

УДК 621.315.592

Е. А. ТОЛКАЧЕВА, Л. И. МУРИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКАНСИОННО-КИСЛОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
В ОБЛУЧЕННЫХ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ И НЕЙТРОНАМИ
КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ**

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

(Поступила в редакцию 07.02.2013)

Введение. Спектроскопия локальных колебательных мод, как известно, является мощным инструментом в исследованиях кислородосодержащих дефектов в кремнии [1–6]. Однако предыдущие исследования вакансионно-кислородных центров (V_nO , $n \geq 2$) методом ИК-поглощения не привели к ясной и последовательной картине. Одна из главных причин состоит в том, что все дефекты V_nO содержат структуру Si–O–Si, характерную для комплекса вакансия–кислород (VO или A-центр). Колебательные полосы центров V_nO появляются довольно близко к основной полосе VO и они едва различимы в спектрах поглощения.

В данной работе методом ИК-поглощения исследовано поведение кислородосодержащих дефектов в процессе отжига в интервале температур 100–350 °С в образцах кремния, выращенных по методу Чохральского (Cz–Si), облученных различными частицами (быстрыми электронами и нейтронами). Форма полос проанализирована, используя процедуру подгонки, где было принято во внимание влияние кремниевых изотопов ^{29}Si и ^{30}Si [7]. Найдена четкая корреляция между исчезновением дивакансии (V_2), обуславливающей полосу поглощения 2767 cm^{-1} [8], и появлением двух новых полос поглощения, расположенных у 833,4 и 842,4 cm^{-1} при 20 К (у 825,7 и 839,1 cm^{-1} при комнатной температуре). Обе эти полосы ранее приписывались дефекту дивакансия–кислород, образующимся при взаимодействии подвижной V_2 с атомами междоузельного кислорода (O_i) [1, 4]. В настоящей работе показано, что эти две полосы связаны с различными дефектами, так как отношение их интенсивностей зависит от типа облучения. Полоса 842,4 cm^{-1} является более интенсивной в образцах, облученных нейтронами, и, вероятнее всего, она связана с дефектом тривакансия–кислород (V_3O), образующимся при взаимодействии подвижной V_3 с атомами O_i .

Методика эксперимента. Исследовались кристаллы кремния n -типа, полученные методом Чохральского. Концентрации междоузельного кислорода ($[O_i] = 8\text{--}11 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) и углерода замещения ($[C_s] = 0,5\text{--}7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) определялись по результатам измерений интенсивности хорошо известных полос поглощения при 1107 и 605 cm^{-1} с использованием калибровочных коэффициентов $3,14 \cdot 10^{17}$ и $0,94 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ для кислорода и углерода соответственно. Образцы полировались с двух сторон и имели размеры $10 \times 6 \times 3 \text{ mm}^3$ или $10 \times 6 \times 5 \text{ mm}^3$.

Облучение быстрыми нейтронами (5 МэВ) и электронами (10 МэВ) проводилось при комнатной температуре ($\leq 350 \text{ K}$) различными дозами от $1 \cdot 10^{16}$ до $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, и образцы обычно хранились при комнатной температуре в течение нескольких недель перед измерениями. Образцы были подвергнуты 30-минутному изохронному отжигу в диапазоне 75–400 °С с шагом 25 °С. Спектры ИК-поглощения измерялись на Фурье спектрометре «Bruker 113v». Спектральное разрешение составляло 0,5 или 1,0 cm^{-1} , и образцы измерялись при 20 К и при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Очевидно, что в процессе облучения при $T \sim 300 \text{ K}$ дефекты V_nO в кремнии могут возникнуть путем последовательного захвата подвижных вакансий ловушками O_i , VO, V_2O и т. д., т. е. через реакции $V+O_i \Rightarrow VO$, $V+VO \Rightarrow V_2O$, $V+V_nO \Rightarrow V_{n+1}O$. Однако в Cz–Si, где

концентрация кислорода $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, генерация V_nO ($n \geq 2$) может быть эффективной только при очень больших дозах облучения, когда концентрация VO сопоставима с концентрацией O_i . При небольших дозах, когда концентрация радиационных дефектов намного ниже концентрации O_i , образование V_2O незначительно даже в случае облучения нейтронами [6] и основное формирование комплексов V_nO ($n \geq 2$) имеет место в процессе последующих отжигов облученных кристаллов кремния.

На рис. 1 показано развитие спектров поглощения в интервале волновых чисел $820\text{--}855 \text{ см}^{-1}$, обусловленных комплексами V_nO , в процессе изохронного отжига образца, облученного быстрыми нейтронами. В данном интервале волновых чисел наблюдается формирование и последующий отжиг ряда полос, обусловленных комплексами V_nO_m . Форма полос была проанализирована, используя подгонку с учетом влияния изотопов кремния ^{29}Si и ^{30}Si [7]. После облучения в интервале волновых чисел $820\text{--}855 \text{ см}^{-1}$ наблюдается только полоса А-центра (рис. 1, а). При температурах отжига выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$ появляются дополнительные пики, связанные с вакансионно-кислородными комплексами V_nO , $n \geq 2$. Последующий отжиг (рис. 1, б) при температурах выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к снижению интенсивности соответствующих пиков и появлению ряда новых, но уже менее интенсивных пиков, обусловленных, вероятнее всего, комплексами V_nO_m ($n, m \geq 2$).

Дивакансии в кремнии подвижны при температурах выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и в кристаллах Cz-Si междоузельный кислород является основной ловушкой подвижных V_2 [8], т. е. имеет место преобразование V_2 в V_2O через реакцию $V_2 + O_i \Rightarrow V_2O$. Отметим, что возможность такой реакции была недавно подтверждена в детальных исследованиях отжига дивакансий методом DLTS [9, 10]. Появление новых дефектов после исчезновения V_2 также ясно наблюдалось в наших исследованиях методом ИК-поглощения. На рис. 2 показан фрагмент спектра, измеренного при низких температурах, для образца, спектры которого приведены на рис. 1, после отжига при $275 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Такая обработка привела к сильному уменьшению (90 %) интенсивности полосы поглощения, обусловленной V_2 и расположенной у 2767 см^{-1} , и к появлению сложной структуры вокруг основной полосы VO. Процедура подгонки лоренцианами использовалась снова для анализа данных. В дополнение к основной полосе поглощения, связанной с VO, в спектрах появились четыре относительно интенсивные полосы, расположенные у $833,4$; $837,0$; $842,4$ и $848,7 \text{ см}^{-1}$. Во время подгонки для каждой полосы присутствие всех трех изотопов кремния было принято во внимание [7]. Для наглядности только подгоночные кривые 1–5, соответствующие структуре $^{28}\text{Si}\text{--}^{16}\text{O}\text{--}^{28}\text{S}$, показаны на рис. 2, однако суммарная кривая подгонки учитывает все вклады.

Здесь нужно отметить, что полоса $848,7 \text{ см}^{-1}$ не наблюдалась в спектрах, измеренных при комнатной температуре. Эта полоса исчезает также в спектрах, измеренных при низких температурах, когда оптическое возбуждение от спектрометра было подавлено путем использования германиевого фильтра. При этом интенсивность полосы $842,4 \text{ см}^{-1}$ увеличивалась. Также

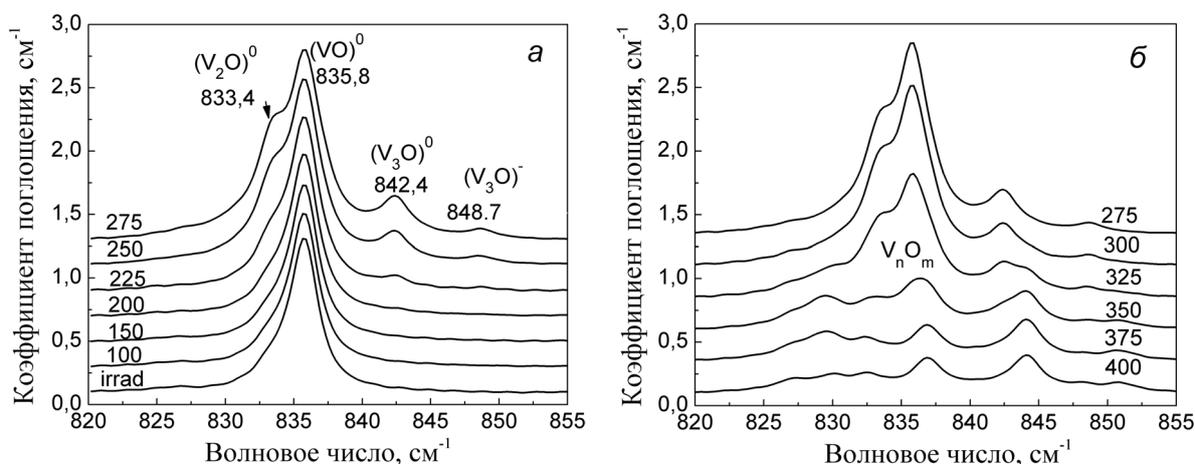


Рис. 1. Развитие спектров поглощения, измеренных при $T = 20 \text{ К}$ для образца Cz-Si ($[O_i] = 8,3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученного быстрыми нейтронами ($F = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), в процессе изохронного отжига в интервале температур: а – $100\text{--}275 \text{ }^\circ\text{C}$; б – $275\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$

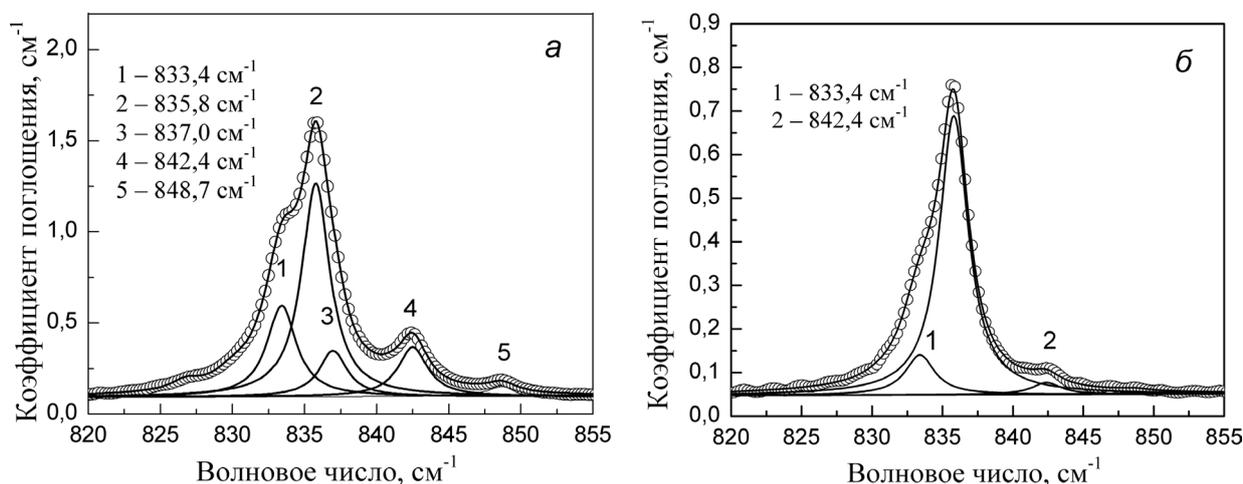


Рис. 2. Фрагмент низкотемпературного спектра поглощения для образца Cz-Si ($[O_i] = 8,3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) после отжига при температуре 275 °C в течение 30 мин: а – облученного быстрыми нейтронами; б – облученного быстрыми электронами; сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца

низкотемпературные измерения с использованием германиевого фильтра показали существенное уменьшение интенсивности полосы 837,0 см^{-1} и соответствующий рост интенсивности полосы 833,4 см^{-1} . Эти факты указывают на то, что полосы 837,0 и 848,7 см^{-1} связаны с оптически возбужденными состояниями (наиболее вероятно, с однократно отрицательно заряженными состояниями) дефектов, ответственных за полосы 833,4 и 842,4 см^{-1} .

Таким образом, наши данные показывают, что отжиг дивакансии в образцах Cz-Si сопровождается появлением новых полос поглощения. Самые интенсивные из них расположены у 833,4 и 842,4 см^{-1} . Исследования изохронного отжига показали, что не только процессы их формирования, но также и кинетика отжига очень подобны. Полосы 833,4 и 842,4 см^{-1} исчезают одновременно после отжига в температурном диапазоне 300–350 °C. На рис. 3 представлены зависимости амплитуд соответствующих полос от температуры изохронного отжига.

Можно предположить, что обе полосы связаны с одним и тем же дефектом, а именно V_2O , находящимся в различных конфигурациях. Однако есть факты, которые не подтверждают такое предположение. Мы обнаружили, что отношение интенсивностей этих полос различно в образцах, облученных быстрыми электронами и нейтронами, т. е. зависит от вида облучения (энергии и массы частиц). Полоса 842,4 см^{-1} является намного более интенсивной в случае нейтронного облучения. Относительная интенсивность полосы 842,4 см^{-1} по отношению к полосе 833,4 см^{-1} составляет $\approx 0,5$ в образцах, облученных нейтронами, а для образцов, облученных электронами, $\approx 0,3$. Это свидетельствует о том, что она возникает из более сложного дефекта, чем полоса 833,4 см^{-1} . Возможный кандидат – дефект V_3O , который может формироваться путем взаимодействия подвижных дивакансий с А-центрами, т. е. через реакцию $V_2 + VO \Rightarrow V_3O$. Однако последняя не может объяснить полное формирование комплексов V_3O , ответственных за полосу поглощения 842,4 см^{-1} , особенно в образцах с относительно низкой концентрацией VO. Вероятнее всего, тривакансии V_3 , образующиеся главным образом как первичные дефекты, обладают такой же миграционной способностью, как и V_2 , и V_3O может образовываться через реакцию $V_3 + O_i \Rightarrow V_3O$. Такое заключение хорошо согласуется как с данными

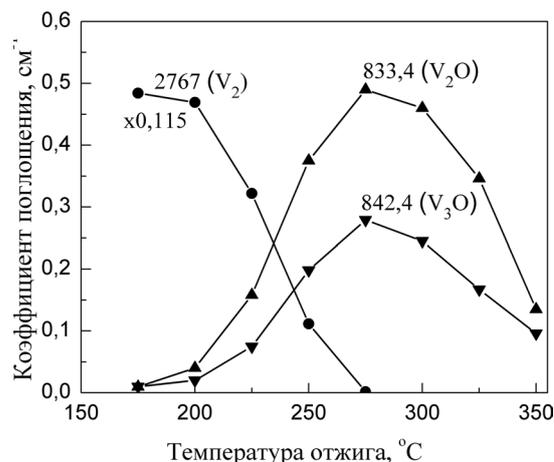


Рис. 3. Зависимости амплитуд полос поглощения при 2767, 833,4 и 842,4 см^{-1} , обусловленных комплексами V_2 , V_2O и V_3O , от температуры изохронного отжига

ЭПР [11] по термической стабильности V_3 , так и с недавними результатами, полученными методом DLTS по отжигу тривакансий и их трансформации в комплексы V_3O [12, 13].

Заключение. Методом ИК-спектроскопии с высокой разрешающей способностью установлено, что в температурном интервале отжига дивакансий (200–275 °С) в облученных кислородосодержащих образцах кремния имеет место формирование двух полос поглощения, расположенных у 833,4 и 842,4 см^{-1} . В отличие от предыдущих исследований, где обе эти полосы были приписаны комплексу дивакансия–кислород V_2O , только полоса 833,4 см^{-1} может быть приписана данному дефекту. Относительная интенсивность полосы 842,4 см^{-1} существенно увеличивается в образцах, облученных нейтронами, по сравнению с образцами, облученными электронами. Сделано заключение, что эта полоса связана с более сложным комплексом по сравнению с центром, ответственным за полосу 833,4 см^{-1} . Наиболее вероятно, что этим центром является комплекс тривакансия–кислород V_3O , образующийся путем захвата подвижных V_3 междоузельными атомами кислорода.

Литература

1. Londos C. A., Fytros L. G., Georgiou G. J. // Defect and Diffusion Forum. 1999. Vol. 273/274. P. 1–32.
2. Lindström J. L., Murin L. I., Hallberg T. et al. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. 2002. Vol. 186. P. 121–125.
3. Murin L. I., Lindström J. L., Svensson B. G. et al. // Solid State Phenomena. 2005. Vol. 108/109. P. 267–272.
4. Sarlis N. V., Londos C. A., Fytros L. G. // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81, N 4. P. 1645–1650.
5. Lindström J. L., Murin L. I., Markevich V. P. et al. // Physica B. 1999. Vol. 273–274. P. 291–295.
6. Murin L. I., Svensson B. G., Lindström J. L. et al. // Physica B: Condensed Matter. 2009. Vol. 404, N 23/24. P. 4568–4571.
7. Толкачева Е. А., Мурин Л. И. // Журн. приклад. спектроскопии. 2013. Т. 80, № 4. С. 582–586.
8. Cheng L. J., Corelli J. C., Corbett J. W., Watkins G. D. // Phys. Rev. 1966. Vol. 152, N 2. P. 761–774.
9. Markevich V. P., Peaker A. R., Lastovskii S. B. et al. // J. Phys.: Condensed Matter. 2003. Vol. 15. P. S2779–S2789.
10. Alfieri G., Monakhov E. V., Avset B. S., Svensson B. G. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68, N 23. P. 3202(1–4).
11. Lee Y.-H., Corbett J. W. // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 9, N 10. P. 4351–4361.
12. Markevich V. P., Peaker A. R., Hamilton B. et al. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80, N 23. P. 5207(1–7).
13. Markevich V. P., Peaker A. R., Hamilton B. et al. // Physica B. 2012. Vol. 407, N 15. P. 2974–2977.

E. A. TOLKACHEVA, L. I. MURIN

IR ABSORPTION STUDIES OF VACANCY-OXYGEN RELATED COMPLEXES IN FAST ELECTRON AND NEUTRON-IRRADIATED SILICON CRYSTALS

Summary

By means of infrared absorption spectroscopy a clear correlation between the disappearance of the divacancy (V_2) in the temperature range 200–275 °С and the appearance of two absorption bands positioned at 833.4 and 842.4 cm^{-1} in irradiated oxygen-rich Si crystals has been found. Both these two emerging bands have previously been assigned to a divacancy-oxygen defect V_2O formed via interaction of mobile V_2 with interstitial oxygen (O_i) atoms. The present study shows, however, that the two bands arise from different defects since the ratio of their intensities depends on the type of irradiation and only the band at 833.4 cm^{-1} can be assigned to V_2O . The 842.4 cm^{-1} band is much more pronounced in neutron irradiated samples as compared to the samples irradiated with electrons. We argue that it is related to a trivacancy-oxygen defect (V_3O) formed via interaction of mobile V_3 with O_i atoms.