент отражения, либо создать условия для выполнения $\alpha \cdot W \gg 1$ либо, чтобы выполнялось $\alpha \cdot L_p \gg 1$, что достигается при увеличении τ_p .

Влияние точечных и структурных дефектов сводится, в основном, к изменению таких параметров как τ_p и t (μ). При исследовании электрофизических характеристик и параметров р-і-п-фотоприёмников выяснено, что сильнее всего зависят от дефектности и примесного состава, коэффициент усиления, темновой ток и квантовый выход. Причём, время жизни неосновных носителей имеет обратную зависимость от плотности дислокаций $\tau_p = \frac{15}{N}$, где N измеряется в см^{-2} , а скорость рекомбинации пропорциональна плотности дислокаций вне зависимости от их вида.

Время жизни дырок в общем случае определяется как

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{1}{\tau_{p0}} + \frac{1}{\tau_{\text{дис.}}}, \quad (3.6)$$

где τ_{p0} – время жизни дырок в бездефектном кремнии (для данного интервала температур ($T=300 - 500 \text{ К}$) можно считать $\tau_{0p} \approx \text{const.}$, $\tau_{0p} = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}$),

$$\tau_{\text{дис.}} = 0.1 \frac{3}{8Nr\nu} \quad (3.7)$$

– время релаксации при рассеянии носителей заряда на дислокациях.

Здесь N – поверхностная плотность дислокаций,

r – радиус цилиндрического пространственного заряда дислокации,

$v = \sqrt{\frac{2kT}{m_p^*}}$ – тепловая скорость рассеиваемой дырки,

$m_p^* = 0.16m_0$ – эффективная масса дырки,

$m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона.

Тогда
$$v = \sqrt{\frac{2kT}{0.16m_0}}. \quad (3.8)$$

Подвижность дырок в общем случае определяется как

$$\frac{1}{\mu_p} = \frac{1}{\mu_{p0}} + \frac{1}{\mu_{дис.}}, \quad (3.9)$$

где
$$\mu_{0p} = 2.4 \cdot 10^4 \cdot T^{-2.3} \frac{M^2}{B \cdot c} \quad (3.10)$$

– подвижность дырок в отсутствие дефектов (фононный вклад),

$$\mu_{дис.} = \frac{e \cdot \tau_{дис.}}{m_p^*} = \frac{e \cdot \tau_{дис.}}{0.16m_0} \quad (3.11)$$

– дрейфовая подвижность дырок при рассеянии на дислокациях.

Радиус цилиндрического пространственного заряда дислокации в р-кремнии равен

$$r = \left[\frac{f}{\pi c N_a} \right]^{1/2}, \quad (3.12)$$

где $N_a = 10^{21} \text{ м}^{-3}$ – концентрация легирующей примеси (бора),

$c = 10^{-7} \text{ м}$ – среднее расстояние между ненасыщенными валентными связями;

$$f = \frac{1}{1 + \frac{1}{g} \cdot e^{\frac{E_d - E_f}{kT}}} \text{ – степень заполнения акцепторных уровней дислокации}$$

$g = 1$ – весовой фактор,

T – абсолютная температура,

$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана,

$$E_d - E_f = 0.2 \text{ эВ.}$$

Таким образом,

$$f = \frac{1}{1 + e^{\frac{0.2 \text{ эВ}}{kT}}}. \quad (3.13)$$

На практике коэффициент усиления фототока определяют как отношение фототока $I_\phi = I - I_m$ при $0 < U$ к фототоку I_0 при обратном малом напряжении $U \approx 0$:

$$K = \frac{I_\phi}{I_0} = \frac{I - I_m}{I_0}, \quad (3.14)$$

где I – полный ток

I_m – темновой ток.

3.3. Установление механизма влияния дефектов на фотоэлектрические параметры (K и η) и определение граничных плотностей дислокаций, влияющих на эти параметры

Надежность р-і-n-фотодиодов на основе кремния обеспечивается многими факторами, в том числе стабильностью фотоэлектрических параметров. Зависимость параметров фотоприемника от собственных шумов является очень существенной, поскольку именно шум прибора, как известно [25], определяет его пороговую чувствительность. Уровень шума определяется величиной темнового тока

$$I_{ш} = \sqrt{2 \cdot q \cdot \Delta f \cdot (I_m + I)}, \quad (3.15)$$

где q – заряд электрона,

Δf – полоса частот, в которой происходит излучение.

Оптимальной является конструкция, в которой толщина кристалла фотодиода равна глубине поглощения принимаемого излучения.

В общем случае темновой ток I_m , протекающий через р-п-переход, определяется суммой диффузионного тока в нейтральной области $I_{диф.}$ и генерационного в обедненной области $I_{ген.}$:

$$I_m = I_{диф.} + I_{ген.} \quad (3.16)$$

Обедненная область р-і-п-фотодиодов, оптимизированных для регистрации длин волн более 1 мкм, обычно растянута на весь объем кристалла фотодиода таким образом, что нейтральная область практически отсутствует и ею можно пренебречь. Таким образом, диффузионную составляющую темнового тока можно не учитывать. Поскольку диффузионный ток р-і-п-фотодиодов пропорционален ширине области пространственного заряда (ОПЗ) [25], темновой ток в рассматриваемом случае определяется генерационной составляющей и пропорционален ширине ОПЗ:

$$I_m \cong I_{ген.} = \frac{q \cdot W \cdot n_i}{2 \cdot \tau_n}, \quad (3.17)$$

где q – заряд электрона,

n_i – собственная концентрация носителей тока в полупроводнике,

τ_n – время жизни неосновных носителей (здесь – электронов).

Известно [28], что изменения электронных состояний на межзеренных границах (МЗГ), возникающие при высокотемпературных операциях, обуславливают появление S-образной вольт-амперной характеристики (ВАХ) при прямых смещениях ($U > 0$) в поликристаллических кремниевых структурах с р-п-переходом. Возникновение S-образной (ВАХ) связано с шунтированием р-п-перехода n^+ -каналом вдоль МЗГ [29].

Поскольку поликристалл можно в грубом приближении рассматривать как монокристалл, содержащий большое количество структурных дефектов (дислокаций), то следует ожидать, что для такого монокристалла также будет наблюдаться S-образная ВАХ.

Из всего сказанного очевидно, что для выявления фотоприемников, содержащих структурные дефекты, необходимо производить отбор p-i-n-структур, обладающих S-образной ВАХ и (или) высоким темновым током I_m .

Действительно, как показал комплексный анализ (ВИМС, РЭМП, ЭОС и вольт-фарадные характеристики) таких фотоприемников, в местах начала пика концентрации легирующей примеси (бора) (рис. 2.5.1) на глубине 2 мкм наблюдается мелкоблочная структура. По мере увеличения глубины анализа структура блоков становится крупнее, а угол их взаимной разориентации уменьшается. На глубине 4 мкм имеем бездислокационный кремний. К местам наличия дислокаций диффундирует кислород, который преципитирует краевые дислокации (на границах блоков). В местах пересечения краевых дислокаций (в узлах) размер потенциальной ямы увеличивается вдвое (для плоскости), поэтому сюда стекает вдвое больше электрически активных примесей, т.е. кислорода (рис. 3.1.4). Из анализа снимков (рис. 3.1.7) по ямкам травления видно, что кислород образует шарики в вершинах дислокационных блоков, а вдоль границ блоков преципитируют краевые дислокации.

При $T = 300$ К для большой плотности дислокаций $N = 10^{12} \text{ м}^{-2}$ квантовая эффективность $\eta = 0.6$, а коэффициент усиления фототока $K \ll 1$. Понятно, что такие фотоприемники не имеют практической ценности, так как не способны усиливать сигнал. Анализируя значения подвижностей $\mu_{0p} = 482 \cdot 10^{-4} \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ и

$\mu_{\text{дис.}} = 230.8 \frac{\text{м}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ для фотоприемников с такой поверхностной плотностью дислокаций, рассчитанных по формулам (3.10) и (3.11) можно сделать вывод, что вкладом «чистых» 60-градусных дислокаций в общую подвижность при плотности дислокаций порядка 10^{12} м^{-2} можно пренебречь. Это хорошо совпадает с литературными данными, в соответствии с которыми, «чистые» 60-градусные дислокации приведенных плотностей не оказывают существенное влияние на параметры фотоприёмников [30]. Влияние «чистых» 60-градусных дислокаций проявляется при плотностях дислокаций порядка 10^{14} м^{-2} , что на

практике редко наблюдается. При такой плотности дислокаций может наступить инверсия проводимости кремния. Методом ВИМС было установлено, что плотность легирующей примеси (бора) изменяется по пластине в 3,5 раза, что, в свою очередь, повлияет на положение уровня Ферми и параметры р-і-п-фотоприёмников. Кроме этого, такое поведение легирующей примеси приводит к изменению параметров 60-градусных дислокаций. Так, например, при изменении концентрации легирующей примеси в 3,5 раза, радиус пространственного заряда дислокации уменьшится в 1,8 раза, что, в свою очередь, приведёт к такому же увеличению подвижности $\mu_{\text{дис.}}$.

С целью выяснения, при каких плотностях дислокаций фотоприемники могут усиливать сигнал, мы положили в (3.5) $K=1$ и с учетом (3.7), пренебрегая $\mu_{\text{дис.}}$, получили:

$$N = \frac{0.3 \cdot \mu_{0p} \cdot E}{8 \cdot r \cdot v \cdot L} \cong 10^7 \text{ м}^{-2}. \quad (3.18)$$

То есть, при поверхностных плотностях дислокаций $N \leq 10^7 \text{ м}^{-2}$: $K \geq 1$, а $\eta = 0.6 = \text{const.}$. При $N > 10^7 \text{ м}^{-2}$: K резко стремится к нулю, а квантовая эффективность (которая не зависела от плотности дислокаций вплоть до $N = 10^{12} \text{ м}^{-2}$) начинает зависеть от N , убывая. Это прекрасно согласуется с экспериментом (рис. 3.3.1, рис. 3.3.2).

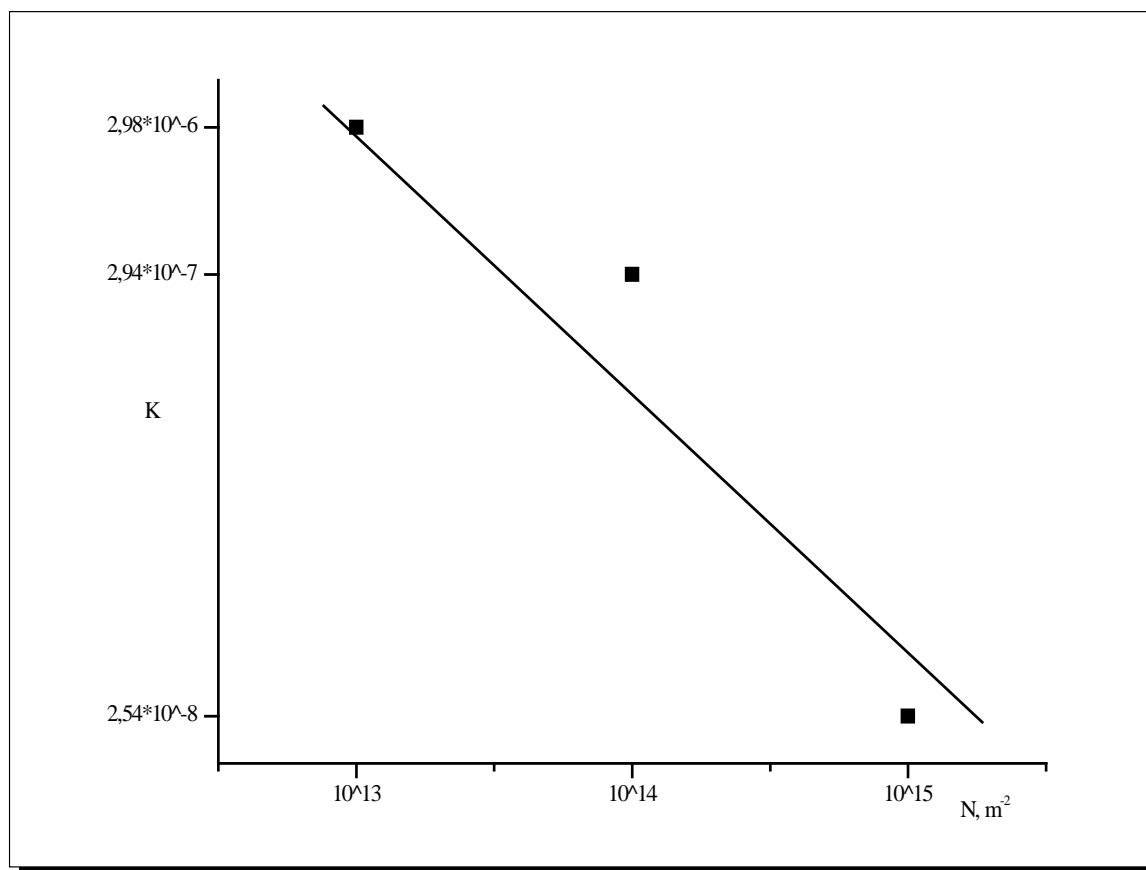


Рис. 3.3.1. Зависимость коэффициента усиления фототока от поверхностной плотности дислокаций ($T = 300 \text{ K}$).

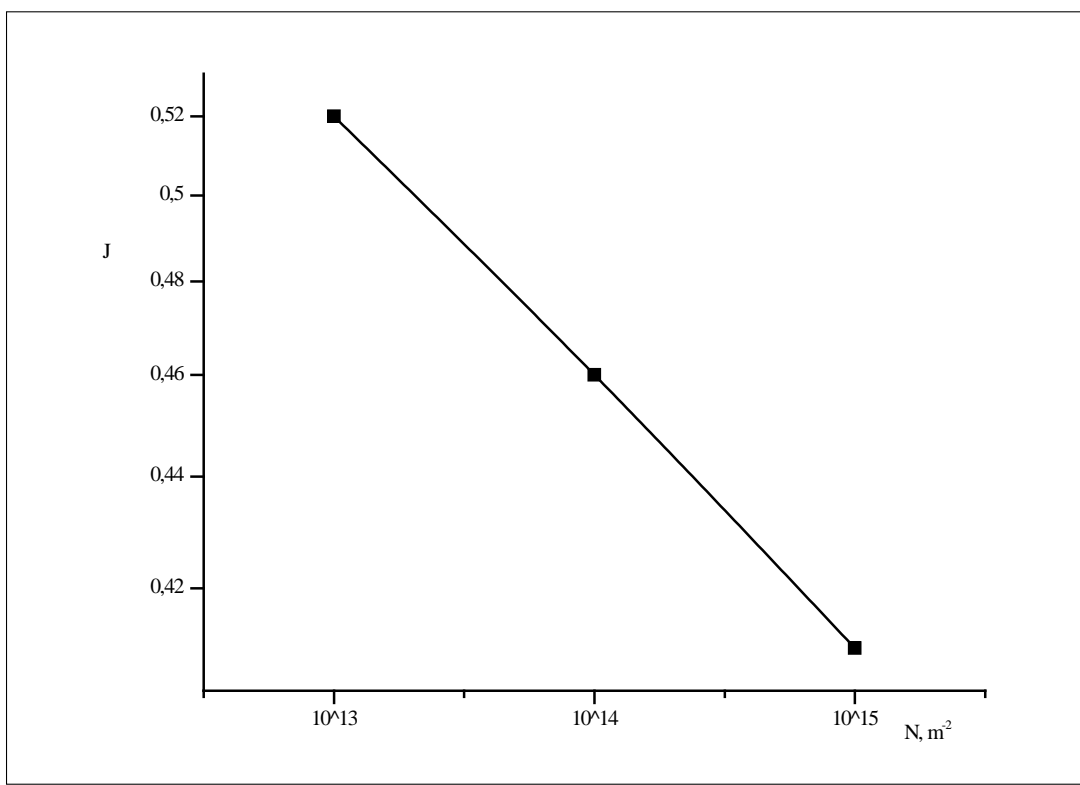


Рис. 3.3.2. Зависимость квантовой эффективности от поверхностной плотности дислокаций ($T = 300 \text{ K}$).

3.4. Анализ температурных зависимостей основных фотоэлектрических параметров p-i-n-фотоприемников (K и η)

Были измерены температурные зависимости коэффициента усиления фототока и квантовой эффективности для фотоприемников с поверхностной плотностью дислокаций $N = 10^7 \text{ м}^{-2}$ в диапазоне температур $T = 300 \div 500 \text{ К}$ с шагом $\Delta T = 10 \text{ К}$.

Эксперимент показал, что для данных плотностей дислокаций квантовая эффективность не зависит от температуры. Температурная зависимость коэффициента усиления фототока представлена на рис. 3.4.1. На том же графике для сравнения представлена температурная зависимость коэффициента усиления фототока для бездислокационного кремния $N = 0 \text{ м}^{-2}$, полученная аналитически.

Из анализа графиков видно, что наличие дислокаций приводит к более резкому спаду кривой, то есть оказывает тот же эффект, что и повышение температуры.

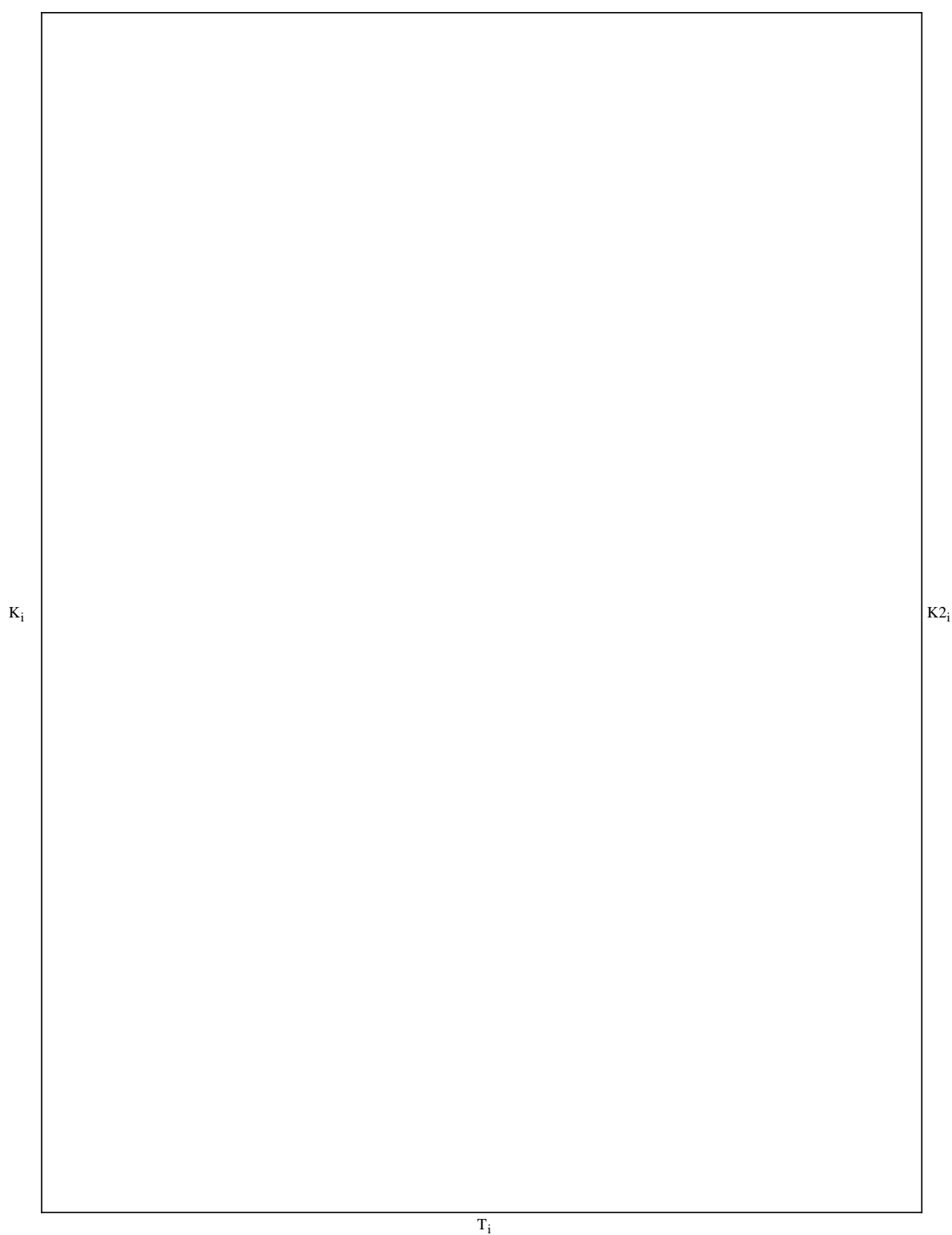


Рис. 3.4.1. Температурная зависимость коэффициента усиления фототока

$N = 10^7 \text{ м}^{-2}$ - пунктир;

$N = 0 \text{ м}^{-2}$ - сплошная.

3.5. 3.5. Влияние технологических параметров изготовления на основные фотоэлектрические параметры р-і-п-фотоприемников

Помимо упомянутых в разделе 3.3. составляющих темнового тока (3.16), существует также вклад, обусловленный особенностью технологических процессов, с помощью которых изготавливаются современные кристаллы р-і-п-фотодиодов. А именно – генерация носителей тока на поверхности раздела кремний - оксид кремния и в области выхода р-п-перехода на поверхность кристалла (поверхностная составляющая).

Для уменьшения темнового тока р-і-п-фотодиодов было предложено охранный кольцо, изотипное р-п-переходу, которое, охватывая фоточувствительный элемент фотодиода, отсекает его от периферии кристалла фотодиода. Таким образом, часть носителей тока, генерированных в поверхностной зоне за пределами выхода р-п-перехода на поверхность, способных достичь р-п-переход, собирается охранным кольцом. При этом общая величина темнового тока фоточувствительного элемента уменьшается. Анализ РЭМП показал, что наличие дислокаций приводит к нарушению фотолитографических процессов, что влияет на сплошность металлизации охранный кольца (рис. 3.5.1) и омического обратного контакта (рис. 3.5.2). Это увеличивает токи утечки кольца и ухудшает омичность обратного контакта. К ухудшению омичности переднего (верхнего) контакта приводит наличие оксидных соединений на контактной металлизации, что проявляется при обработке металлического контакта водным раствором HF (рис. 3.5.3).

Неоднородность легирования кремния будет влиять на положение уровня Ферми, что скажется на заселённости активаторных уровней и параметрах структурных дефектов через изменение радиуса цилиндрического пространственного заряда дислокации. Это, в свою очередь, приведёт к изменению параметров кремниевых р-і-п-фотоприёмников.

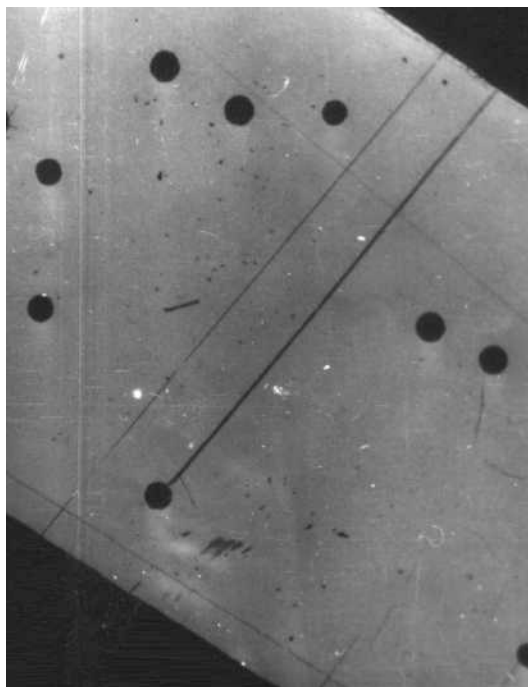


Рис. 3.5.1. Электронное изображение дефектов охранного кольца (готовый прибор, увеличение в 800 раз).



Рис. 3.5.2. Электронное изображение дефектов обратной металлизации (готовый прибор, увеличение в 500 раз).



Рис. 3.5.3. Электронное изображение прямого (верхнего) омического контакта, обработанного в водном растворе HF (готовый прибор, увеличение в 1000 раз).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что повышение температуры приводит к возрастанию шумов, поскольку при нагревании возрастают генерационные токи неосновных носителей в области собственной проводимости р-і-п-фотоприемников. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению основных фотоэлектрических параметров р-і-п-фотоприемников (K и η). Тот же эффект наблюдается при повышении поверхностной плотности дислокаций.

2. Изменяя такие параметры как плотность дислокаций и температуру, можно управлять основными фотоэлектрическими параметрами инфракрасных кремниевых р-і-п-фотоприемников.

3. Выяснено, что невозможно рассматривать отдельно влияние точечных и структурных дефектов на основные параметры р-і-п-фотоприемников, поскольку точечные влияют на параметры приборов как прямо (создавая генерационно-рекомбинационные уровни), так и косвенно, (через изменение параметров структурных дефектов).

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Пуанкаре А. Избранные труды. - М.; Наука, 1974.-т.3.-771с.
2. Пшеничников Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. - М.; Металлургия, 1974.-600с.
3. Вольтерра В. Теория функционалов, интегральных и интегродифференциальных уравнений. - М.; Наука, 1982.-304с.
4. Владимиров В.И., Романов А.Е. Дисклинации. Экспериментальное исследование и теоретическое описание. - Л.; ЛИЯФ, 1982.-149с.
5. Лурье Л.И. Теория упругости. - М.; Наука, 1970.- 939с.
6. Де Вит. Континуальная теория дислокации. - М.; Мир, 1977.-208с.
7. Макаренко Л.Ф., Коршунов Ф.П., Ластовский С.Б., Замятин Н.И. // Физика и техника полупроводников, 2003, т. 37, №5, с. 629-633.
8. Меженный М.В., Мильвидский М.Г., Павлов В.Ф., Резник В.Я. // Физика твердого тела, 2002, т. 44, №7, с. 1230-1235.
9. Меженный М.В., Мильвидский М.Г., Резник В.Я. // Физика твердого тела, 2002, т. 44, №7, с. 1224-1229.
10. Богатов Н.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999, №8.с.66-69.
11. Заставной А.В. Король В.М. Орлов П.Б. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999, №8.с.70-75.
12. Панин Г.Н. Кононенко О.В., Матвеева Л.А., Волков В.Т., Матвеев В.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001, №8.с.10-14.
13. Чалдышев В.А., Помогаева А.В. // Известия ВУЗов. Физика. 2000 №12, с. 39-44.
14. Пелещак Р.М. // УФЖ, 2000. т.45. №6. с.738-743.
15. Кладько В.П., Даценко Л.И., Максименко З.В., Кладько И.В. // УФЖ, 2001, т.46, №7. с. 749-751.
16. Макара В.А., Стебленко Л.П., Горидько М.Я., Коломиец А.М., Кравченко

- В.М. // УФЖ, 2001.т.46, №9. с. 963-969.
17. Махиямов Ш., Турсунов Н.А., Хакимов З.М., Ашуров М., Исмаев Е.И., Тищенко В.В. // УФЖ, 2003, т.48, №2. с.132-139.
18. Пагава Т.А., Бакелейшвили З.В., Кутелия Э.Р., Майсурадзе Н.И. // УФЖ, 2003. т.48, №5. с.435-437.
19. Булавенко С.Ю., Коваль И.П., Кулин С.П., Мельник П.Ю., Находкин Н.Г. // УФЖ, 2004, т.49, №7. с.673-677.
20. Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках.- М.: Мир, 1974-464 с.
21. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. - М.: Мир, 1984.-472 с.
22. Кулинич О.А., Лисовская А.А., Садова Н.Н. // УФЖ, 1990, т.35, №11. с.1691-1695.
23. Микроанализ и растворовая электронная микроскопия. /Под ред. Ф. Морис, Л. Мени. М. Металлургия. 1985.с. 498.
24. Карлсон Т. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопии. Л. Машиностроение. 1981.с. 431.
25. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. – М., Мир, 1984. - т.2. - 270с.
26. Глауберман М.А., Кулинич О.А. // УФЖ, 2002, т.47, №8. с.779-784.
27. Кулинич О.А., Глауберман М.А., Садова Н.Н. // Известия ВУЗов. Физика. 2003 №10, с. 63-66.
28. Саидов М.С., Абдурахманов Б.М., Алиев Р., Саидов А.С. // ФТП, 1996, т. 30, с.128.
29. Алиев Р. // Физика и техника полупроводников, 1997, т. 31, №4, с. 425-426.
30. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. – М., Металлургия, 1984. – 256с.