

УДК 621.315.592

*Е. А. ТОЛКАЧЕВА, Л. И. МУРИН, член-корреспондент Ф. П. КОРШУНОВ***ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ КОМПЛЕКСА  
ДИВАКАНСИЯ–ДВА АТОМА КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ***ИПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь  
talkachova@physics.by; murin@ifftp.bas-net.by; korshun@ifftp.bas-net.by*

Методом низкотемпературной ИК фурье-спектроскопии исследованы процессы образования и отжига вакансионно-кислородных комплексов  $V_nO_m$  в облученных быстрыми электронами кристаллах кремния, полученных методом Чохральского. Приведен ряд аргументов, позволяющих утверждать, что полоса поглощения у  $829,3\text{ см}^{-1}$  является локальной колебательной модой комплекса дивакансия–два атома кислорода  $V_2O_2$ .

*Ключевые слова:* кремний, облучение, отжиг, вакансионно-кислородные комплексы, ИК поглощение.

*E. A. TOLKACHEVA, L. I. MURIN, F. P. KORSHUNOV***LOCAL VIBRATIONAL MODES OF THE COMPLEX CONSISTING OF DIVACANCY  
AND TWO OXYGEN ATOMS IN SILICON***Scientific and Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
talkachova@physics.by; murin@ifftp.bas-net.by; korshun@ifftp.bas-net.by*

The processes of formation and annealing of vacancy–oxygen-related  $V_nO_m$  complexes in Czochralski-grown silicon crystals irradiated with fast electrons have been investigated by means of low-temperature IR Fourier spectroscopy. A number of arguments are presented confirming the identification of the vibrational absorption band at  $829.3\text{ cm}^{-1}$  as arising from the  $V_2O_2$  defect.

*Keywords:* silicon, irradiation, annealing, vacancy-oxygen-related complexes, IR absorption.

**Введение.** Кремний продолжает оставаться базовым материалом современной микро- и нано-электроники. Наиболее важной технологической примесью (после основных легирующих) в кремнии является кислород [1; 2]. Высокотемпературные обработки, а также облучение высокоэнергетическими частицами кислородосодержащих кристаллов Si и их последующий отжиг приводят к образованию различного рода электрически и оптически активных центров, включающих в свой состав примесные атомы кислорода [1–3]. Из них особый интерес представляют вакансионно-кислородные комплексы  $V_nO_m$ . Благодаря высокой термической стабильности такие комплексы могут служить эффективными центрами рекомбинации неосновных носителей заряда и следует ожидать их применения в радиационной технологии изготовления кремниевых быстродействующих приборов [4]. Кроме того, предполагается [5], что некоторые из этих комплексов являются центрами зарождения кислородных преципитатов, формирование которых используется в современной технологии кремниевых приборов и интегральных микросхем для геттерирования нежелательных примесей (Cu, Fe и т. д.). В связи с этим механизмы формирования и свойства кислородосодержащих центров в кремнии уже в течение ряда лет интенсивно исследуются.

Одной из наиболее успешно применяющихся методик исследования кислородосодержащих центров в кремнии является спектроскопия локальных колебательных мод (ЛКМ) [3; 6]. В частности, методом ИК поглощения была проведена идентификация кислородных димеров и тримеров [7] и ряда вакансионно-кислородных комплексов, в том числе  $VO_3$  и  $VO_4$  [8],  $V_2O$  и  $V_3O$

[9; 10]. В то же время имеющиеся в литературе данные о локальных колебательных модах более сложных комплексов  $V_nO_m$  ( $n \geq 2$ ,  $m \geq 2$ ), в том числе и комплексов  $V_2O_2$ , весьма ограничены и во многом противоречивы.

Структура комплекса  $V_2O_2$  была установлена в результате детального исследования методом ЭПР спектра P2 в кристаллах кремния, облученных большими дозами электронов [11]. В данном комплексе два атома кислорода формируют  $Si-O_s-Si$  связи в двух рядом расположенных вакансиях. Образование этого центра наблюдалось в области температур 300–350 °С, когда имел место отжиг VO и  $V_2O$  дефектов. При дальнейшем повышении температуры концентрация комплекса  $V_2O_2$  начинает снижаться и после отжига при 400 °С в течение 30 мин она становится незначительной [11].

Первая попытка определить положение локальных колебательных мод, обусловленных  $V_2O_2$ , предпринятая в работе [12], оказалась неудачной. Авторы ошибочно приписали данному комплексу полосу ИК поглощения у  $1000\text{ см}^{-1}$  (измерения при комнатной температуре). Позднее было показано, что эта полоса обусловлена колебаниями одного из атомов кислорода в комплексе  $VO_3$  (см. [3; 6; 8] и ссылки там). Очевидно, что частоты локальных колебаний атомов кислорода в составе комплексов  $V_nO_m$  ( $n \geq m$ ), в том числе и комплексов  $V_2O_2$ , должны быть близки к таковым для атома кислорода в комплексе VO (А-центре) [9; 10], поскольку во всех случаях в колебаниях участвуют аналогичные структурные единицы  $Si-O_s-Si$ , на которые ближайшее окружение оказывает слабое возмущение. Действительно, еще в работе Рамдаса и Рао [13] было обнаружено, что в процессе отжига нейтронно-облученных образцов кремния в интервале температур 200–400 °С имеет место формирование сложной колебательной структуры в области волновых чисел  $825\text{--}850\text{ см}^{-1}$ , т. е. вблизи основной полосы поглощения у  $836\text{ см}^{-1}$ , обусловленной А-центром. Новые полосы были названы сателлитами, наиболее явно выраженные из них и расположенные у  $829$ ,  $833$  и  $842\text{ см}^{-1}$  были обозначены как  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$ . Только недавно [9; 10] было показано, что сателлиты  $S_2$  и  $S_3$  обусловлены колебаниями атомов кислорода в комплексах  $V_2O$  и  $V_3O$ . Что касается сателлита  $S_1$  (полоса у  $829\text{ см}^{-1}$ ), то ранее в работе [3] было высказано предположение, что данная полоса может быть обусловлена комплексом  $V_2O_2$ . В настоящей работе мы приводим ряд новых данных, позволяющих достаточно надежно идентифицировать колебательную полосу у  $829\text{ см}^{-1}$  как обусловленную колебаниями атомов кислорода в составе комплекса  $V_2O_2$ .

**Материалы и методы исследований.** Исследовались кристаллы кремния *n*-типа ( $[P] = (5\text{--}50) \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$ ), полученные методом Чохральского (Cz-Si). Концентрации междуузельного кислорода ( $[O_i] = (8\text{--}13) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ ) и углерода замещения ( $[C_s] = (0,1\text{--}7) \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ ) определялись по результатам измерений интенсивности хорошо известных полос поглощения при  $1107$  и  $605\text{ см}^{-1}$  с использованием калибровочных коэффициентов  $3,14 \cdot 10^{17}$  и  $0,94 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$  для кислорода и углерода соответственно [3]. Образцы полировались с двух сторон и имели размеры  $10 \times 6 \times 3\text{ мм}^3$  или  $10 \times 6 \times 5\text{ мм}^3$ . Было использовано также несколько образцов, специально легированных изотопом кислорода  $^{18}O$ .

Облучение быстрыми электронами с энергиями 2, 6 и 10 МэВ проводилось как при комнатной температуре, так и в области температур 320–350 °С различными дозами от  $3 \cdot 10^{17}$  до  $4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$ . Образцы, облученные при комнатной температуре, были подвергнуты 30-минутному изохронному отжигу в диапазоне 75–400 °С с шагом 25 °С. Кроме того, несколько образцов отжигались в течение длительного времени (до 30 ч) при температуре 320 °С. Спектры ИК поглощения измерялись на фурье-спектрометре Bruker IFS 113v. Спектральное разрешение составляло 0,5 или  $1,0\text{ см}^{-1}$ , и образцы измерялись при  $T = 10\text{--}20\text{ К}$  и при комнатной температуре. Форма полос поглощения была проанализирована, используя подгонку с учетом влияния изотопов кремния  $^{29}Si$  и  $^{30}Si$  [14].

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 показано развитие спектров поглощения в интервале волновых чисел  $820\text{--}855\text{ см}^{-1}$  в процессе изохронного отжига ( $T_{\text{отж}} = 300\text{--}400\text{ °С}$ ) образца, облученного быстрыми электронами с энергией 10 МэВ. Анализ спектров с учетом результатов их подгонки лоренцианами [14] показал, что в данном интервале температур имеет место отжиг комплексов VO (полоса у  $835,8\text{ см}^{-1}$ ),  $V_2O$  (полоса у  $833,4\text{ см}^{-1}$ ) и  $V_3O$  (полоса у  $842,4\text{ см}^{-1}$ ) [10]. Наблюдается также формирование и последующий отжиг ряда новых, но уже менее интенсивных

полос, обусловленных вероятнее всего комплексами  $V_nO_m$  ( $n, m \geq 2$ ). Основные из этих полос расположены у  $829,3$  и  $844,2$   $\text{см}^{-1}$ . Амплитуда полосы у  $829,3$   $\text{см}^{-1}$  достигает своего максимума после отжига при  $350$   $^{\circ}\text{C}$  и начинает затем снижаться с ростом температуры отжига (рис. 2).

Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее методом ЭПР для комплекса  $V_2O_2$  [11]. Полоса у  $844,2$   $\text{см}^{-1}$ , скорее всего, обусловлена более сложным комплексом  $V_3O_2$ . Формирование данной полосы имеет место в процессе отжига комплекса  $V_3O$  и ее относительная эффективность образования выше в кристаллах, облученных быстрыми нейтронами [10]. Исследованию и идентификации данной полосы будет посвящена отдельная работа.

Полоса у  $829,3$   $\text{см}^{-1}$ , которую мы связываем с комплексом  $V_2O_2$ , наиболее ярко проявляется при отжиге кислородосодержащих образцов кремния, облученных большими дозами быстрых электронов с относительно невысокой энергией ( $\leq 6$  МэВ). На рис. 3, а показан фрагмент спектра, измеренного при низких температурах, в области полосы поглощения А-центра для образца, облученного электронами с энергией  $2$  МэВ дозой  $\Phi = 1,6 \cdot 10^{18}$   $\text{см}^{-2}$  и отожженного при

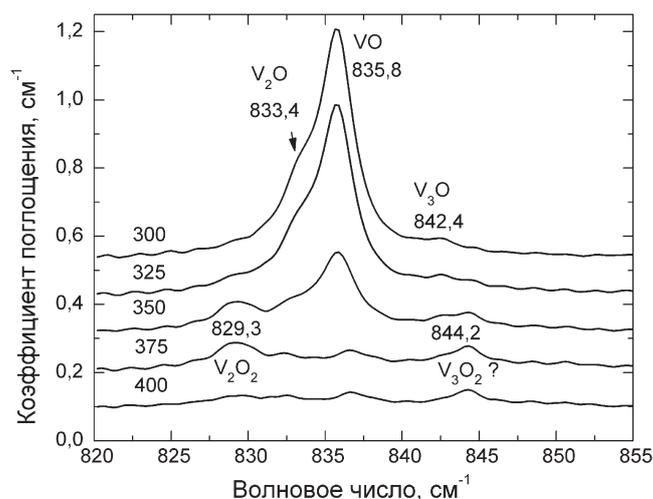


Рис. 1. Развитие спектров поглощения, измеренных при низкой температуре для образца Cz-Si ( $[O_i] = 8,3 \cdot 10^{17}$ ,  $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$ ,  $[P] = 1 \cdot 10^{14}$   $\text{см}^{-3}$ ), облученного быстрыми электронами ( $E = 10$  МэВ,  $F = 3 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$ ) при комнатной температуре, в процессе изохронного отжига в интервале температур  $300\text{--}400$   $^{\circ}\text{C}$

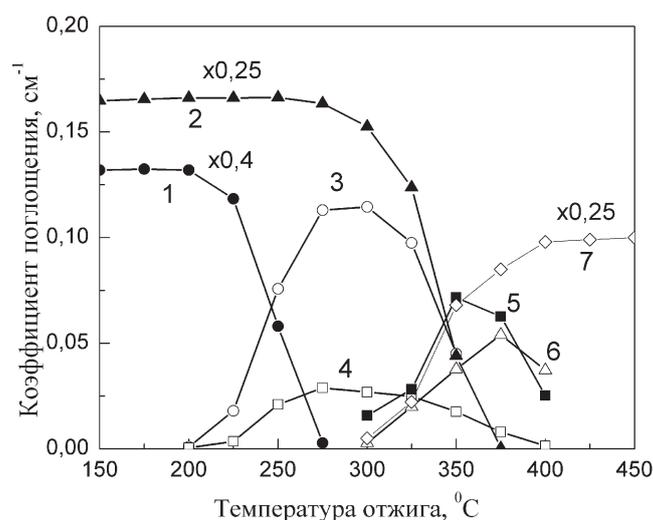


Рис. 2. Зависимости амплитуд полос поглощения от температуры изохронного отжига для образца Cz-Si, спектры которого показаны на рис. 1. Положение полос поглощения в  $\text{см}^{-1}$  и идентификация соответствующих дефектов: 1 –  $2767$  ( $V_2$ ); 2 –  $835,8$  (VO); 3 –  $833,4$  ( $V_2O$ ); 4 –  $842,4$  ( $V_3O$ ); 5 –  $829,3$  ( $V_2O_2$ ); 6 –  $844,2$  ( $V_3O_2$ ); 7 –  $895,5$  ( $VO_2$ )

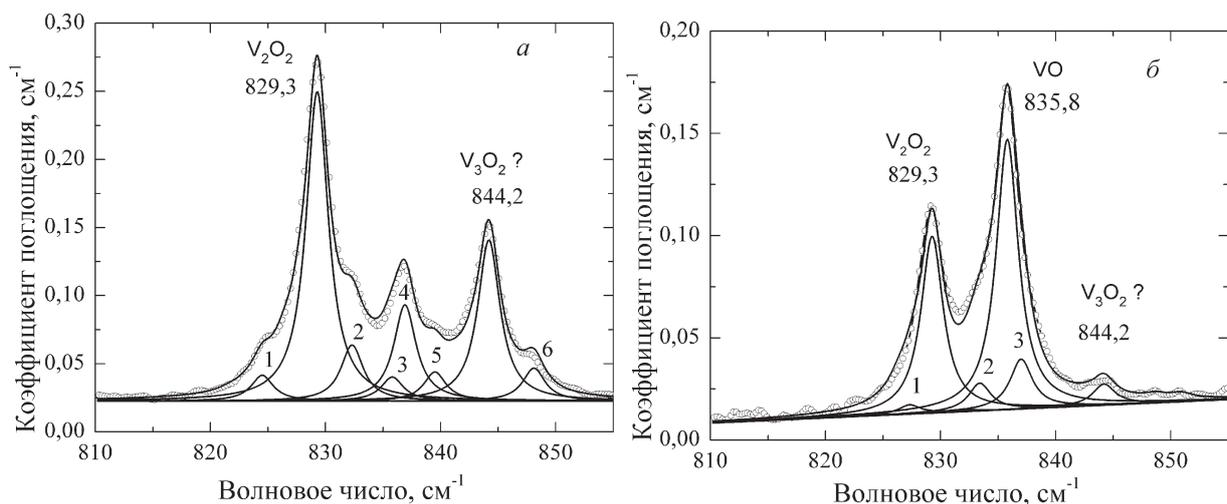
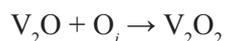


Рис. 3. Фрагменты низкотемпературных спектров поглощения: *a* – для образца Cz-Si ( $[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$ ,  $[C_s] = 4 \cdot 10^{16}$ ,  $[P] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), отожженного при 320 °С в течение 30 ч после облучения быстрыми электронами ( $E = 2 \text{ МэВ}$ ,  $F = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) при комнатной температуре. Положение полос в  $\text{см}^{-1}$ : 1 – 824,5; 2 – 832,3; 3 – 835,8; 4 – 836,9; 5 – 839,5; 6 – 848,1; *б* – для образца Cz-Si ( $[O_i] = 1,1 \cdot 10^{18}$ ,  $[C_s] = 5 \cdot 10^{15}$ ,  $[P] = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ), облученного быстрыми электронами ( $E = 2 \text{ МэВ}$ ) при температуре 320 °С дозой  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Положение полос в  $\text{см}^{-1}$ : 1 – 827,3; 2 – 833,4; 3 – 836,9. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца

$T = 320 \text{ °С}$  в течение 30 ч. Процедура подгонки лоренцианами использовалась снова для анализа данных. Во время подгонки для каждой полосы присутствие всех трех изотопов кремния [14] было принято во внимание. Для наглядности, только подгоночные кривые, соответствующие структуре  $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{S}$ , показаны на рис. 3, *a*, однако суммарная кривая подгонки учитывает все вклады. Как видно из представленных данных, в спектре практически отсутствуют явно выраженные признаки полосы А-центра, а также сателлитов  $S_2$  и  $S_3$  (полос комплексов  $V_2O$  и  $V_3O$ ). Доминирующей полосой в интервале волновых чисел 815–855  $\text{см}^{-1}$  теперь является полоса у 829,3  $\text{см}^{-1}$  (полоса комплекса  $V_2O_2$ ). Заметно выражена также полоса у 844,2  $\text{см}^{-1}$  ( $V_3O_2?$ ). В дополнение к данным полосам поглощения в результате подгонки был выделен еще ряд менее интенсивных полос, в том числе полоса А-центра у 835,8  $\text{см}^{-1}$  и полос, расположенных у 824,5; 832,3; 836,9; 839,5 и 848,1  $\text{см}^{-1}$ . Однако обсуждение возможной природы этих полос не входит в число задач настоящей работы.

Рассмотрим возможные механизмы формирования комплекса  $V_2O_2$  в процессе изохронного и изотермического отжига кристаллов кремния, облученных при комнатной температуре. Как уже отмечалось выше, согласно данным ЭПР [11], формирование комплекса  $V_2O_2$  имеет место в той же области температур, в которой отжигаются А-центры и комплексы  $V_2O$ , т. е. в районе 320–360 °С. Кислород в кремнии в данной области температур характеризуется очень низким коэффициентом диффузии [1; 2] и его участие как подвижной частицы в реакциях отжига (трансформации) радиационных дефектов можно исключить. В случае способности  $V_2O$  мигрировать как единое целое (как это имеет место для дивакансий) следовало бы ожидать эффективного формирования  $V_2O_2$  в результате захвата  $V_2O$  междоузельными атомами кислорода. Однако концентрация образующихся  $V_2O_2$  намного ниже концентрации отжигающихся  $V_2O$  дефектов [11]. Об этом же свидетельствуют и данные ИК поглощения (см. рис. 2). Более того, согласно данным, полученным методом DLTS [15], основным механизмом отжига комплексов  $V_2O$  является их диссоциация на вакансию и комплекс VO. Соответственно реакцию



нельзя рассматривать как одну из основных при формировании  $V_2O_2$ .

Очевидно, что комплекс  $V_2O_2$  может формироваться в результате взаимодействия двух подвижных А-центров, т. е. через реакцию



В то же время хорошо известно, что одним из основных механизмов отжига А-центров является их трансформация в комплексы  $VO_2$  в результате взаимодействия с междоузельными атомами кислорода, т. е. посредством реакции



Поэтому относительная вероятность реакций (1) и (2) определяется главным образом отношением концентраций  $VO$  и  $O_i$ . Концентрация  $O_i$  в кристаллах Cz-Si, как правило, составляет около  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  и, соответственно, доля А-центров, участвующих в реакции (1), может быть существенной только при высоких дозах облучения, когда концентрация  $VO$  превышает  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Одним из основных механизмов формирования  $V_2O_2$ , вероятнее всего, является взаимодействие одиночных вакансий с комплексами  $VO_2$ :



В области температур  $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$  при отжиге облученных кристаллов Cz-Si вакансии могут появляться в результате диссоциации как комплексов  $V_2O$ , так и  $VO$  (при отжиге А-центров имеет место их многократная диссоциация и повторное формирование [15]).

Дополнительное подтверждение формирования комплекса  $V_2O_2$  в результате реакции (3) было получено в экспериментах по так называемому горячему облучению (рис. 3, б). В кристаллах Cz-Si, облучаемых большими дозами быстрых электронов в области температур 320–350  $^\circ\text{C}$ , одним из основных дефектов является комплекс  $VO_2$  [3; 7; 8]. В то же время в таких кристаллах всегда присутствует некоторое количество А-центров (полоса при  $835,8 \text{ см}^{-1}$ ) и дефектов, обуславливающих полосу у  $829,3 \text{ см}^{-1}$ . При «горячем» облучении следует ожидать весьма эффективного образования комплексов  $V_2O_2$  в результате захвата генерируемых облучением вакансий комплексами  $VO_2$ . Очевидно, что при «горячем» облучении вероятность образования других, более сложных комплексов очень низка и полосу у  $829,3 \text{ см}^{-1}$  наиболее логично связывать с комплексом  $V_2O_2$ . Небольшое расщепление ( $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ ) полос у  $829,3$  и  $794,4 \text{ см}^{-1}$  (в случае  $\text{Si} \langle^{18}\text{O}\rangle$ ), наблюдающееся в образцах со смешанным легированием изотопами кислорода  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  (рис. 4), подтверждает наличие двух слабо взаимодействующих атомов кислорода в составе центра, обуславливающего данные полосы.

**Заключение.** В настоящей работе методом низкотемпературной ИК фурье-спектроскопии исследованы процессы образования и отжига вакансионно-кислородных комплексов  $V_nO_m$  в облученных кристаллах кремния, полученных методом Чохральского. Приведен ряд аргументов,

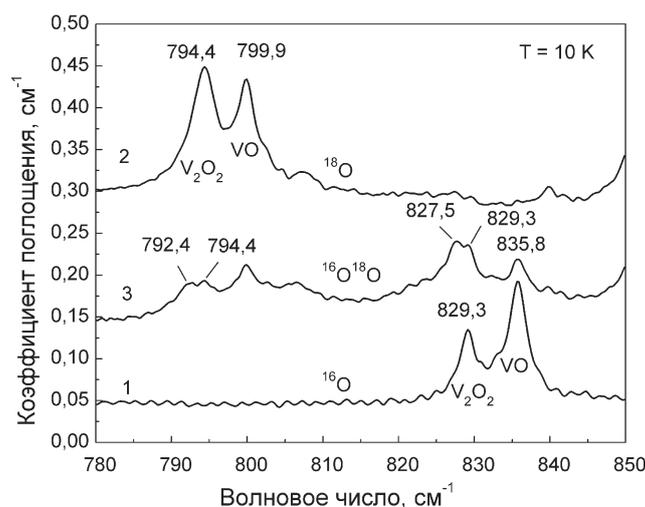


Рис. 4. Фрагменты спектров поглощения, измеренные при 10 К для образцов Si, облученных быстрыми электронами ( $E = 2 \text{ МэВ}$ ,  $F = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) при  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . 1, 2 и 3 – спектры кристаллов, легированных изотопами кислорода  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  и  $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$  (50 % + 50 %) соответственно

позволяющих утверждать, что полоса поглощения у  $829,3 \text{ см}^{-1}$  является локальной колебательной модой комплекса дивакансия–два атома кислорода  $V_2O_2$ .

Авторы выражают благодарность Леннарту Линдстрему за помощь в проведении оптических измерений и полезные обсуждения. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф16М–047).

### Список использованной литературы

1. *Бабич, В. М.* Кислород в монокристаллах кремния / В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер. – Киев: Интерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.
2. Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium / A. Chroneos [et al.] // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2. – P. 021306(1–16).
3. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures / J. L. Lindström [et al.] // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B.* – 2002. – Vol. 186. – P. 121–125.
4. *Коршунов, Ф. П.* Радиационная технология изготовления мощных полупроводниковых приборов / Ф. П. Коршунов, Ю. В. Богатырев // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук.* – 2008. – № 4. – С. 106–114.
5. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 °C in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies / L. I. Murin [et al.] // *J. Phys.: Condensed Matter.* – 2005. – Vol. 17, N 22. – P. S2237–S2246.
6. *Pajot, B.* Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal: Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra / B. Pajot, B. Clerjaud. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. – 463 p.
7. Local vibrational modes of the oxygen trimer in Si / L. I. Murin [et al.] // *Physica Status Solidi (c).* – 2011. – Vol. 8, N 3. – P. 709–712.
8.  $VO_n$  ( $n \geq 3$ ) defects in irradiated and heat-treated silicon / L. I. Murin [et al.] // *Solid State Phenomena.* – 2005. – Vol. 108–109. – P. 267–272.
9. Divacancy-oxygen and trivacancy-oxygen complexes in silicon: Local Vibrational Mode studies / L. I. Murin [et al.] // *Solid State Phenomena.* – 2010. – Vol. 156–158. – P. 129–134.
10. *Толкачева, Е. А.* Исследование вакансионно-кислородных комплексов в облученных быстрыми электронами и нейтронами кристаллах кремния методом ИК поглощения / Е. А. Толкачева, Л. И. Мурин // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук.* – 2014. – № 2. – С. 101–104.
11. *Lee, Y.-H.* EPR studies of defects in electron-irradiated silicon: A triplet state of vacancy-oxygen complexes / Y.-H. Lee, J. W. Corbett // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13, N 6. – P. 2653–2666.
12. *Lee, Y.-H.* Oxygen-vibrational bands in irradiated silicon / Y.-H. Lee, G. C. Corelli, J. W. Corbett // *Physics Letters.* – 1977. – Vol. 60A, N 2. – P. 55–57.
13. *Ramdas, A. K.* Infrared absorption spectra of oxygen-defect complexes in irradiated silicon / A. K. Ramdas, M. G. Rao // *Phys. Rev.* – 1966. – Vol. 142, N 2. – P. 451–456.
14. *Толкачева, Е. А.* Влияние изотопного состава природного кремния на локальные колебательные моды вакансионно-кислородных комплексов / Е. А. Толкачева, Л. И. Мурин // *ЖПС.* – 2013. – Т. 80, № 4. – С. 582–586.
15. Annealing of the divacancy-oxygen and vacancy-oxygen complexes in silicon / M. Mikelsen [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 13, N 15. – P. 155202 (1–8).

Поступило в редакцию 18.12.2015