

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА
КРЕМНИЯ НА ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ
МОДЫ КОМПЛЕКСА ВАКАНСИЯ – КИСЛОРОД

Е. А. ТОЛКАЧЕВА¹⁾, В. П. МАРКЕВИЧ²⁾, Л. И. МУРИН¹⁾

¹⁾Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, 220072, г. Минск, Беларусь

²⁾Манчестерский университет, Оксфордская дорога, M13 9PL, г. Манчестер, Великобритания

Изотопный состав природного кремния (^{28}Si (92,23 %), ^{29}Si (4,68 %) и ^{30}Si (3,09 %)) оказывает заметное влияние на форму полос ИК-поглощения, обусловленных примесными атомами кислорода. Определено положение локальных колебательных мод (ЛКМ), связанных с квазимолекулами $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$ и $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{30}\text{Si}$ (O_S – атом кислорода в узле решетки), для спектров поглощения, измеренных при $T \cong 20$ К и комнатной температуре ($T \cong 300$ К). Оценка изотопических сдвигов соответствующих мод проведена путем подгонки формы полосы поглощения комплекса вакансии – кислород (А-центр) в облученных кристаллах Si. Изотопические сдвиги ЛКМ при $T \cong 300$ К равны $(2,22 \pm 0,25)$ см⁻¹ для $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$ и $(4,19 \pm 0,80)$ см⁻¹ для $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{30}\text{Si}$ по отношению

Образец цитирования:

Толкачева ЕА, Маркевич ВП, Мурин ЛИ. Влияние изотопного состава кремния на локальные колебательные моды комплекса вакансии – кислород. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2021;1:102–110.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-102-110>

For citation:

Tolkacheva EA, Markevich VP, Murin LI. Influence of isotopic composition of silicon on local vibrational modes of vacancy-oxygen complex. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2021;1:102–110. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2021-1-102-110>

Авторы:

Екатерина Анатольевна Толкачева – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник лаборатории радиационных воздействий.

Владимир Павлович Маркевич – кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник Института фотонных исследований и Школы электротехники и электроники.

Леонид Иванович Мурин – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории радиационных воздействий.

Authors:

Ekaterina A. Tolkacheva, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the laboratory of radiation effects.
talkachova@physics.by

Vladimir P. Markevich, PhD (physics and mathematics); senior researcher at the Photon Science Institute and School of Electrical and Electronic Engineering.
v.markevich@manchester.ac.uk

Leonid I. Murin, PhD (physics and mathematics); leading researcher at the laboratory of radiation effects.

к наиболее интенсивной полосе с максимумом у $(830,29 \pm 0,09) \text{ см}^{-1}$, связанной с колебаниями $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{28}\text{Si}$, а полуширина полос поглощения А-центра составляет $(5,30 \pm 0,26) \text{ см}^{-1}$. При $T \cong 20 \text{ К}$ значения соответствующих величин были определены как $(1,51 \pm 0,13)$; $(2,92 \pm 0,20)$; $(835,78 \pm 0,01)$ и $(2,34 \pm 0,03) \text{ см}^{-1}$. Обсуждена модель для расчета изотопических сдвигов в рассматриваемом случае. На основании анализа изотопических сдвигов получены данные о структуре комплекса вакансии – кислород в кремнии при $T \cong 20 \text{ К}$ и комнатной температуре.

Ключевые слова: локальные колебательные моды; кремний; ИК-поглощение; изотопический сдвиг; изотопный состав.

Благодарность. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф20-111).

INFLUENCE OF ISOTOPIC COMPOSITION OF SILICON ON LOCAL VIBRATIONAL MODES OF VACANCY-OXYGEN COMPLEX

E. A. TOLKACHEVA^a, V. P. MARKEVICH^b, L. I. MURIN^a

^aScientific and Practical Center of the National Academy of Sciences
of Belarus for Materials Science, 19 P. Broïki Street, Minsk 220072, Belarus

^bThe University of Manchester, Oxford Road, Manchester M13 9PL, United Kingdom

Corresponding author: E. A. Tolkacheva (talkachova@physics.by)

Isotopic composition of natural silicon (^{28}Si (92.23 %), ^{29}Si (4.68 %) and ^{30}Si (3.09 %)) affects noticeably the shape of infrared absorption bands related to the oxygen impurity atoms. The positions of local vibrational modes (LVMs), related to quasimolecules $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$ and $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{30}\text{Si}$ (O_S – substitutional oxygen atom) have been determined for the absorption spectra measured at $T \cong 20 \text{ К}$ and at room temperature ($T \cong 300 \text{ К}$). An estimation of the isotopic shifts of corresponding modes in a semi empirical way has been done by the fitting the shape of the experimentally measured absorption band related to the vacancy-oxygen center in irradiated Si crystals. The LVM isotope shifts at $T \cong 300 \text{ К}$ are found to be $(2.22 \pm 0.25) \text{ см}^{-1}$ for $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$ and $(4.19 \pm 0.80) \text{ см}^{-1}$ for $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{30}\text{Si}$ in relation to the most intense band with its maximum at $(830.29 \pm 0.09) \text{ см}^{-1}$ due to the vibrations of $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{28}\text{Si}$, and the full width at half maximum of the A-center absorption bands is $(5.30 \pm 0.26) \text{ см}^{-1}$. At $T \cong 20 \text{ К}$ the corresponding values have been determined as (1.51 ± 0.13) ; (2.92 ± 0.20) ; (835.78 ± 0.01) and $(2.34 \pm 0.03) \text{ см}^{-1}$. A model for the calculation of isotopic shifts in the considered case has been discussed. From an analysis of the observed isotopic shifts some information about the structure of the vacancy-oxygen complex in silicon at $T \cong 20 \text{ К}$ and at room temperature has been obtained.

Keywords: local vibrational modes; silicon; infrared absorption; isotopic shift; isotopic composition.

Acknowledgements. This work was carried out with partial financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project No. F20-111).

Введение

Кислород – важная технологическая примесь в кристаллическом кремнии, выращенном по методу Чохральского (Cz-Si) и служащем основным материалом для производства современных электронных и оптоэлектронных приборов. В выращенных кристаллах кремния атомы кислорода располагаются в центре связи между атомами решетки и в этом положении являются электрически нейтральными, т. е. не вносят уровней энергии в запрещенную зону Si [1]. Однако высокотемпературные обработки, а также облучение высокоэнергетическими частицами кислородсодержащих кристаллов Si и их последующий отжиг приводят к образованию различного рода электрически и оптически активных центров, включающих в свой состав примесные атомы кислорода [1–4]. Известно, что кислород в кремнии является одним из наиболее эффективных стоков для вакансий [1]. Вакансионно-кислородные комплексы представляют значительный интерес для технологий производства и эксплуатации приборов на основе кремния. Благодаря наличию глубоких уровней и высокой термической стабильности такие комплексы могут служить эффективными центрами рекомбинации неосновных носителей заряда и применяться в радиационной технологии изготовления кремниевых быстродействующих приборов [5]. Кроме того, установлено [4], что некоторые из этих комплексов являются центрами зарождения кислородных

преципитатов, формирование которых в базовых областях кремниевых приборов и интегральных микросхем используется для геттерирования нежелательных электрически активных примесей (Cu, Fe и т. д.). В связи с этим механизмы образования и свойства вакансионно-кислородных центров в кремнии интенсивно изучаются в течение ряда лет.

Спектроскопия локальных колебательных мод (ЛКМ) – одна из наиболее успешно применяющихся методик исследования кислородсодержащих центров в кремнии [1–4; 6–10]. В частности, методом ИК-поглощения были идентифицированы ЛКМ кислородных димеров и ряда вакансионно-кислородных комплексов VO_n ($n \geq 1$) [1–3]. В то же время имеющиеся в литературе данные о ЛКМ так называемых мультивакансионных кислородсодержащих комплексов V_nO_m ($n \geq 2, m \geq 1$) весьма неоднозначны [3; 6; 8; 10]. В первую очередь это связано с тем, что комплексы V_nO_m содержат такую же структурную единицу Si – O – Si, как и комплекс вакансии – кислород (VO, или А-центр), и частоты валентных колебаний кислорода очень близки для всех центров, имеющих подобную структурную единицу. На эксперименте это проявляется в том, что даже в спектрах, измеренных при низкой температуре (НТ), имеет место перекрытие полос поглощения, обусловленных разными комплексами [6]. При этом полоса поглощения, связанная с VO, как правило, доминирует в спектрах поглощения кристаллов кремния, облученных высокоэнергетическими частицами при комнатной температуре (КТ). Только тщательный анализ формы полос, обусловленных комплексами V_2O и V_3O , с учетом изотопного состава кристаллов Si (природный кремний состоит из изотопов ^{28}Si (92,23 %), ^{29}Si (4,68 %) и ^{30}Si (3,09 %) [7]) позволил провести идентификацию ЛКМ соответствующих центров в низкотемпературных ($T \leq 20$ К) спектрах ИК-поглощения кристаллов Cz-Si, подвергнутых облучению и отжигу в интервале температур 250–300 °С [6; 10].

Ситуация является еще более сложной при интерпретации спектров поглощения, измеренных при КТ. В этом случае полуширины полос, обусловленных атомами кислорода, находящимися в вакансии (дивакансии, тривакансии), в несколько раз превышают как аналогичные величины для НТ, так и значения изотопических сдвигов полос комплексов V_nO_m , когда один из атомов ^{28}Si в структуре Si – O – Si заменен атомами ^{29}Si или ^{30}Si (либо оба атома ^{28}Si заменены изотопами). Как следствие, в спектрах поглощения, измеренных при КТ, имеет место большее перекрытие близко расположенных полос поглощения, что, в свою очередь, может снизить достоверность и однозначность результатов анализа (подгонки) соответствующих спектров.

Несмотря на очевидные преимущества анализа и интерпретации колебательных спектров, измеренных при НТ, в ряде случаев получить нужную информацию из таких измерений не представляется возможным. В первую очередь это относится к образцам Si, в низкотемпературных спектрах которых наблюдается сильное поглощение, обусловленное электронными переходами на водородо- и гелиоподобных центрах [9]. Кроме того, иногда у исследователей просто отсутствует оборудование, необходимое для проведения низкотемпературных измерений спектров ИК-поглощения. В связи с вышеизложенным значительный интерес представляет разработка методики детального анализа спектров ИК-поглощения, измеренных при КТ, для облученных и отожженных кристаллов кремния. Очевидно, что для анализа сложных спектров, обусловленных суперпозицией ЛКМ вакансионно-кислородных комплексов в природном кремнии, требуется знание величин кремниевых изотопических сдвигов для валентного колебания комплекса VO (А-центра) при КТ. Определение значений таких сдвигов и было одной из целей настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись кристаллы кремния *n*-типа, полученные методом Чохральского (Cz-Si). Концентрации атомов кислорода (O_i) и углерода замещения (C_s) определялись по результатам измерений интенсивности хорошо известных полос поглощения 1107 и 605 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 [2].

Образцы полировались до получения зеркальной поверхности с обеих сторон и имели размеры $10 \times 6 \times 3$ или $10 \times 6 \times 5 \text{ мм}^3$. Облучение высокоэнергетическими протонами ($E = 24$ ГэВ), быстрыми электронами ($E = 2$ МэВ и $E = 10$ МэВ) и нейтронами проводилось при температуре ≤ 350 К дозами от 10^{16} до 10^{18} см^{-2} . Перед измерениями образцы обычно хранились при КТ в течение нескольких недель. Некоторые из них были подвергнуты 30-минутному отжигу при температуре 100 или 150 °С для удаления дефектов с низкой термической устойчивостью и стабилизации полос поглощения, связанных с вакансионно-кислородными центрами. Спектры ИК-поглощения измерялись на фурье-спектрометре IFS 113v (Bruker, Германия) при КТ и $T \approx 20$ К. Спектральное разрешение составляло 1,0 и 0,5 см^{-1} соответственно.

Результаты и их обсуждение

В данной работе проведена оценка изотопических сдвигов колебательных мод полуэмпирическим путем, т. е. посредством подгонки формы полосы поглощения комплекса VO с использованием функции Лоренца с фиксированными соотношениями амплитуд, соответствующими относительным концентрациям различных изотопных комбинаций структуры Si – O – Si в природном кремнии. Детали такого анализа для низкотемпературных спектров изложены в работе [7]. При оценке изотопических сдвигов мод полуэмпирическим путем относительная интенсивность основной полосы поглощения $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{28}\text{Si}$ принималась равной 1, суммарная интенсивность полос поглощения изотопных модификаций $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{30}\text{Si}$ и $^{29}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$ составила 0,069 6, а интенсивность полосы поглощения $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$ была 0,101 5 [7]. Подгоночными параметрами являлись положения ЛКМ и значения полуширин соответствующих полос, которые задавались одинаковыми для всех изотопных комбинаций. Было проанализировано большое количество экспериментально измеренных спектров поглощения образцов кремния, подвергнутых облучению различными высокоэнергетическими частицами. В качестве примеров на рис. 1 и 2 показаны спектры поглощения в интервале $810 - 850 \text{ см}^{-1}$, измеренные при КТ и $T \cong 20 \text{ К}$, и рассчитанные спектры, полученные путем анализа с учетом изотопных составляющих, для одного из облученных образцов. При сравнении рис. 1 и 2 заметно смещение максимума полосы поглощения основной комбинации $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{28}\text{Si}$ при КТ в область более низких частот от своего положения у $835,8 \text{ см}^{-1}$ при НТ. Также явно выражено уширение основной полосы поглощения, что подтверждается результатами подгонки с использованием функции Лоренца. Полученные значения положения основной полосы А-центра (комбинация $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{28}\text{Si}$), а также изотопических сдвигов и полуширины данной полосы при КТ представлены в табл. 1. Для сравнения в табл. 2 приведены те же параметры, что и в табл. 1, только для спектров поглощения, измеренных при НТ.

Полученные средние значения изотопических сдвигов ЛКМ комплекса VO при КТ оказались равными $(2,22 \pm 0,25) \text{ см}^{-1}$ для $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$ и $(4,19 \pm 0,80) \text{ см}^{-1}$ для $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{30}\text{Si}$, что заметно превышает соответствующие величины $((1,51 \pm 0,13) \text{ и } (2,92 \pm 0,20) \text{ см}^{-1})$, определенные при анализе низкотемпературных спектров. Следует отметить, что максимум поглощения для основной комбинации $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{28}\text{Si}$ при КТ расположен у $(830,29 \pm 0,09) \text{ см}^{-1}$, т. е. смещен на $5,5 \text{ см}^{-1}$ в область более низких частот от своего положения у $(835,78 \pm 0,01) \text{ см}^{-1}$ при НТ. При этом полуширина соответствующей полосы выросла от $(2,34 \pm 0,03) \text{ см}^{-1}$ [7] при НТ до $(5,30 \pm 0,26) \text{ см}^{-1}$ при КТ. Сдвиги колебательных полос поглощения в низкочастотную область и их уширение с возрастанием температуры измерений являются характерными для ЛКМ вакансионно-кислородных комплексов [1–4; 6–8; 10]. О зависимости изотопных сдвигов ЛКМ от температуры измерений ранее не сообщалось.

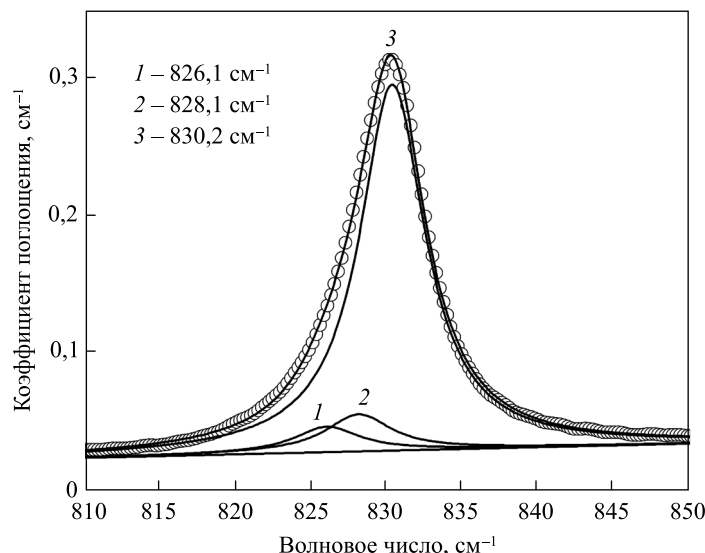


Рис. 1. Фрагмент спектра поглощения, измеренного при комнатной температуре, для образца Cz-Si ($[\text{O}_i] = 8,3 \cdot 10^{17}$, $[\text{C}_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[\text{P}] = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученного нейтронами ($F = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), после отжига при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца после коррекции базовой линии

Fig. 1. Fragment of the absorption spectrum measured at room temperature for a Cz-Si sample ($[\text{O}_i] = 8.3 \cdot 10^{17}$, $[\text{C}_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[\text{P}] = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) irradiated with neutrons ($F = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) after annealing at a temperature $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min. Solid lines – Lorentz fit after baseline correction

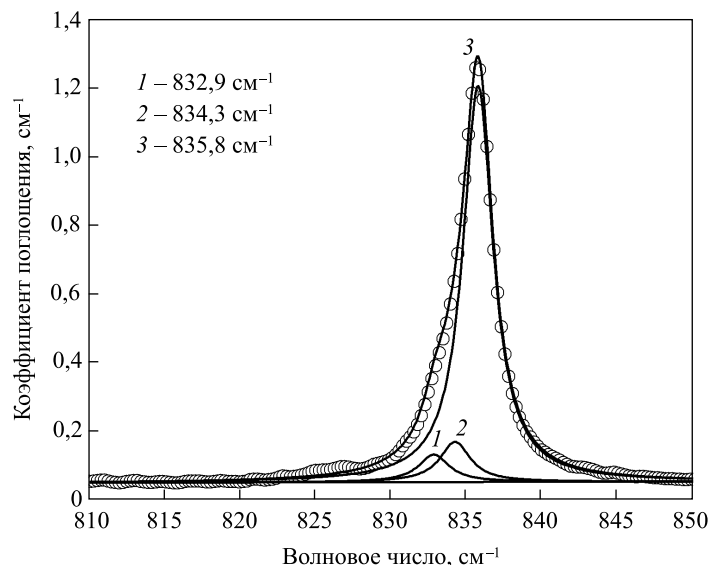


Рис. 2. Фрагмент спектра поглощения, измеренного при низкой температуре, для образца Cz-Si ($[O_i] = 8,3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученного нейтронами ($F = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), после отжига при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца после коррекции базовой линии

Fig. 2. Fragment of the absorption spectrum measured at low temperature for a Cz-Si sample ($[O_i] = 8.3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) irradiated with neutrons ($F = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) after annealing at a temperature $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min. Solid lines – Lorentz fit after baseline correction

Модель для анализа изотопных сдвигов ЛКМ комплекса вакансии – кислород в кремнии обсуждалась в работе [7]. Подобно тому как это было сделано для дефекта VO в германии [11], отношение частот валентного колебания V_1 [3; 12] для двух квазимолекул Si – O_S – Si с различным изотопным составом описывается следующим выражением [11]:

$$\frac{v_3({}^k\text{Si}_2{}^l\text{O})}{v_3(\text{Si}_2\text{O})} = \sqrt{\frac{M_{\text{Si}}m_{\text{O}}(m_{l_{\text{O}}} + M_{k_{\text{Si}}}\sin^2\alpha)}{M_{k_{\text{Si}}}m_{l_{\text{O}}}(m_{\text{O}} + M_{\text{Si}}\sin^2\alpha)}} \quad (1)$$

где m_{O} и M_{Si} – массы атома O и соседних атомов Si; k и l – индексы изотопов Si и O соответственно; 2α – внутренний угол соединения ${}^m\text{Si} - {}^l\text{O}_S - {}^n\text{Si}$ ($m, n = 28, 29, 30$; $l = 16, 17, 18$). При этом M_{Si} – эффективная масса, которая включает так называемую массу взаимодействия m^* (поскольку квазимолекула входит в кристалл, необходимо учитывать ее взаимодействие с решеткой) и атомную массу Si, т. е. $M_{\text{Si}} = m_{\text{Si}} + m^*$. При анализе изотопных сдвигов согласно уравнению (1) предполагается, что и силовая постоянная, и угол идентичны для различных изотопных комбинаций. Кроме того, считается, что ЛКМ асимметричной квазимолекулы ${}^{M_1}\text{Si} - \text{O}_S - {}^{M_2}\text{Si}$ практически совпадают с ЛКМ симметричной квазимолекулы ${}^{M_3}\text{Si} - \text{O}_S - {}^{M_3}\text{Si}$, где M_3 – среднее арифметическое M_1 и M_2 [3; 11]. То есть композиции ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{30}\text{Si}$ и ${}^{29}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{29}\text{Si}$ имеют одинаковую частоту колебаний V_1 . Таким образом, если известны частоты колебаний по крайней мере для трех различных изотопных комбинаций, то возможно определить величины m^* и α , решая систему из двух уравнений (1), и далее рассчитать изотопные сдвиги колебательных полос для всех комбинаций изотопов. В работе [7] такой анализ был проведен для ЛКМ комплекса VO, определенных по измеренным спектрам поглощения при низких ($T \leq 20 \text{ K}$) температурах. Знание точных значений ЛКМ для композиций ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{28}\text{Si}$ ($835,8 \text{ см}^{-1}$), ${}^{28}\text{Si} - {}^{18}\text{O}_S - {}^{28}\text{Si}$ ($799,9 \text{ см}^{-1}$) и ${}^{30}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{30}\text{Si}$ ($829,8 \text{ см}^{-1}$) [3; 12; 13] позволило найти массу взаимодействия ($m^* = 4,035$) и внутренний угол ($\alpha = 62^\circ$) для комплекса VO при $T \leq 20 \text{ K}$ и рассчитать частоты колебаний для других изотопных композиций. Расчетные значения оказались очень близкими к значениям, определенным на основе анализа экспериментально измеренных спектров поглощения [7].

В настоящей работе такой же анализ проведен для ЛКМ комплекса VO при КТ. Для расчета использовались точные значения частот колебаний для композиций ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{28}\text{Si}$ ($830,3 \text{ см}^{-1}$) и ${}^{28}\text{Si} - {}^{18}\text{O}_S - {}^{28}\text{Si}$ ($794,6 \text{ см}^{-1}$) [3; 12], а также значение частоты колебания V_1 для композиции ${}^{28}\text{Si} - {}^{16}\text{O}_S - {}^{30}\text{Si}$ или

$^{29}\text{Si} - ^{18}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$ ($826,1 \text{ см}^{-1}$), определенное в данной работе. Было обнаружено, что с вышеприведенными значениями частот колебаний решение системы уравнений (1) дает величины массы взаимодействия $m^* \approx 0$ и угла $\alpha = 71^\circ$. Полученное на основе анализа значение внутреннего угла квазимолекулы $^m\text{Si} - ^l\text{O}_S - ^n\text{Si}$ ($2\alpha = 142^\circ$) близко к величинам, найденным в теоретических расчетах структуры комплекса вакансии – кислород в нейтральном зарядовом состоянии (138° [14], 148° [15], 150° [16]).

Таблица 1

Характеристики колебательных полос изотопических модификаций квазимолекулы $\text{Si} - \text{O}_S - \text{Si}$ для центра VO, определенные путем подгонки лоренцианами (комнатные температуры)

Table 1

Characteristics of vibrational bands of isotopic modifications of the quasimolecule $\text{Si} - \text{O}_S - \text{Si}$ for the VO center, determined by fitting by Lorentzians (room temperatures)

Материал	Отжиг, °C	Положение, см^{-1} ($^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{28}\text{Si}$)	Сдвиг, см^{-1}		Полуширина, см^{-1}
			$^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{30}\text{Si}$	
WL-6	–	830,29	2,30	4,53	5,27
	150	830,29	2,27	4,48	5,30
3-J4	–	830,34	1,99	3,83	5,50
Val-2-1	–	830,29	2,09	4,17	5,33
	100	830,31	2,23	4,34	5,30
	150	830,30	2,35	4,59	5,36
Val-1-1	–	830,22	2,23	4,25	5,31
	100	830,20	2,10	4,10	5,36
	150	830,25	2,10	4,20	5,38
W-44	–	830,32	2,40	4,32	5,26
W027	–	830,30	2,07	4,05	5,18
1-I4	–	830,35	2,47	3,39	5,04
Среднее значение		830,29	2,22	4,19	5,30

Таблица 2

Характеристики колебательных полос изотопических модификаций квазимолекулы $\text{Si} - \text{O}_S - \text{Si}$ для центра VO, определенные путем подгонки лоренцианами (низкие температуры)

Table 2

Characteristics of vibrational bands of isotopic modifications of the quasimolecule $\text{Si} - \text{O}_S - \text{Si}$ for the VO center, determined by fitting by Lorentzians (low temperatures)

Материал	Отжиг, °C	Положение, см^{-1} ($^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{28}\text{Si}$)	Сдвиг, см^{-1}		Полуширина, см^{-1}
			$^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$	$^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{30}\text{Si}$	
WL-6	–	835,78	1,50	2,92	2,34
	150	835,77	1,48	2,94	2,36
3-J4	–	835,78	1,56	2,92	2,34
Val-2-1	–	835,77	1,51	2,90	2,34
	100	835,77	1,50	2,92	2,34
	150	835,77	1,57	2,93	2,33
Val-1-1	–	835,78	1,51	2,92	2,34
	100	835,78	1,50	2,89	2,37
	150	835,78	1,51	2,87	2,36

Материал	Отжиг, °С	Положение, см ⁻¹ (²⁸ Si – ¹⁶ O _S – ²⁸ Si)	Сдвиг, см ⁻¹		Полуширина, см ⁻¹
			²⁸ Si – ¹⁶ O _S – ²⁹ Si	²⁸ Si – ¹⁶ O _S – ³⁰ Si	
W-44	–	835,78	1,54	2,93	2,35
W027	–	835,77	1,41	3,03	2,32
1-14	–	835,77	1,38	2,72	2,31
Среднее значение		835,78	1,50	2,91	2,34

Разработанная методика обработки спектров ЛКМ, измеренных при КТ, была использована для анализа спектров поглощения кристаллов Cz-Si, подвергнутых облучению и отжигу в интервале температур 250–300 °С. На рис. 3 показан фрагмент спектра, измеренного при КТ, для того же образца, спектры которого приведены на рис. 1 и 2, после отжига при 275 °С в течение 30 мин. Такая обработка привела к сильному уменьшению (90 %) интенсивности полосы поглощения, обусловленной V₂ и расположенной у 2767 см⁻¹ (данные взяты из нашей работы [6]), и к появлению сложной структуры вокруг основной полосы VO. Для анализа этой сложной структуры использовалась процедура подгонки лоренцианами.

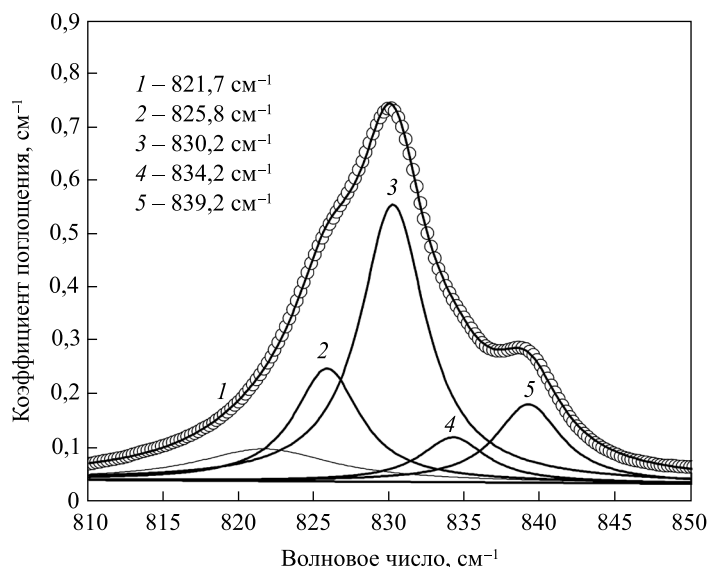


Рис. 3. Фрагмент спектра поглощения, измеренного при комнатной температуре, для образца Cz-Si ($[O_s] = 8,3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14}$ см⁻³), облученного нейтронами ($F = 7,5 \cdot 10^{16}$ см⁻²), после отжига при температуре 275 °С в течение 30 мин. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца

Fig. 3. Fragment of the absorption spectrum measured at room temperature for a Cz-Si sample ($[O_s] = 8.3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14}$ cm⁻³) irradiated with neutrons ($F = 7.5 \cdot 10^{16}$ cm⁻²) after annealing at a temperature 275 °С for 30 min. Solid lines – Lorentz fit after baseline correction

В дополнение к основной полосе поглощения, связанной с VO (830,3 см⁻¹), в спектрах появились две относительно интенсивные полосы с максимумами, расположенными у 825,8 и 839,2 см⁻¹. При подгонке для каждой наблюдаемой полосы принималось во внимание присутствие всех трех изотопов кремния, т. е. в расчетах учитывался вклад трех изотопных составляющих ЛКМ. Для наглядности на рис. 3 показаны только подгоночные кривые 1–5, соответствующие структуре ²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁸Si, однако суммарная кривая подгонки учитывает вклады всех изотопных компонент. Сопоставление проведенного анализа с анализом низкотемпературных спектров поглощения образцов Cz-Si, подвергнутых облучению и отжигу в интервале температур 250–300 °С [10], позволяет идентифицировать наблюдаемые полосы у 825,8 и 839,2 см⁻¹ как ЛКМ комплексов V₂O и V₃O соответственно.

Заключение

На основании анализа спектров ИК-поглощения, измеренных при КТ и $T \cong 20$ К, определено положение ЛКМ, обусловленных валентными колебаниями узловых атомов кислорода в природном кремнии, содержащем изотопы ²⁸Si, ²⁹Si и ³⁰Si. Для основной моды А-центра (²⁸Si – ¹⁶O_S – ²⁸Si) ЛКМ

находится у $830,3 \text{ см}^{-1}$, а полуширина полосы поглощения составляет $(5,30 \pm 0,26) \text{ см}^{-1}$. Изотопические сдвиги ЛКМ равны $(2,22 \pm 0,25) \text{ см}^{-1}$ для $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{29}\text{Si}$ и $(4,19 \pm 0,80) \text{ см}^{-1}$ для $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{30}\text{Si}$ по отношению к полосе $^{28}\text{Si} - ^{16}\text{O}_S - ^{28}\text{Si}$.

С использованием разработанного метода подгонки спектров поглощения лоренцианами с учетом изотопных компонент в спектрах, измеренных при КТ, для образцов Cz-Si, облученных нейтронами и подвергнутых отжигу при $275 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, обнаружены две новые полосы с максимумами интенсивности у $825,8$ и $839,2 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы идентифицированы как ЛКМ комплексов V_2O и V_3O соответственно.

Библиографические ссылки

1. Chroneos A, Sgourou EN, Londos CA, Schwingenschlögl U. Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium. *Applied Physics Reviews*. 2015;2(2):021306. DOI: 10.1063/1.4922251.
2. Lindstrom JL, Murin LI, Hallberg T, Markevich VP, Svensson BG, Kleverman M, et al. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2002;186(1–4):121–125. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00871-0.
3. Pajot B, Clerjaud B. *Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal. II. Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra*. Berlin: Springer; 2013. 512 p. (Springer series in solid-state sciences; volume 169). DOI: 10.1007/978-3-642-18018-7.
4. Murin LI, Lindström JL, Markevich VP, Misiuk A, Londos CA. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around $650 \text{ }^\circ\text{C}$ in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005;17(22):S2237–S2246. DOI: 10.1088/0953-8984/17/22/011.
5. Коршунов ФП, Богатырев ЮВ. Радиационная технология изготовления мощных полупроводниковых приборов. *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя фізіка-тэхнічных навук*. 2008;4:106–114.
6. Толкачева ЕА, Маркевич ВП, Мурин ЛИ. Оптические свойства и механизм образования вакансионно-кислородных комплексов V_2O_2 и V_3O_2 в облученных кристаллах кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(9):973–979. DOI: 10.21883/FTR.2018.09.46141.8806.
7. Толкачева ЕА, Мурин ЛИ. Влияние изотопного состава природного кремния на локальные колебательные моды вакансионно-кислородных комплексов. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2013;80(4):586–590.
8. Londos CA, Fytros LG, Georgiou GJ. IR studies of oxygen-vacancy related defects in irradiated silicon. *Defect and Diffusion Forum*. 1999;171–172:1–32. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.171-172.1.
9. Pajot B. *Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal. I. Hydrogen-like centres*. Berlin: Springer; 2010. 470 p. (Springer series in solid-state sciences; volume 158). DOI: 10.1007/b135694.
10. Murin LI, Svensson BG, Lindström JL, Markevich VP, Londos CA. Divacancy-oxygen and trivacancy-oxygen complexes in silicon: local vibrational mode studies. *Solid State Phenomena*. 2010;156–158:129–134. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.156-158.129.
11. Vanmeerbeek P, Clauws P, Vrielinck H, Pajot B, Van Hoorebeke L, Nilandsted Larsen A. High-resolution local vibrational mode spectroscopy and electron paramagnetic resonance study of the oxygen-vacancy complex in irradiated germanium. *Physical Review B*. 2004;70:035203. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.035203.
12. Lindström JL, Murin LI, Markevich VP, Hallberg T, Svensson BG. Vibrational absorption from vacancy-oxygen-related complexes (VO , V_2O , VO_2) in irradiated silicon. *Physica B: Condensed Matter*. 1999;273–274:291–295. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)00447-0.
13. Davies G, Hayama S, Hao S, Bech Nielsen B, Coutinho J, Sanati M, et al. Host isotope effects on midinfrared optical transitions in silicon. *Physical Review B*. 2005;71(11):115212. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.115212.
14. Ewels CP, Jones R, Öberg S. First principles investigation of vacancy oxygen defects in Si. *Materials Science Forum*. 1995;196–201:1297–1302. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.196-201.1297.
15. Pesola M, von Boehm J, Mattila T, Nieminen RM. Computational study of interstitial oxygen and vacancy-oxygen complexes in silicon. *Physical Review B*. 1999;60(16):11449–11463. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.11449.
16. Coutinho J, Jones R, Briddon PR, Öberg S. Oxygen and dioxygen centers in Si and Ge: density-functional calculations. *Physical Review B*. 2000;62(16):10824–10840. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.10824.

References

1. Chroneos A, Sgourou EN, Londos CA, Schwingenschlögl U. Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium. *Applied Physics Reviews*. 2015;2(2):021306. DOI: 10.1063/1.4922251.
2. Lindstrom JL, Murin LI, Hallberg T, Markevich VP, Svensson BG, Kleverman M, et al. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2002;186(1–4):121–125. DOI: 10.1016/S0168-583X(01)00871-0.
3. Pajot B, Clerjaud B. *Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal. II. Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra*. Berlin: Springer; 2013. 512 p. (Springer series in solid-state sciences; volume 169). DOI: 10.1007/978-3-642-18018-7.
4. Murin LI, Lindström JL, Markevich VP, Misiuk A, Londos CA. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around $650 \text{ }^\circ\text{C}$ in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005;17(22):S2237–S2246. DOI: 10.1088/0953-8984/17/22/011.
5. Korshunov FP, Bogatyrev YuV. [Radiation technology for manufacturing powerful semiconductor devices]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-Technical Series*. 2008;4:106–114. Russian.

6. Tolkacheva EA, Markevich VP, Murin LI. [Optical properties and the mechanism of the formation of V_2O_2 and V_3O_2 vacancy-oxygen complexes in irradiated silicon crystals]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2018;52(9):973–979. Russian. DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46141.8806.

7. Tolkacheva EA, Murin LI. [Influence of isotopic composition of natural silicon on local vibrational modes of vacancy-oxygen complexes]. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2013;80(4):586–590. Russian.

8. Lontos CA, Fytros LG, Georgiou GJ. IR studies of oxygen-vacancy related defects in irradiated silicon. *Defect and Diffusion Forum*. 1999;171–172:1–32. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.171-172.1.

9. Pajot B. *Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal. I. Hydrogen-like centres*. Berlin: Springer; 2010. 470 p. (Springer series in solid-state sciences; volume 158). DOI: 10.1007/b135694.

10. Murin LI, Svensson BG, Lindström JL, Markevich VP, Lontos CA. Divacancy-oxygen and trivacancy-oxygen complexes in silicon: local vibrational mode studies. *Solid State Phenomena*. 2010;156–158:129–134. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.156-158.129.

11. Vanmeerbeek P, Clauws P, Vrielinck H, Pajot B, Van Hoorebeke L, Nilandsted Larsen A. High-resolution local vibrational mode spectroscopy and electron paramagnetic resonance study of the oxygen-vacancy complex in irradiated germanium. *Physical Review B*. 2004;70:035203. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.035203.

12. Lindström JL, Murin LI, Markevich VP, Hallberg T, Svensson BG. Vibrational absorption from vacancy-oxygen-related complexes (VO , V_2O , VO_2) in irradiated silicon. *Physica B: Condensed Matter*. 1999;273–274:291–295. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)00447-0.

13. Davies G, Hayama S, Hao S, Bech Nielsen B, Coutinho J, Sanati M, et al. Host isotope effects on midinfrared optical transitions in silicon. *Physical Review B*. 2005;71(11):115212. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.115212.

14. Ewels CP, Jones R, Öberg S. First principles investigation of vacancy oxygen defects in Si. *Materials Science Forum*. 1995;196–201:1297–1302. DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.196-201.1297.

15. Pesola M, von Boehm J, Mattila T, Nieminen RM. Computational study of interstitial oxygen and vacancy-oxygen complexes in silicon. *Physical Review B*. 1999;60(16):11449–11463. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.11449.

16. Coutinho J, Jones R, Briddon PR, Öberg S. Oxygen and dioxygen centers in Si and Ge: density-functional calculations. *Physical Review B*. 2000;62(16):10824–10840. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.10824.

Статья поступила в редколлегию 25.11.2020.
Received by editorial board 25.11.2020.