

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ МОДЫ КОМПЛЕКСОВ ДИВАКАНСИЯ-КИСЛОРОД И ТРИВАКАНСИЯ-КИСЛОРОД В КРЕМНИИ

Е. А. Толкачева, Л. И. Мурин

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», *schemeleva@gmail.com*

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия локальных колебательных мод, как известно, является мощным инструментом в исследованиях кислородосодержащих дефектов в кремнии [1–3]. 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 температурном диапазоне 100–350 °С в образцах кремния (Cz-Si), выращенных по методу Чохральского, облученных различными частицами (быстрыми электронами и нейтронами). Формы полос проанализированы, используя процедуру подгонки, где было принято во внимание влияние кремниевых изотопов (^{29}Si и ^{30}Si). Найдена четкая корреляция между исчезновением дивакансии (V_2), обуславливающей полосу поглощения при 2767 см^{-1} , и появлением двух полос поглощения при 833,4 и 842,4 см^{-1} при 20 К (825,7 и 839,1 см^{-1} при комнатной температуре). Обе эти полосы ранее приписывали дефекту дивакансия-кислород, сформированному путем взаимодействия подвижной V_2 с атомами междоузельного кислорода (O_i) [4, 5]. Данное исследование показывает, что эти две полосы связаны с различными дефектами, так как отношение их интенсивностей зависит от типа облучения. Полоса при 842,4 см^{-1} является более интенсивной в образце, облученном нейтронами, и мы утверждаем, что она связана с дефектом тривакансия-кислород (V_3O), сформированным путем взаимодействия подвижной V_3 с атомами O_i .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались кристаллы кремния n -типа, полученные методом Чохральского. Концентрации междоузельного кислорода ($[O_i] = (0,8\text{--}1,3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) и углерода замещения ($[C_s] = (1\text{--}50) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) определялись из измерений интенсивности хорошо известных полос поглощения при 1107 см^{-1} 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. Образцы полировались с двух сторон и имели размеры $10 \times 6 \times 3 \text{ мм}^3$ или $10 \times 6 \times 5 \text{ мм}^3$.

Облучения быстрыми электронами (10 МэВ) и быстрыми нейтронами (5 МэВ) проводились при комнатной температуре ($\leq 350 \text{ К}$) различными дозами от $1 \cdot 10^{16}$ до $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Образцы обычно хранились при комнатной температуре в течение нескольких недель перед измерениями. Образцы были подвергнуты изохронному отжигу в диапазоне 75–350 °С с шагом 25 °С. Спектры ИК поглощения измерялись на

Фурье спектрометре Bruker 113v. Спектральное разрешение составляло 0,5 или 1,0 см^{-1} , образцы измерялись при 20 К и при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, что при облучении при $T \sim 300$ К 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. На рис. 1 показан спектр поглощения VO , измеренный при низких температурах, для образца, облученного нейтронами дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Форма полосы была проанализирована, используя подгонку с учетом влияния изотопов кремния ^{29}Si and ^{30}Si [6]. Можно видеть, что есть хорошая корреляция между расчетным спектром и измеренным. Присутствие дополнительного пика при $834,45 \text{ см}^{-1}$, который мог быть связан с V_2O , было найдено методом подгонки, но его интенсивность очень низка (кривая 4 на рис. 1).

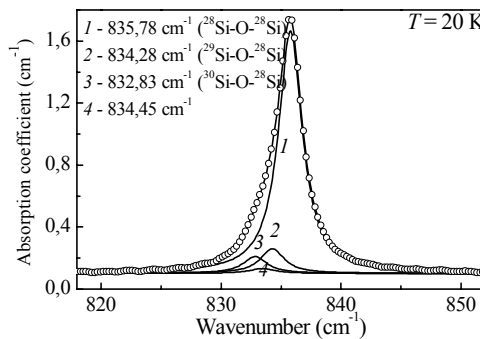


Рис. 1. Фрагмент спектра поглощения, измеренного при 20 К, для образца Cz-Si, ($[O_i] = 1,3 \cdot 10^{18}$, $[C_s] \leq 1 \cdot 10^{15}$, $[P] = 7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), облученного 5 МэВ нейтронами дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Сплошные линии - подгонка с использованием функции Лоренца

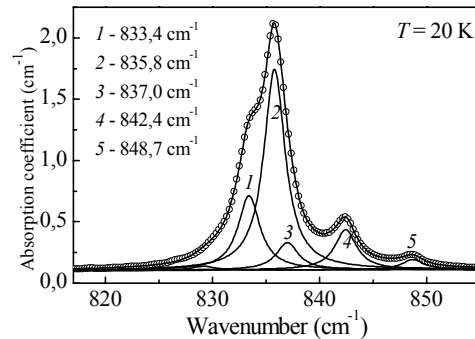


Рис. 2 Фрагмент низкотемпературного спектра поглощения для образца Si, использованного на рис. 1, после отжига при температуре 250 °С в течение 1 часа. Сплошные линии – подгонка с использованием функции Лоренца

Дивакансии в кремнии подвижны при температурах выше 200 °С, и в кристаллах Cz-Si междоузельный кислород является [7] главной ловушкой подвижной V_2 , то есть преобразование V_2 в V_2O происходит через реакцию $V_2 + O_i \Rightarrow V_2O$. Отметим, что возможность такой реакции была недавно подтверждена в детальных исследованиях методом DLTS [8]. 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, используемого для измерений, показанных на рис. 1, после отжига при 250 °С в течение одного часа. Такая обработка привело к сильному уменьшению (90 %) полос поглощения, связанных с V_2 , при 2767 см^{-1} [7] и появлению сложной структуры вокруг ос-

новой полосы VO. Процедура подгонки лоренцианами использовалось снова для анализа данных. В дополнение к основной полосе поглощения, связанной с VO, в спектрах появились четыре относительно интенсивные полосы. Во время подгонки для каждой полосы присутствие всех трех изотопов кремния было принято во внимание. Для наглядности, только подгоночные кривые 1–5, соответствующие структуре ^{28}Si - ^{16}O - ^{28}S показаны на рис. 2, но суммарная кривая подгонки учитывает все вклады.

Здесь нужно отметить, что полоса при $848,7\text{ см}^{-1}$ 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 при $842,4\text{ см}^{-1}$ увеличивалась. Низкотемпературные измерения с использованием германиевого фильтра показали также существенное уменьшение в интенсивности полосы при $837,0\text{ см}^{-1}$ и соответствующий рост интенсивности полосы при $833,4\text{ см}^{-1}$. Эти факты указывают на то, что полосы при $837,0$ и $848,7\text{ см}^{-1}$ связаны с оптически возбужденными состояниями (наиболее вероятно, с однократно отрицательно заряженными состояниями) дефектов, ответственных за полосы при $833,4$ и $842,4\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, наши данные показывают, что отжиг дивакансии в образцах Cz-Si сопровождается появлением новых полос поглощения. Самые интенсивные из них расположены при $833,4$ и $842,4\text{ см}^{-1}$. Исследования изохронного отжига показали, что не только процессы их формирования, но также и кинетика аннигиляции очень подобны. Полосы при $833,4$ и $842,4\text{ см}^{-1}$ исчезают одновременно после отжига в температурном диапазоне $300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Можно предположить, что обе группы связаны с одним и тем же дефектом, а именно, V_2O , находящимся в различных конфигурациях. Однако, есть факт, который не подтверждает такое предположение. Мы обнаружили, что отношение интенсивности этих полос зависит от типа облучения. В качестве примера, на рис. 3 представлены фрагменты спектров поглощения образцов, облученных электронами и нейтронами. Видно, что полоса при $842,4\text{ см}^{-1}$ является намного более интенсивной после нейтронного облучения. Это свидетельствует о том, что она возникает из более сложного дефекта, чем полоса при $833,4\text{ см}^{-1}$. Возможный кандидат – дефект V_3O , который может формироваться путем взаимодействия подвижных дивакансий с A-центрами, то есть через реакцию $\text{V}_2 + \text{VO} \Rightarrow \text{V}_3\text{O}$.

Однако, эта реакция не может объяснить полное формирование V_3O (полоса при $842,4\text{ см}^{-1}$), особенно в образцах с относительно низкой концентрацией VO. Вероятно, у V_3 , возникающей главным образом как первичный дефект, есть такая же способность миграции как у V_2 , и V_3O может также образовываться через реакцию $\text{V}_3 + \text{O}_i \Rightarrow \text{V}_3\text{O}$. Такое предположение согласуется с данными ЭПР [9] по термической стабильности V_3 и с недавними результатами, полученными методом DLTS [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, используя ИК спектроскопию с высокой разрешающей способностью, обнаружено, что после отжига дивакансий в облученных образцах кремния появляются две полосы поглощения, расположенные при 833,4 и 842,4 см^{-1} . В отличие от предыдущих исследований, где обе эти полосы были приписаны паре V_2O , только полоса при 833,4 см^{-1} может быть приписана комплексу V_2O , сформированному путем захвата подвижных V_2 междоузельными атомами O_i . Относительная интенсивность полосы при 842,4 см^{-1} существенно увеличивается в образцах, облученных нейтронами, по сравнению с образцами, облученными электронами. Следовательно, эта полоса связана с более сложным комплексом, по сравнению с центром, ответственным за полосу при 833,4 см^{-1} . Наиболее вероятно, что этим центром является комплекс V_3O .

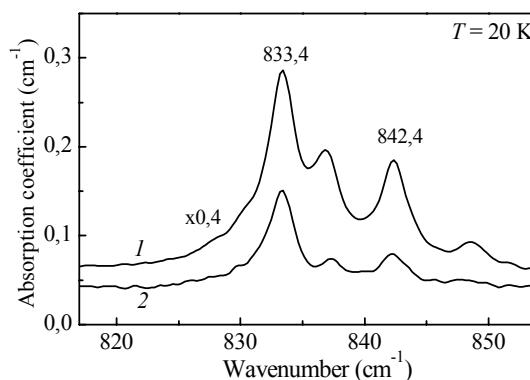


Рис. 3. Фрагмент разностного спектра поглощения, полученный вычитанием спектра, измеренного после облучения, из спектра, измеренного после отжига в течение 30 минут при 275 °С, для образцов Cz-Si: 1 – облученный нейтронами, доза облучения $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 2 – облученный электронами 10 МэВ, доза облучения $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Londos, C. A.* IR studies of oxygen-vacancy related defects in irradiated silicon / C. A. Londos, L. G. Fytros, G. J. Georgiou // Defect and Diffusion Forum. 1999. V. 273–274. P. 1.
2. *Lindström, J. L.* 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. V. 186. P. 121.
3. *Murin, L. I.* VOn ($n \geq 3$) defects in irradiated and heat-treated silicon / L. I. Murin [et al.] // Solid State Phenomena. 2005. V. 108–109. P. 267.
4. *Sarlis, N. V.* Origin of infrared bands in neutron-irradiated silicon / N. V. Sarlis, C. A. Londos, L. G. Fytros, // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. № 4. P. 1645.
5. *Lindström, J. L.* Vibrational absorption from vacancy-oxygen-related complexes (VO , V_2O , VO_2) in irradiated silicon / J. L. Lindström [et al.] // Physica B. 1999. V. 273–274. P. 291.
6. *Murin, L. I.* Trivacancy-oxygen complex in silicon: Local Vibrational Mode characterization / L. I. Murin [et al.] // Physica B: Condensed Matter. 2009. V. 404. № 23–24. P. 4568.
7. *Cheng, L. J.* 1.8-, 3.3-, and 3.9- μ bands in irradiated silicon: correlaties with the divacancy / L. J. Cheng, J. C. Corelli, J. W. Corbett, G. D. Watkins // Phys. Rev. 1966. V. 152. № 2. P. 761.
8. *Alfieri, G.* Evidence for identification of the divacancy-oxygen center in Si / G. Alfieri [et al.] // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. № 23. P. 3202–1.
9. *Lee, Y.-H.* EPR study of defects in neutron-irradiated silicon: quenched in a lingment under $\langle 110 \rangle$ -uniaxial stress / Y.-H. Lee, J. W. Corbett // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. № 10. P. 4351.
10. *Markevich, V. P.* Trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon / V. P. Markevich [et al.] // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. № 23. P. 235207–1.