

## ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДИВАКАНСИЯ-ДВА АТОМА КИСЛОРОДА И ТРИВАКАНСИЯ-ДВА АТОМА КИСЛОРОДА В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

Коршунов Ф.П., Толкачева Е.А., Гуринович В.А., Мурин Л.И.

Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь,

E-mail: korshun@ifftp.bas-net.by, talkachova@physics.by, gurinovich@ifftp.bas-net.by, murin@ifftp.bas-net.by

Кремний продолжает оставаться базовым материалом современной микро- и наноэлектроники. Наиболее важной технологической примесью (после основных легирующих) в кремнии является кислород [1]. Высокотемпературные обработки, а также облучение высокоэнергетическими частицами кислородосодержащих кристаллов Si и их последующий отжиг приводят к образованию различного рода электрически и оптически активных центров, включающих в свой состав примесные атомы кислорода [1]. Из них особый интерес представляют вакансионно-кислородные комплексы  $V_nO_m$ . Благодаря наличию глубоких уровней и высокой термической стабильности такие комплексы могут служить эффективными центрами рекомбинации неосновных носителей заряда и следует ожидать их применения в радиационной технологии изготовления кремниевых быстродействующих приборов [2]. Кроме того, предполагается [3], что некоторые из этих комплексов являются центрами зарождения кислородных преципитатов, формирование которых используется в современной технологии кремниевых приборов и интегральных микросхем для геттерирования нежелательных примесей (Cu, Fe и т.д.). В связи с этим механизмы формирования и свойства кислородосодержащих центров в кремнии уже в течение ряда лет интенсивно исследуются. При облучении быстрыми электронами и нейтронами при комнатной температуре кислородосодержащих образцов кремния ( $[O_i] \geq 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) в процессе изохронного отжига в интервале температур 300-400 °C наблюдается формирование и последующий отжиг ряда новых полос, обусловленных комплексами  $V_nO_m$  ( $n, m \geq 2$ ). Основные из этих полос расположены у 829,3  $\text{см}^{-1}$  и у 844,2  $\text{см}^{-1}$ . В работах [4,5] приведен ряд аргументов, позволяющих идентифицировать полосы поглощения у 829,3  $\text{см}^{-1}$  и 844,4  $\text{см}^{-1}$  как обусловленные локальными колебательными модами комплексов  $V_2O_2$  и  $V_3O_2$ , соответственно. Механизмы образования данных полос поглощения к настоящему времени до конца не изучены.

Исследовались кристаллы кремния n-типа ( $[P] = (5-50) \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ), полученные методом Чохральского (Cz-Si). Концентрации междуузельного кислорода и углерода замещения определялись по результатам измерений интенсивности хорошо известных полос поглощения при 1107  $\text{см}^{-1}$  и 605  $\text{см}^{-1}$  [4]. Спектры ИК поглощения измерялись на Фурье спектрометре Bruker IFS 113v. Спектральное разрешение составляло 0,5 или 1,0  $\text{см}^{-1}$ . Форма полос поглощения была проанализирована, используя подгонку с учетом влияния изотопов кремния  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  [6].

Рассмотрим возможные механизмы формирования комплекса  $V_2O_2$  в процессе изохронного и изотермического отжига кристаллов кремния, облученных при комнатной температуре. Как показано на рисунке 1, формирование комплекса  $V_2O_2$  имеет место в той же области температур, в которой отжигаются А-центры и комплексы  $V_2O$ , т.е. в районе 320-360 °C, что согласуется с данным ЭПР [7]. Кислород в кремнии в данной области температур характеризуется очень низким коэффициентом диффузии [1] и его участие, как подвижной частицы, в реакциях отжига (трансформации) радиационных дефектов можно исключить. В случае способности  $V_2O$  мигрировать как единое целое (как это имеет место для дивакансий) следовало бы ожидать эффективного формирования  $V_2O_2$  в результате захвата  $V_2O$  междуузельными атомами кислорода. Однако концентрация образующихся  $V_2O_2$  намного ниже концентрации отжигающихся  $V_2O$  дефектов [7]. Об этом же свидетельствуют и данные ИК поглощения. Более того, согласно данным, полученным методом DLTS [8], основным механизмом отжига комплексов  $V_2O$  является их диссоциация на вакансию и комплекс VO. Соответственно, реакцию нельзя

рассматривать как одну из основных при формировании  $V_2O_2$ .

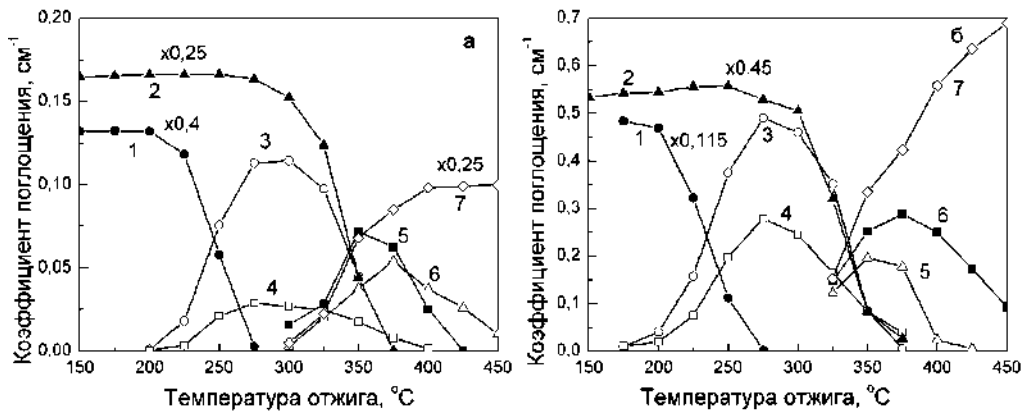


Рисунок 1 – Зависимости амплитуд полос поглощения от температуры 30-минутного изохронного отжига для образцов Cz-Si ( $[O_i] = 8,3 \times 10^{17}$ ,  $[C_s] = 7 \times 10^{16}$ ,  $[P] = 1 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), облученных: а) быстрыми электронами ( $E = 10 \text{ МэВ}$ ,  $F = 3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ); б) нейтронами ( $F = 7.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). Положение полос поглощения в  $\text{см}^{-1}$  и идентификация дефектов: 1 – 2767 ( $V_2$ ); 2 – 835,8 ( $VO$ ); 3 – 833,4 ( $V_2O$ ); 4 – 842,4 ( $V_3O$ ); 5 – 829,3 ( $V_2O_2$ ); 6 – 844,2 ( $V_3O_2$ ); 7 – 895,5 ( $VO_2$ )

Очевидно, что комплекс  $V_2O_2$  может формироваться в результате взаимодействия двух подвижных А-центров, т.е. через реакцию



В то же время хорошо известно, что одним из основных механизмов отжига А-центров является их трансформация в комплексы  $VO_2$  в результате взаимодействия с междоузельными атомами кислорода, т.е. посредством реакции



Поэтому относительная вероятность реакций (2) и (3) определяются главным образом отношением концентраций  $VO$  и  $O_i$ . Концентрация  $O_i$  в кристаллах Cz-Si как правило составляет около  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  и, соответственно, доля А-центров, участвующих в реакции (2) может быть существенной только при высоких дозах облучения, когда концентрация  $VO$  превышает  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Следовательно, одним из основных механизмов формирования  $V_2O_2$ , вероятнее всего, является взаимодействие одиночных вакансий  $V$  с комплексами  $VO_2$ :



В области температур  $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$  при отжиге облученных кристаллов Cz-Si вакансии могут появляться в результате диссоциации как комплексов  $V_2O$ , так и  $VO$  (при отжиге А-центров имеет место их многократная диссоциация и повторное формирование [8]).

Наиболее вероятным механизмом образования  $V_3O_2$  является взаимодействие подвижных комплексов  $V_3O$  с междоузельными атомами кислорода  $O_i$ :



Об этом свидетельствует более высокая интенсивность полосы у  $844,2 \text{ см}^{-1}$  по отношению к интенсивности полосы у  $842,4 \text{ см}^{-1}$ . По-видимому, в образцах, облученных быстрыми электронами, имеет место практически полная трансформация  $V_3O$  в  $V_3O_2$ .

Дополнительное подтверждение формирования комплекса  $V_2O_2$  в результате реакции (4) было получено в экспериментах по так называемому «горячему»

облучению. В кристаллах Cz-Si, облучаемых большими дозами быстрых электронов в области температур 320-350 °С, одним из основных дефектов является комплекс  $VO_2$ . В тоже время в таких кристаллах всегда присутствует некоторое количество А-центров (полоса при  $835.8 \text{ см}^{-1}$ ) и дефектов, обуславливающих полосу у  $829,3 \text{ см}^{-1}$ . При «горячем» облучении следует ожидать весьма эффективного образования комплексов  $V_2O_2$  в результате захвата генерируемых облучением вакансий комплексами  $VO_2$ .

Таким образом, в данной работе методом низкотемпературной ИК Фурье-спектроскопии исследованы процессы образования и отжига вакансионно-кислородных комплексов  $V_nO_m$  в облученных быстрыми электронами и нейтронами кристаллах кремния, полученных методом Чохральского. Одним из основных механизмов формирования  $V_2O_2$ , вероятнее всего, является взаимодействие одиночных вакансий с комплексами  $VO_2$ , а для  $V_3O_2$  – взаимодействие подвижных комплексов  $V_3O$  с междоузельными атомами кислорода  $O_i$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (грант Ф16М-047).

#### **Список литературы:**

1. Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium / Chroneos A. [et al.]. // *Appl. Phys. Rev.* – 2015. – Vol. 2. – P. 021306(1-16).
2. Коршунов Ф.П. Радиационная технология изготовления мощных полупроводниковых приборов / Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырев // *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-тех. наук.* – 2008. – № 4. – С. 106-114.
3. Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 °C in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies / L.I. Murin [et al.] // *J. Phys.: Condensed Matter.* – 2005. – Vol. 17, № 22. – P. S2237-S2246.
4. Толкачева, Е.А. Локальные колебательные моды комплекса дивакансия - два атома кислорода в кремнии / Е.А. Толкачева, Л.И. Мурин, Ф.П. Коршунов // *Доклады НАН Беларуси.* – 2016. – № 3. – С. 51-56.
5. Толкачева, Е.А. Локальные колебательные моды комплексов дивакансия- два атома кислорода и тривакансия- два атома кислорода в кремнии / Е.А. Толкачева, Л.И. Мурин // *Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф., Минск, 12 – 13 окт. 2016 г. / редкол.: В.Б. Оджаев (отв. ред.) [и др.]. – Минск: БГУ, 2016. – С. 168 – 171.*
6. Толкачева, Е.А. Влияние изотопного состава природного кремния на локальные колебательные моды вакансионно-кислородных комплексов / Е.А. Толкачева, Л.И. Мурин // *ЖПС.* – 2013. – Т. 80, № 4. – С. 582-586.
7. Lee, Y.-H. EPR studies of defects in electron-irradiated silicon: A triplet state of vacancy-oxygen complexes / Y.-H. Lee, J.W. Corbett // *Phys. Rev. B.* – 1976. – Vol. 13, № 6. – P. 2653-2666.
8. Annealing of the divacancy-oxygen and vacancy-oxygen complexes in silicon / M. Mikelsen [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2007. – Vol. 13, № 15. – P. 155202 (1-8).