

УДК 621.315.592

Е. А. ТОЛКАЧЕВА, О. Н. ХОЛОД, Л. И. МУРИН

**ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ЦЕНТРОВ
В КРЕМНИИ ПРИ ОТЖИГЕ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 450–700 °С:
ДАнные ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ**

*Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь,
e-mail: talkachova@physics.by, holodolga@ifftp.bas-net.by, murin@ifftp.bas-net.by*

Методом ИК-поглощения исследованы особенности трансформации кислородосодержащих радиационно-индуцированных центров в кристаллах кремния, полученных методом Чохральского и облученных быстрыми электронами или нейтронами, в процессе последующего высокотемпературного отжига при $T \geq 450$ °С. Установлено, что в интервале температур 450–700 °С имеет место формирование вакансионно-кислородных комплексов VO_m ($m \geq 5$), обуславливающих появление ряда колебательных полос поглощения в интервале волновых чисел 980–1115 cm^{-1} .

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

E. A. TOLKACHEVA, V. N. KHOLAD, L. I. MURIN

**TRANSFORMATION PECULIARITIES OF OXYGEN-CONTAINING CENTERS
IN SILICON UPON ANNEALING IN THE TEMPERATURE RANGE 450–700 °C : IR ABSORPTION STUDIES**

*Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: talkachova@physics.by, holodolga@ifftp.bas-net.by, murin@ifftp.bas-net.by*

The transformation peculiarities of oxygen-containing radiation-induced defects in Czochralski-grown silicon irradiated with fast electrons or neutrons upon subsequent high temperature annealing at $T \geq 450$ °C have been investigated by means of IR absorption. It is found that in the temperature range 450–700 °C the vacancy-oxygen-related complexes VO_m ($m \geq 5$) are formed. These complexes are responsible for the appearance of a number of vibrational absorption bands in the wave number range 980–1115 cm^{-1} .

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

Введение. В технологии создания кремниевых приборов и интегральных микросхем одним из основных способов пассивации нежелательных примесей, в первую очередь примесей переходных металлов, является так называемое внутреннее геттерирование [1–3]. Суть его заключается в следующем: в объеме полупроводниковой пластины в результате высокотемпературных обработок формируются кислородные преципитаты, являющиеся стоками для фоновых примесей. В то же время в рабочей области полупроводниковых приборов создается бездефектная область в результате специально проведенной операции out-диффузии примесных атомов кислорода. Было проведено большое количество исследований, как экспериментальных, так и теоретических, по изучению механизмов формирования внутренних геттеров и в результате выяснено влияние ряда факторов (содержание примесных атомов кислорода, температура и длительность отжигов и т. д.) на процессы преципитации кислорода в кремниевых кристаллах и структурах. Однако до сих пор одним из основных нерешенных вопросов в этой области является проблема формирования центров зарождения кислородных преципитатов. Предполагается, что в специально нелегированных кристаллах кремния такими центрами могут быть вакансионно-кислородные комплексы, обладающие высокой термической стабильностью.

Известно [4–7], что предварительное облучение кристаллов кремния быстрыми электронами и/или нейтронами при комнатной температуре может приводить к значительному ускорению процессов преципитации кислорода в области температур 600–1000 °С. В то же время сам микроскопический механизм формирования радиационно-индуцированных центров (РИЦ), обладающих высокой термической стабильностью, которые могли бы служить предвестниками центров зарождения кислородных преципитатов, в работах [4–7] установлен не был и фактически даже не обсуждался. Лишь в более поздних работах [8–10], выполненных с участием авторов данной статьи, было высказано предположение, что такими РИЦ являются вакансионно-кислородные комплексы VO_m ($m \geq 5$), формирующиеся в процессе отжига облученных кристаллов кремния. В настоящей статье приведены результаты более детальных исследований особенностей отжига (трансформации) кислородосодержащих радиационно-индуцированных центров в кремнии в интервале температур 450–700 °С.

Методика эксперимента. Образцы, использованные в этом исследовании, изготавливались из промышленных кристаллов кремния *n*-типа (легирующая примесь – фосфор), полученных методом Чохральского (Cz-Si), с удельным сопротивлением ~50 и ~5 Ом·см (Cz-Si-50, $N_p \approx 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и Cz-Si-5, $N_p \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$). Концентрации междуузельного кислорода $[O_i]$ и углерода замещения $[C_s]$ в исследуемых материалах составляли: $[O_i] = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[C_s] \leq 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в Cz-Si-50 и $[O_i] = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $[C_s] \sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ в Cz-Si-5. Образцы полировались с двух сторон и имели размеры $10 \times 5 \times 3 \text{ мм}^3$. Спектры ИК-поглощения измерялись при 20 и 300 К (спектральное разрешение 0,5–1,0 см^{-1}) в области волновых чисел 400–4000 см^{-1} . Концентрации междуузельных атомов кислорода (O_i) и узловых атомов углерода (C_s) определялись по интенсивности полос поглощения у 1107 и 605 см^{-1} с использованием калибровочных коэффициентов $3,14 \cdot 10^{17}$ и $0,94 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ соответственно [11, 12].

Образцы облучались быстрыми электронами с различной энергией, в том числе с энергией 2 и 10 МэВ, в интервале флюенсов $3 \cdot 10^{17}$ – $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре. Интенсивность потока электронов составляла $1 \cdot 10^{12}$ – $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. В большинстве случаев измерения спектров ИК-поглощения проводились после длительного хранения облученных образцов при комнатной температуре. Некоторые из образцов Si облучались быстрыми реакторными нейтронами при $T \sim 350 \text{ К}$, а также быстрыми электронами с энергией 2 МэВ при 350 °С.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1, *a* показаны фрагменты спектров ИК-поглощения в интервале волновых чисел 900–1115 см^{-1} образца Cz-Si-5, облученного электронами с энергией 10 МэВ при комнатной температуре и затем отожженного изохронно (30 мин) от 75 до 500 °С с шагом 25 °С и далее от 500 вплоть до 700 °С с шагом 50 °С. Для упрощения представлены только спектры после отжигов при 600, 650 и 700 °С. После отжига при 600 °С полосы, связанные с VO_3 (при 910, 975 и 1005 см^{-1}) и VO_4 (при 991 и 1014 см^{-1}) [9], являются доминирующими. С возрастанием температуры до 650 °С они исчезают, в то же время генерируются новые полосы, подобные тем, которые наблюдались при отжиге кристаллов, прошедших предварительные термообработки при 450 °С [8, 10]. Наиболее интенсивные из них расположены у 1040, 1056 и 1108 см^{-1} . Идентичность полос, генерируемых при аннигиляции термодоноров и трансформации радиационно-индуцированных центров, наиболее четко видна на рис. 1, *б*, где показаны спектры образцов Cz-Si-50, как предварительно облученных быстрыми нейтронами, так и предварительно отожженных при 450 °С, после отжига при 650 °С в течение 1 ч.

Поскольку в облученных образцах новые полосы появляются при отжиге дефектов VO_3 и VO_4 , то разумно предположить, что они возникают из дефектов VO_5 и/или VO_6 . Положения основных полос при низкой температуре, которые могут быть приписаны данным центрам, показаны на рис. 1, *б*. О возможности трансформации комплексов VO_3 и VO_4 в VO_5 и VO_6 наглядно свидетельствуют и результаты, представленные на рис. 2. В процессе длительных отжигов при 450 °С кристалла Cz-Si, облученного большой дозой быстрых электронов с энергией 2 МэВ при 350 °С, наблюдалось уменьшение амплитуды полос, обусловленных VO_3 (при 905, 969 и 1000 см^{-1}) и VO_4 (при 985 и 1009 см^{-1}) и появлялись новые полосы (у 1020, 1036 и 1051 см^{-1}). Следует отметить, что вышеуказанные значения волновых чисел соответствуют комнатным температурам,

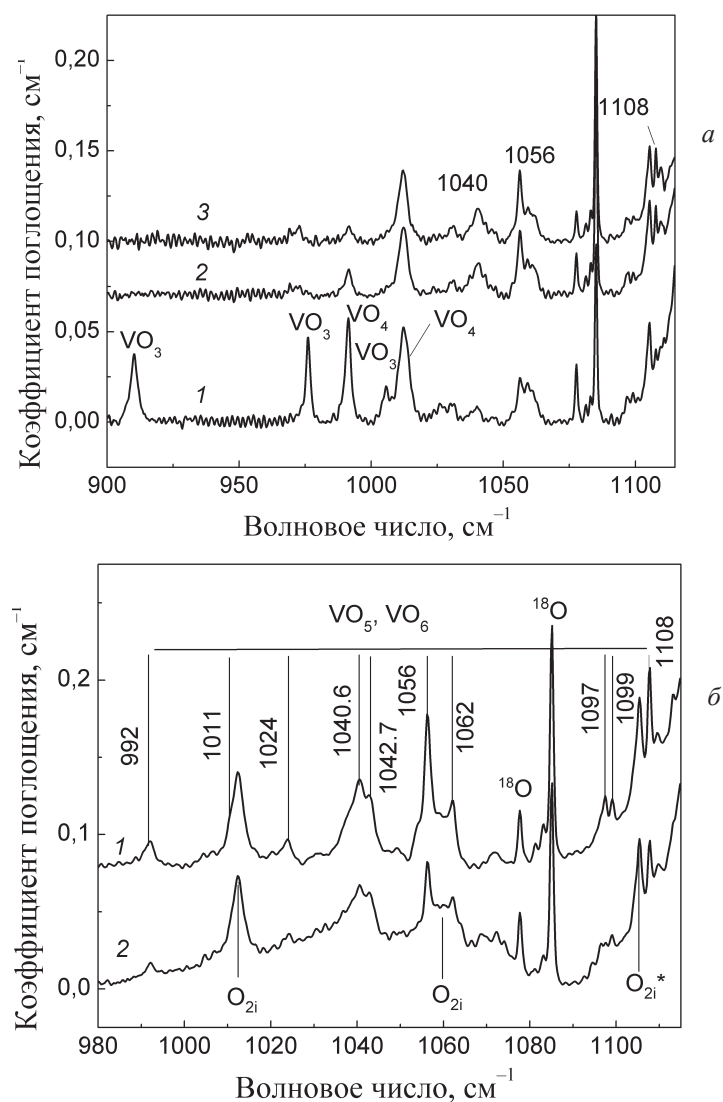


Рис. 1. Фрагменты спектров поглощения: *a* – в интервале волновых чисел 900–1115 см⁻¹, измеренных при 20 К, для образца Cz-Si-5, облученного электронами ($E = 10$ МэВ, $F = 3 \cdot 10^{17}$ см⁻²) при комнатной температуре и прошедшего отжиг в течение 30 мин (1 – при 600 °С; 2 – при 650 °С; 3 – при 700 °С); *б* – в интервале волновых чисел 980–1115 см⁻¹, измеренных при 20 К, для образцов Cz-Si-50, отожженных при 650 °С в течение 1 ч (1 – после облучения быстрыми реакторными нейтронами ($E = 5$ МэВ, $F = 1 \cdot 10^{17}$ см⁻²) при комнатной температуре; 2 – после отжига при 450 °С в течение 240 ч)

при этом имеющий место сдвиг положений максимумов полос от низких температур на 5–6 см⁻¹ является типичным для вакансионно-кислородных комплексов в кремнии.

Наиболее вероятно, что трансформация дефектов VO₃ и VO₄ в комплексы VO₅ и VO₆ может осуществляться посредством захвата подвижных междоузельных атомов кислорода и кислородных димеров, т. е. через реакции



В то же время образование этих же дефектов в предварительно отожженных кристаллах, содержащих малые кислородные кластеры различного типа, в области температур 600–700 °С может происходить в результате инъекции собственных междоузельных атомов Si комплексами O_{im} ($m \geq 5$) [8, 10], т. е. через реакцию



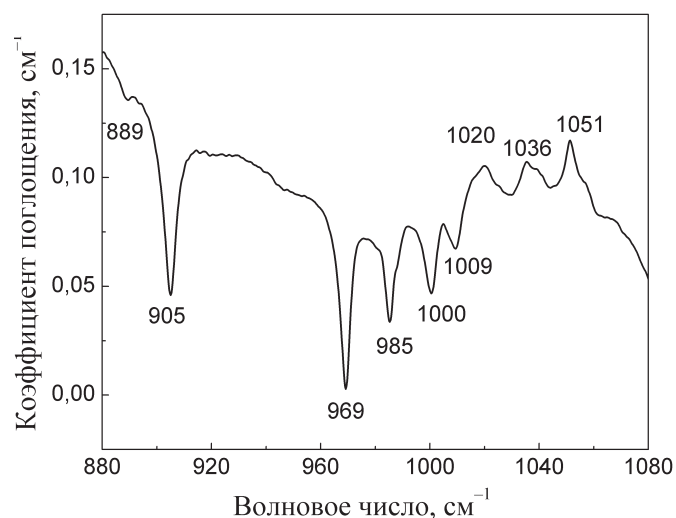


Рис. 2. Фрагмент разностного спектра поглощения в интервале волновых чисел 880–1080 см^{-1} , полученного вычитанием спектра для образца Cz-Si ($[\text{O}_i] = 1,1 \cdot 10^{18}$, $[\text{C}_s] = 5 \cdot 10^{15}$, $[\text{P}] = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, облученного быстрыми нейтронами ($E = 2,5 \text{ МэВ}$, $F = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при 350 °C), измеренного при 300 К после отжига при 450 °C в течение 32 ч из спектра, измеренного после отжига в течение 120 ч

Наиболее вероятно, что именно комплексы VO_{im} ($m \geq 5$), включающие в свой состав не менее пяти атомов кислорода, являются центрами зарождения кислородных преципитатов. Присутствие этих центров, скорее всего, и вызывает ускоренную преципитацию кислорода при повышенных температурах. На рис. 3 показано развитие спектров ИК-поглощения в процессе термического отжига при 650 °C образца Cz-Si-50, облученного быстрыми реакторными нейтронами. Уже после отжигов в течение 10 и 20 ч на спектрах наблюдается появление широкой полосы поглощения, обусловленной кислородными преципитатами [13]. В контрольных (необлученных) образцах аналогичные термообработки при 650 °C не приводили к заметным изменениям спектров поглощения в интервале волновых чисел 950–1250 см^{-1} . Очевидно, что наблюдаемая ускоренная преципитация кислорода в предварительно облученных кристаллах Si, как и в кристаллах, прошедших предварительный отжиг при 450 °C [8, 14], вероятнее всего связана с появлением в материале большого количества центров зарождения кислородных преципитатов. Данные центры являются оптически активными дефектами и проявляются в спектрах ИК-поглощения, измеренных как при низкой, так и при комнатной температуре.

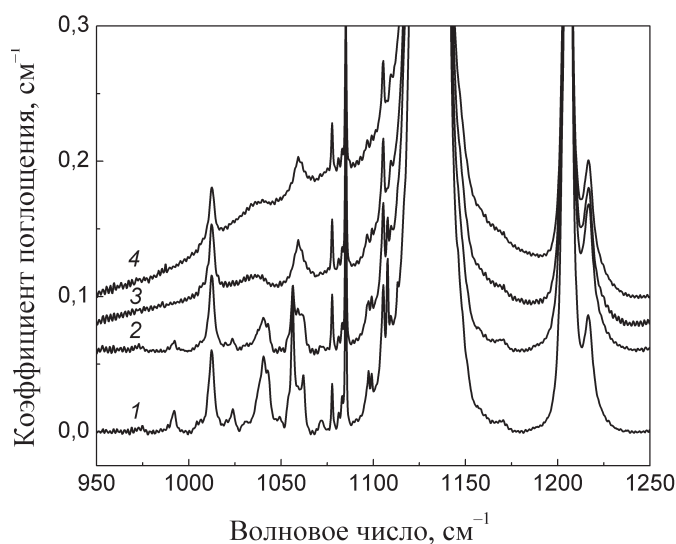


Рис. 3. Фрагменты спектров поглощения, измеренных при 20 К, для образца Cz-Si-50, облученного быстрыми реакторными нейтронами ($E = 5 \text{ МэВ}$, $F = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре и прошедшего отжига различной длительности при 650 °C (1, 2, 3 и 4 – после отжига в течение 1, 2, 10 и 20 ч соответственно)

Заключение. Методом ИК-поглощения исследованы особенности отжига (трансформации) кислородосодержащих радиационно-индуцированных центров в кремнии в интервале температур 450–700 °С. Установлено, что в кристаллах кремния, полученных методом Чохральского и облученных быстрыми электронами или реакторными нейтронами, в процессе последующего высокотемпературного отжига при $T \geq 450$ °С имеет место формирование вакансионно-кислородных комплексов различного типа, обуславливающих появление ряда колебательных полос поглощения в интервале волновых чисел 980–1120 см^{-1} . Предполагается, что комплексы, формирующиеся в области температур 450–700 °С и обуславливающие полосы у 1042, 1056 и 1107 см^{-1} , включают в свой состав не менее пяти атомов кислорода и являются центрами зарождения кислородных преципитатов.

Авторы выражают благодарность профессору Л. Линдстрему за помощь в проведении оптических измерений и полезные обсуждения. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т14-040).

Список использованной литературы

1. Shimura, F. Oxygen in Silicon / F. Shimura. – San Diego: Academic Press Inc., 1994.
2. Бабич, В. М. Кислород в монокристаллах кремния / В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер. – Киев: Интерпрес ЛТД, 1997.
3. Vacancy-assisted oxygen precipitation phenomena in Si / R. Falster [et al.] // Solid State Phenomena. – 1997. – Vol. 57/58. – P. 129–136.
4. Defects in silicon crystals after the high temperature treatment / A. A. Groza [et al.] // Phys. Status Solidi. – 1982. – Vol. A70, N 2. – P. 763–768.
5. Бабицкий, Ю. М. Влияние облучения нейтронами реактора на генерацию высокотемпературных доноров и преципитацию кислорода в кремнии / Ю. М. Бабицкий, П. М. Гринштейн, М. А. Ильин // Физика и техника полупроводников. – 1985. – Т. 19, № 11. – С. 2070–2072.
6. Hallberg, T. Enhanced oxygen precipitation in electron irradiated silicon / T. Hallberg, J. L. Lindstrom // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 72, N 11. – P. 5130–5138.
7. О влиянии нейтронного облучения на генерацию термодоноров и преципитацию кислорода в кремнии при 650 °С / В. Б. Неймаш [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. 27, № 10. – С. 1651–1655.
8. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 °С in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies / L. I. Murin [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – Vol. 17, N 22. – P. S2237–S2246.
9. Мурин, Л. И. Механизмы формирования и термическая стабильность вакансионно-кислородных нанокластеров в облученных кристаллах Si / Л. И. Мурин // Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. III Междунар. науч. конф., Минск, 25–26 сент. 2008 г. – Минск: БГУ, 2008. – С. 132–136.
10. Murin, L. I. Oxygen-related nanoclusters formed upon thermal double donor annihilation in silicon / L. I. Murin, E. A. Tolkacheva, B. G. Svensson // Актуальные проблемы физики твердого тела: ФТТ-2009: сб. докл. Междунар. науч. конф., 20–23 окт. 2009 г., Минск: в 3 т. – Минск: А. Н. Вараксин, 2009. – Т. 3. – С. 14–16.
11. Interlaboratory determination of the calibration factor for the measurement of the interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption / A. Baghdadi [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1989. – Vol. 136, N 7. – P. 2015–2024.
12. Davies, G. Carbon in monocrystalline silicon / G. Davies, R. C. Newman // Handbook on Semiconductors / ed. by S. Mahajan. – Amsterdam, 1994. – Vol. 3. – P. 1557–1635.
13. Oxygen precipitation in silicon / A. Borghesi [et al.] // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 77, N 9. – P. 4169–4244.
14. Murin, L. I. Vacancy-oxygen nanoclusters and enhanced oxygen precipitation in silicon / L. I. Murin, E. A. Tolkacheva // Proc. 2nd Intern. Conf. on Modern Applications of Nanotechnology, Minsk, Belarus, 6–8 May 2015. – Minsk, 2015. – P. P096 (1–4).

Поступила в редакцию 27.11.2015