

## ОБРАЗОВАНИЕ ВАКАНСИОННО-КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ VO<sub>5</sub> И VO<sub>6</sub> В КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ ПРИ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТКАХ

Е.А. Толкачева<sup>1)</sup>, В.П. Маркевич<sup>2)</sup>, С.Б. Ластовский<sup>3)</sup>, Л.И. Мурин<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, ул. Филимонова 25, 220114 Минск, Беларусь, talkachova@physics.by  
<sup>2)</sup>Университет г. Манчестер, M13 9PL Манчестер, Англия, V.Markevich@manchester.ac.uk  
<sup>3)</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки 19, 220072 Минск, Беларусь, lastov@physics.by

Контролируемое образование преципитатов кислорода позволяет оптимизировать операцию внутреннего геттерирования нежелательных металлических примесей в технологии производства полупроводниковых приборов на базе кристаллического кремния, выращенного методом Чохральского (Cz-Si). Вакансионно-кислородные комплексы VO<sub>5</sub> и VO<sub>6</sub> являются центрами зарождения кислородных преципитатов. Ранее было показано, что эти комплексы ответственны за полосы инфракрасного поглощения с максимумами у 1036 см<sup>-1</sup> и у 1051 см<sup>-1</sup> в облученных и термообработанных кристаллах Cz-Si. В настоящей работе методом ИК поглощения исследованы изменения в амплитудах полос поглощения, связанных с комплексами VO<sub>5</sub> и VO<sub>6</sub>, при различных радиационно-термических обработках. Установлены зависимости эффективностей введения этих комплексов от ряда факторов, таких как вид высокоэнергетических частиц, доза облучения и температура отжига. Обнаружено, что полосы поглощения с максимумами у 1036 см<sup>-1</sup> и у 1051 см<sup>-1</sup> являются более интенсивными в случае нейтронного облучения, а в случае облучения электронами, эффективности введения комплексов VO<sub>5</sub> и VO<sub>6</sub> возрастают с ростом дозы облучения.

**Ключевые слова:** кремний; облучение; отжиг; локальные колебательные моды; ИК-поглощение; вакансионно-кислородные комплексы.

## FORMATION OF VACANCY-OXYGEN COMPLEXES VO<sub>5</sub> AND VO<sub>6</sub> IN SILICON CRYSTALS UPON IRRADIATION-THERMAL TREATMENTS

Е.А. Talkachova<sup>1)</sup>, V.P. Markevich<sup>2)</sup>, S.B. Lastovskii<sup>3)</sup>, L.I. Murin<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Scientific and Practical Center of The State Forensic Examination Committee of The Republic of Belarus, 25 Philimonova Str., 220114 Minsk, Belarus, talkachova@physics.by  
<sup>2)</sup>The University of Manchester, Manchester M13 9PL, United Kingdom, V.Markevich@manchester.ac.uk  
<sup>3)</sup>Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, 19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Belarus, lastov@physics.by

The controlled formation of oxygen precipitates allows the optimization of internal gettering of unwanted metallic impurities in technology of production of semiconductor devices based on crystalline silicon grown by the Czochralski (Cz-Si) technique. Vacancy-oxygen complexes VO<sub>5</sub> and VO<sub>6</sub> are the nucleation centers for oxygen precipitates. It has been shown earlier that these complexes give rise to infra-red (IR) absorption bands with the maxima at 1036 cm<sup>-1</sup> and 1051 cm<sup>-1</sup> in irradiated and heat-treated Cz-Si crystals. In the present work, changes in the amplitudes of the absorption bands associated with the VO<sub>5</sub> and VO<sub>6</sub> complexes induced by various radiation-thermal treatments have been investigated by the IR absorption method. The dependences of the introduction efficiencies of these complexes on a number of factors, such as the type of high-energy particles, radiation dose, and annealing temperature have been established. It is found that the bands with their maxima at 1036 cm<sup>-1</sup> and 1051 cm<sup>-1</sup> are more intense in the case of neutron irradiation, and in the case of electron irradiation, introduction rates of the VO<sub>5</sub> and VO<sub>6</sub> complexes increase with the rise of irradiation dose.

**Keywords:** silicon; irradiation; annealing; local vibrational mode; infra-red absorption; vacancy-oxygen-related complexes.

## Введение

Наиболее широко используемыми методами исследования кислородосодержащих центров в кремнии являются методы ИК поглощения (спектроскопия локальных колебательных мод – ЛКМ) и стационарная емкостная спектроскопия глубоких уровней (DLTS). К настоящему времени проведена идентификация ЛКМ целого ряда комплексов кислорода с вакансиями, собственными междоузельными атомами кремния и другими примесными атомами [1-3]. В то же время практически отсутствуют работы по определению зависимостей эффективности образования сложных термостабильных радиационно-индуцированных комплексов, таких как  $VO_5$  и  $VO_6$ , от вида и энергии высокоэнергетических частиц, дозы облучения и температуры отжига. Ранее было установлено, что эффективность образования более простых кислородосодержащих комплексов существенно зависит от вышеперечисленных факторов [2, 3]. В работах [4-6] было показано, что комплексы  $VO_5$  и  $VO_6$  ответственны за полосы с максимумами у  $1040.6$  и  $1056 \text{ см}^{-1}$  в спектрах инфракрасного поглощения измеренных при низкой ( $\sim 15 \text{ K}$ ) температуре для облученных кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского (Cz-Si). В спектрах, измеренных при комнатной температуре, максимумы соответствующих полос сдвигаются к  $1036$  и  $1051 \text{ см}^{-1}$ . Было установлено, что комплексы  $VO_5$  и  $VO_6$  образуются при отжиге облученных кристаллов Cz-Si в области температур  $550-700 \text{ }^\circ\text{C}$  путем взаимодействия междоузельных атомов кислорода и кислородных димеров с центрами  $VO_3$  и  $VO_4$ .

## Методика эксперимента

Образцы, использованные в этом исследовании, изготавливались из промышленных кристаллов Si *n*-типа (легирующая примесь – фосфор), полученных методом Чохральского (Cz-Si), с удельным сопротивлением  $\sim 50$  и  $\sim 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (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 междоузельного 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  $[O_i] = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $[C_s] \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  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  $15 \text{ K}$  и  $300 \text{ K}$  (спектральное разрешение  $0.5$  и  $1.0 \text{ см}^{-1}$ , соответственно) в области волновых чисел  $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ . Концентрации междоузельных атомов кислорода ( $O_i$ ) и узловых атомов углерода ( $C_s$ ) определялись по интенсивности полос поглощения  $1107$  и  $605 \text{ см}^{-1}$ , с использованием калибровочных коэффициентов  $3.14 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и  $0.94 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , соответственно [1, 7].

Образцы облучались быстрыми электронами с различной энергией, в том числе с энергией  $2$  и  $10 \text{ МэВ}$ , в интервале флюенсов  $3 \cdot 10^{17} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  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. Несколько образцов облучались реакторными нейтронами с энергией  $\sim 5 \text{ МэВ}$  при  $T \sim 350 \text{ K}$ .

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости эффективностей введения комплексов  $VO_5$  и  $VO_6$  от температуры изохронного отжига для образцов Cz-Si, облученных быстрыми электронами и нейтронами.

Эффективности введения рассчитывались по коэффициентам полос поглощения полос с максимумами у  $1036 \text{ см}^{-1}$  и у  $1051 \text{ см}^{-1}$  нормализованным на дозы облучения. Заметно, что отношение эффективностей формирования центров, ответственных за полосы у  $1036 \text{ см}^{-1}$  и у  $1051 \text{ см}^{-1}$ , различно в образцах, облученных быстрыми электронами и нейтронами (рис. 1), т. е. зависит от вида облучения. Полоса у  $1051 \text{ см}^{-1}$  является намного более интенсивной в случае нейтронного

облучения. Формирование данной полосы имеет место в процессе отжига комплексов  $VO_4$ , относительная эффективность образования которых выше в кристаллах, облученных быстрыми нейтронами. Полосы, расположенные у  $1036\text{ см}^{-1}$  и у  $1051\text{ см}^{-1}$ , являются более интенсивными в случае нейтронного облучения.

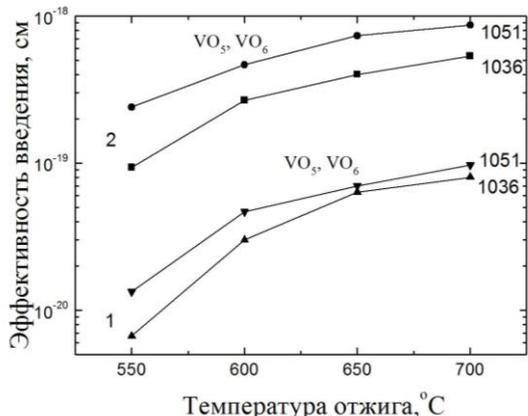


Рис. 1. Зависимости эффективности введения комплексов  $VO_5$  и  $VO_6$  от температуры изохронного отжига для образцов Cz-Si: 1 – облученных быстрыми электронами ( $E = 10\text{ МэВ}$ ,  $F = 3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ ); 2 – облученных нейтронами ( $F = 7.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ )

Fig. 1. Dependences of the efficiency of the introduction of complexes  $VO_5$  and  $VO_6$  on the temperature of isochronous annealing for Cz-Si samples: 1 - irradiated with fast electrons ( $E = 10\text{ MeV}$ ,  $F = 3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ ); 2 - irradiated with neutrons ( $F = 7.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ )

На рис. 2 представлены фрагменты спектров поглощения, измеренных при комнатной температуре, для образцов Cz-Si облученных различными дозами электронов с энергией 10 МэВ и подвергнутых 30 минутному изохронному отжигу с последней стадией при температур 650 °С. Видно, что в случае более высокой дозы облучения, интенсивности полос поглощения с максимумами у  $1036\text{ см}^{-1}$  и  $1051\text{ см}^{-1}$ , которые пропорциональны концентрации дефектов  $VO_5$  и  $VO_6$ , значительно выше по сравнению амплитудами полос в образцах облученных меньшей дозой.

Полосы у  $1036\text{ см}^{-1}$  и у  $1051\text{ см}^{-1}$  довольно ярко проявляется при отжиге кислородосодержащих образцов кремния, облученных большими дозами быстрых электронов с относительно невысокой энергией ( $\leq 6\text{ МэВ}$ ).

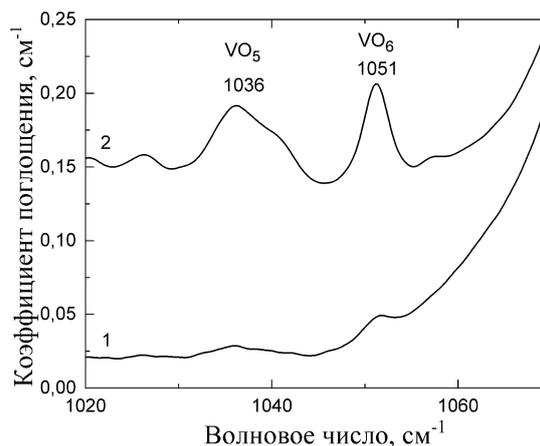


Рис. 2. Фрагменты спектров поглощения, измеренных при комнатной температуре для образцов Cz-Si, которые были подвергнуты облучению электронами и последующему 30- минутному изохронному отжигу с последней стадией при температуре 650 °С: 1 – ( $E = 10\text{ МэВ}$ ,  $F = 3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ ); 2– ( $E = 10\text{ МэВ}$ ,  $F = 4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$ )

Fig. 2. Fragments of absorption spectra measured at room temperature for Cz-Si samples which were subjected to electron irradiation and subsequent 30-min isochronal annealing with the last step at 650 °С: 1 - ( $E = 10\text{ MeV}$ ,  $F = 3 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ ); 2– ( $E = 10\text{ MeV}$ ,  $F = 4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$ )

На рис. 3 показан фрагмент спектра поглощения, измеренного при комнатных температурах, в области расположения ЛКМ комплексов  $VO_5$  и  $VO_6$  для образца, облученного электронами с энергией 2 МэВ дозой  $F = 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$  и отожженно-го при  $T = 450\text{ °С}$  в течение 120 часов.

На рис. 4 представлен фрагмент низкотемпературного спектра поглощения для образца Cz-Si, облученного быстрыми реакторными нейтронами. Для анализа спектра использовалась процедура разложения измеренного спектра на компоненты с формой Лоренца. При подгонке экспериментальных и рассчитанных спектров для каждой полосы было принято во внимание присутствие всех трех изотопов кремния [8]. Для наглядности, только подгоночные кривые, соответствующие структуре  $^{28}\text{Si}\text{-}^{16}\text{O}\text{-}^{28}\text{S}$  показаны на рисунке 4, однако суммарная кривая подгонки учитывает все вклады.

Как видно из представленных данных, в спектре явно выражены полосы комплексов  $VO_5$  и  $VO_6$ . Доминирующей по-

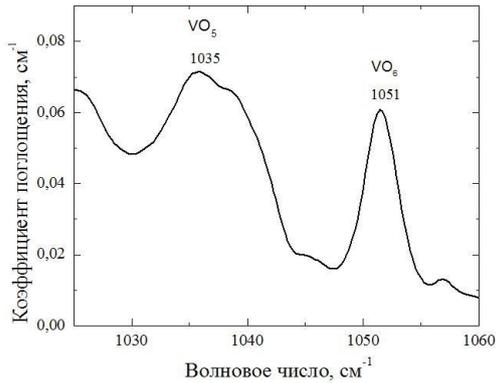


Рис. 3. Фрагмент спектра ИК поглощения, измеренного при комнатной температуре, для образца Cz-Si, облученного электронами ( $E = 2$  МэВ,  $F = 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-2}$ ) и отожженного при 450°C в течение 120 часа после облучения

Fig. 3. Fragment of the IR absorption spectrum measured at room temperature for the Cz-Si sample irradiated with electrons ( $E = 2$  MeV,  $F = 5 \cdot 10^{18}$  cm $^{-2}$ ) and annealed at 450°C for 120 hours after the irradiation

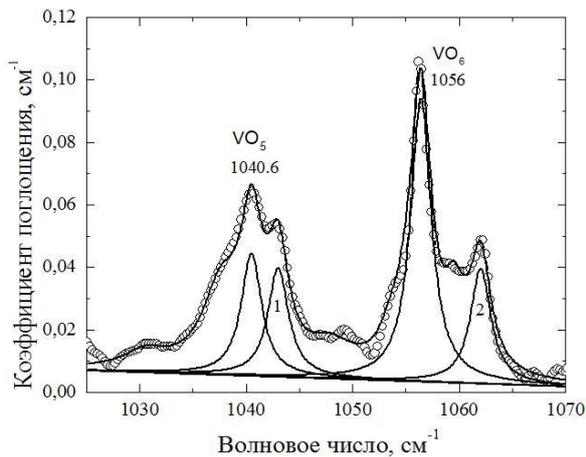


Рис. 4. Фрагмент спектра ИК поглощения, измеренного при 20 К для образца Cz-Si облученного быстрыми реакторными нейтронами при  $T \sim 350$  К ( $E = 2$  МэВ,  $F = 1 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ), и отожженного при 650°C в течение 1 часа после облучения. Положение полос в см $^{-1}$ : 1 – 1042,7; 2 – 1062

Fig. 4. Fragment of the IR absorption spectrum measured at 20 K for a Cz-Si sample, which was irradiated with fast reactor neutrons at  $T \sim 350$  K ( $E = 2$  MeV,  $F = 1 \cdot 10^{17}$  cm $^{-2}$ ) and annealed at 650°C for 1 hour after the irradiation. The position of the bands in cm $^{-1}$ : 1 - 1042.7; 2 - 1062

лосой в интервале волновых чисел 1025-1070 см $^{-1}$  теперь является полоса у 1056 см $^{-1}$  (полоса комплекса VO $_6$ ). Заметно выражена также полоса у 1040,6 см $^{-1}$  (VO $_5$ ). В дополнение к данным полосам поглощения, в результате подгонки был еще

выделен ряд менее интенсивных полос.

В таблице 1 представлены значения эффективностей образования дефектов VO $_5$  и VO $_6$  для облученных различными дозами электронов и нейтронов образцов Cz-Si, которые были подвергнуты 30-минутному изохронному отжигу с последней стадией при 650 °C.

Таблица 1. Эффективность введения комплексов VO $_5$  и VO $_6$ , для образцов Cz-Si облученных различными дозами электронов с энергией 10 МэВ и быстрых реакторных нейтронов и подвергнутых 30-минутному изохронному отжигу с последней стадией при температуре 650 °C

Table 1. The efficiency of the introduction of the VO $_5$  and VO $_6$  complexes for Cz-Si samples, which were irradiated with different doses of 10 MeV electrons and fast reactor neutrons and subjected to 30-min isochronal annealing with the last step at 650 °C

Образец	Тип облучения, доза, см $^{-2}$	Эффективность введения $a/F$ , см	
		VO $_5$	VO $_6$
Val 1-1 (650 °C)	Нейтроны, $7.5 \cdot 10^{16}$	$4.4 \cdot 10^{-19}$	$8.7 \cdot 10^{-19}$
WL6 (650 °C)	Электроны, $3 \cdot 10^{17}$	$0.3 \cdot 10^{-19}$	$0.4 \cdot 10^{-19}$
60HL (650 °C)	Электроны, $4 \cdot 10^{18}$	$0.48 \cdot 10^{-19}$	$0.53 \cdot 10^{-19}$
W051 (650 °C)	Нейтроны, $1 \cdot 10^{17}$	$3.9 \cdot 10^{-19}$	$9.1 \cdot 10^{-19}$

## Заключение

Исследованы изменения в амплитудах полос поглощения, связанных с кислородосодержащими комплексами VO $_5$  и VO $_6$ , при различных радиационно-термических обработках. Установлены зависимости эффективностей введения комплексов VO $_5$  и VO $_6$  от ряда факторов, таких как вид высокоэнергетических частиц, доза облучения и температура отжига. Полученные зависимости могут использоваться для расчета доз облучения и температур отжига, необходимых для контролируемого введения в кристаллы Cz-Si комплексов VO $_5$  и VO $_6$ , которые являются эффективными центрами зарождения преципитатов кислорода. Контролируемое образование кислород-

ных преципитатов позволит оптимизировать операцию внутреннего гетерирования нежелательных металлических примесей в технологии производства полупроводниковых приборов.

### Библиографические ссылки

1. Pajot B., Clerjaud B. Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal: Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra. Berlin Heidelberg: Springer; 2013. 463 p.
2. Lindström J.L., Murin L.I., Hallberg T., Markevich V.P., Svensson B.G., Kliverman M. [et al.]. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2002; 186: 121-125.
3. Толкачева Е.А., Мурин Л. И. Исследование вакансионно-кислородных комплексов в облученных быстрыми электронами и нейтронами кристаллах кремния методом ИК поглощения. *Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук* 2014; 2: 101-104.
4. Murin L.I., Lindström J.L., Svensson B.G., Markevich V.P., Peaker A.R., Londos C.A.  $VO_n$  ( $n \geq 3$ ) defects in irradiated and heat-treated silicon. *Solid State Phenomena* 2005; 108-109: 267-272.
5. Murin L.I., Lindström J.L., Markevich V.P., Misiuk A., Londos C.A. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 oC in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies. *J. Phys.: Condens. Matter* 2005; 17: S2237-S2246.
6. Толкачева Е.А., Мурин Л.И., Медведева И.Ф., Коршунов Ф.П., Маркевич В.П. Формирование кислородосодержащих центров в облученных кристаллах кремния при отжиге в интервале температур 450 – 700 °C. *Перспективные материалы* 2020; 52(6): 22-29.
7. Baghdadi A., Bullis W.M., Croarkin M.C., Li Yuezhen, Scace R.I., Series R.W. [et al.]. Interlaboratory determination of the calibration factor for the measurement of the interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption. *J. Electrochem. Soc.* 1989; 136(7): 2015-2024.
8. Толкачева Е.А., Мурин Л. И. Влияние изотопного состава природного кремния на локальные колебательные моды вакансионно-кислородных комплексов. *Журнал прикладной спектроскопии* 2013; 80(4): 582-586.

### References

1. Pajot B., Clerjaud B. Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal: Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra. Berlin Heidelberg: Springer; 2013. 463 p.
2. Lindström J.L., Murin L.I., Hallberg T., Markevich V.P., Svensson B.G., Kliverman M. [et al.]. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 2002; 186: 121-125.
3. Tolkacheva E.A., Murin L. I. Issledovanie vakansionno-kislородnykh kompleksov v obluchennykh bystryimi elektronami i neytronami kristallakh kremniya metodom IK pogloshcheniya. [Investigation of vacancy-oxygen complexes in silicon crystals irradiated with fast electrons and neutrons by IR absorption]. *Izvestiya NAN Belarusi. Ser. fiz.-mat. Nauk* 2014; 2: 101-104. (In Russian).
4. Murin L.I., Lindström J.L., Svensson B.G., Markevich V.P., Peaker A.R., Londos C.A.  $VO_n$  ( $n \geq 3$ ) defects in irradiated and heat-treated silicon. *Solid State Phenomena* 2005: 108-109: 267-272.
5. Murin L.I., Lindström J.L., Markevich V.P., Misiuk A., Londos C.A. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 °C in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies. *J. Phys.: Condens. Matter* 2005: 17: S2237-S2246.
6. Tolkacheva E.A., Murin L.I., Medvedeva I.F., Korshunov F.P., Markevich V.P. Formirovanie kislородosoderzhashhih centrov v obluchennykh kristallakh kremniya pri otzhige v intervale temperatur 450 – 700 °C. [Formation of oxygen-containing centers in irradiated silicon crystals upon annealing in the temperature range 450 - 700 °C]. *Perspektivnye materialy* 2020; 52(6): 22-29. (In Russian).
7. Baghdadi A., Bullis W.M., Croarkin M.C., Li Yuezhen, Scace R.I., Series R.W. [et al.]. Interlaboratory determination of the calibration factor for the measurement of the interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption. *J. Electrochem. Soc.* 1989; 136(7): 2015-2024.
8. Tolkacheva E.A., Murin L. I. Vliyanie izotopnogo sostava prirodnogo kremniya na lokal'nye kolebatel'nye mody vakansionno-kislородnykh kompleksov. [Influence of the isotopic composition of natural silicon on local vibrational modes of vacancy-oxygen complexes]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* 2013; 80(4): 582-586. (In Russian).