

Оптические свойства и механизм образования вакансионно-кислородных комплексов V_2O_2 и V_3O_2 в облученных кристаллах кремния

© Е.А. Толкачева¹, В.П. Маркевич², Л.И. Мурин¹

¹ Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, 220072 Минск, Республика Беларусь

² Университет г. Манчестер, M13 9PL Манчестер, Англия
E-mail: talkachova@physics.by

(Получена 20 декабря 2017 г. Принята к печати 9 января 2018 г.)

Методом ИК фурье-спектроскопии исследованы процессы образования и отжига вакансионно-кислородных комплексов V_nO_m ($n, m \geq 2$) в облученных быстрыми электронами и быстрыми реакторными нейтронами кристаллах кремния, полученных методом Чохральского. Приведен ряд аргументов, позволяющих идентифицировать полосы поглощения у 829.3 и 844.4 см⁻¹ как обусловленные локальными колебательными модами комплексов V_2O_2 и V_3O_2 соответственно.

DOI: 10.21883/FTP.2018.09.46141.8806

1. Введение

Кремний продолжает оставаться базовым материалом современной микро- и нанoeлектроники. Наиболее важной технологической примесью (после основных легирующих) в кремнии является кислород [1,2]. 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 [1–3]. 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, поэтому возможно их использование в радиационной технологии изготовления кремниевых быстродействующих приборов [4]. Кроме того, предполагается [5], 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.

Одной из наиболее успешно применяющихся методик исследования кислородосодержащих центров в кремнии является спектроскопия локальных колебательных мод (ЛКМ) [3,6]. В частности, методом инфракрасного (ИК) поглощения была проведена идентификация кислородных димеров [7] и тримеров [8] и ряда вакансионно-кислородных комплексов, в том числе VO_2 , VO_3 и VO_4 [6,9], V_2O и V_3O [10–13]. В то же время имеющиеся в литературе данные о локальных колеба-

тельных модах более сложных комплексов V_nO_m ($n \geq 2$, $m \geq 2$), в том числе комплексов V_2O_2 и V_3O_2 , весьма ограничены и во многом противоречивы.

Структура комплекса V_2O_2 была установлена в результате детального исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) спектра Si–P2 в кристаллах кремния, облученных большими дозами электронов [14]. В данном комплексе два атома кислорода формируют Si–O_s–Si-связи в двух рядом расположенных вакансиях. **Образование этого центра наблюдалось в области температур 300–350°C, когда имел место отжиг VO- и V₂O-дефектов. При дальнейшем повышении температуры концентрация комплекса V₂O₂ начинает снижаться и после отжига при 400°C в течение 30 мин она становится незначительной [14].**

Данные ЭПР [14] о комплексах V_3O и V_3O_2 не столь однозначны. Дефекту V_3O был приписан спектр Si–P4, формирование которого **наблюдалось в области температур 300–350°C, а отжиг имел место при температурах выше 400°C.** Недавно методами ИК-поглощения и DLTS в сочетании с расчетами из первых принципов была проведена идентификация ЛКМ и уровней энергии в запрещенной зоне комплексов V_3O [10–13,15–19]. В настоящее время надежно установлено, что диффузионные характеристики V_3 и V_2 весьма близки и соответственно формирование комплексов V_3O , как и V_2O , имеет место в области температур 225–275°C, а отжиг начинается при температурах, превышающих 300°C. Эти факты не согласуются с интерпретацией спектра Si–P4, как обусловленного комплексом V_3O . Соответственно определенные сомнения вызывает и идентификация авторами [14] спектра Si–P5, как обусловленного комплексом V_3O_2 .

Первая попытка определить положение локальных колебательных мод, обусловленных V_2O_2 и V_3O_2 , предпринятая в работе [20], оказалась неудачной. Ав-

торы ошибочно приписали комплексу V_2O_2 полосу ИК-поглощения у 1000 см^{-1} , а комплексу V_3O_2 — две полосы, расположенные у 904 и 968 см^{-1} (измерения при комнатной температуре). Позднее было показано, что эти три полосы обусловлены колебаниями атомов кислорода в комплексе VO_3 (см. [3,6,9] и ссылки там). Очевидно, что частоты локальных колебаний атомов кислорода в составе комплексов V_nO_m ($n \geq m$), в том числе и комплексов V_2O_2 и V_3O_2 , должны быть близки к таковым для атома кислорода в комплексе VO (А-центре), поскольку во всех случаях в колебаниях участвуют аналогичные структурные единицы $Si-O_s-Si$, на которые ближайшее окружение оказывает слабое возмущение [11,21,22]. Действительно, еще в давней работе Рамдаса и Рао [23] было обнаружено, что в процессе отжига нейтронно-облученных образцов кремния в интервале температур $200\text{--}400^\circ\text{C}$ имеет место формирование сложной колебательной структуры в области волновых чисел $825\text{--}850\text{ см}^{-1}$, т.е. вблизи основной полосы поглощения у 836 см^{-1} , обусловленной А-центром. Новые полосы были названы сателлитами, наиболее явно выраженные из них и расположенные у 829 , 833 и 842 см^{-1} (измерения при низкой температуре) были обозначены как S_1 , S_2 и S_3 . Только недавно [10–12] было показано, что сателлиты S_2 и S_3 обусловлены колебаниями атомов кислорода в комплексах V_2O и V_3O . Что касается сателлита S_1 (полоса у 829 см^{-1}), то ранее в работах [3,13] было высказано предположение, что данная полоса обусловлена комплексом V_2O_2 .

Авторы [24] приписали комплексам V_2O_2 и V_3O_2 полосы ИК-поглощения у 824 и 833 см^{-1} соответственно (измерения при комнатной температуре). Данная интерпретация является не совсем корректной. В настоящей работе мы приводим ряд новых данных, позволяющих достаточно надежно идентифицировать колебательные полосы у 829.3 и 844.2 см^{-1} (измерения при $T \leq 20\text{ K}$), как обусловленные колебаниями атомов кислорода в составе комплексов V_2O_2 и V_3O_2 соответственно. Будет показано также, что колебательный спектр V_2O_2 при комнатной температуре имеет сложный характер.

2. Методика эксперимента

Исследовались кристаллы кремния *n*-типа ($[P] = (5\text{--}50) \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$), полученные методом Чохральского (Cz–Si). Концентрации межузельного кислорода и углерода замещения определялись по результатам измерений интенсивности хорошо известных полос поглощения при 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 [25,26].

Облучение быстрыми электронами с энергиями 2 , 6 и 10 МэВ проводилось как при комнатной температуре, так и в области температур $320\text{--}350^\circ\text{C}$ различными дозами от $3 \cdot 10^{17}$ до $4 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$. Облучение быстрыми реакторными нейтронами проводилось при температуре

($\leq 350\text{ K}$) различными дозами от $1 \cdot 10^{15}$ до $1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$. Образцы, облученные при комнатной температуре, были подвергнуты 30-минутному изохронному отжигу в диапазоне $75\text{--}400^\circ\text{C}$ с шагом 25°C . Кроме того, несколько образцов, облученных электронами при комнатной температуре, отжигалось в течение длительного времени (до 30 ч) при 320°C .

Спектры ИК-поглощения измерялись на фурье-спектрометре Bruker IFS 113v. Спектральное разрешение составляло 0.5 или 1.0 см^{-1} , образцы измерялись при $T = 10\text{--}20\text{ K}$ и при комнатной температуре. Полосы поглощения в спектрах были проанализированы, используя подгонки спектров компонентами-лоренцианами с учетом влияния изотопов кремния ^{29}Si и ^{30}Si [27].

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Комплекс V_2O_2

На рис. 1 показано развитие спектров поглощения, измеренных при низкой температуре для образцов Cz–Si ($[O_i] = 8.3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$), облученных быстрыми нейтронами, в процессе изохронного отжига в интервале температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$. Отжиг образцов, облученных быстрыми электронами, приводит к аналогичной эволюции колебательных спектров поглощения [13]. Анализ спектров, представленных на рис. 1, с учетом результатов их подгонки лоренцианами показал, что в интервале температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$ имеет место отжиг комплексов VO (полоса у 835.8 см^{-1}), V_2O (полоса у 833.4 см^{-1}) и V_3O (полоса у 842.4 см^{-1}) [10–13].

Наблюдается также формирование и последующий отжиг ряда новых, но уже менее интенсивных по-

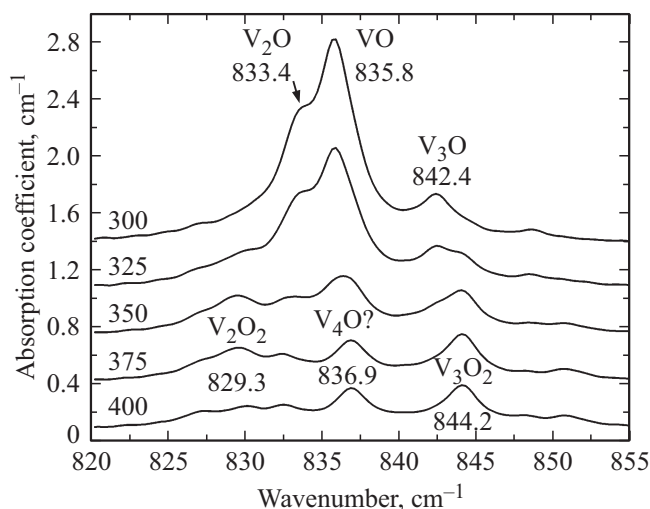


Рис. 1. Развитие спектров поглощения, измеренных при низкой температуре для образцов Cz–Si, облученных нейтронами ($\Phi = 7.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре, в процессе изохронного отжига в интервале температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$.

лос, обусловленных, вероятнее всего, комплексами V_nO_m ($n, m \geq 2$). Основные из этих полос расположены у 829.3 , 836.9 и 844.2 см^{-1} . Амплитуда полосы у 829.3 см^{-1} достигает своего максимума после отжига при 350°C и начинает затем снижаться с ростом температуры отжига (рис. 2). Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее методом ЭПР для комплексов V_2O_2 [14].

Полоса у 829.3 см^{-1} , которую мы связываем с комплексом V_2O_2 , наиболее ярко проявляется при отжиге кислородосодержащих образцов кремния, облученных большими дозами быстрых электронов с относительно невысокой энергией ($\leq 10 \text{ МэВ}$). На рис. 3 показан фрагмент спектра, измеренного при низких температу-

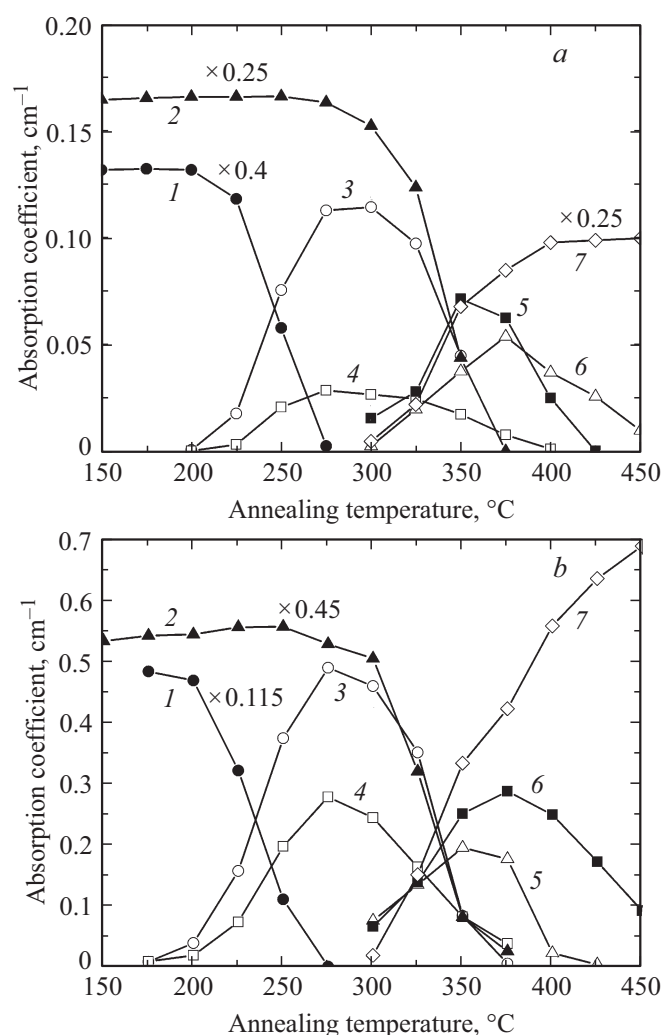


Рис. 2. Зависимости амплитуд полос поглощения от температуры изохронного отжига для образцов Cz-Si ($[O_i] = 8.3 \cdot 10^{17}$, $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$, $[P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$): *a* — облученных быстрыми электронами ($E = 10 \text{ МэВ}$, $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$), *b* — облученных нейтронами ($\Phi = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$). Положение полос поглощения в см^{-1} и идентификация соответствующих 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).

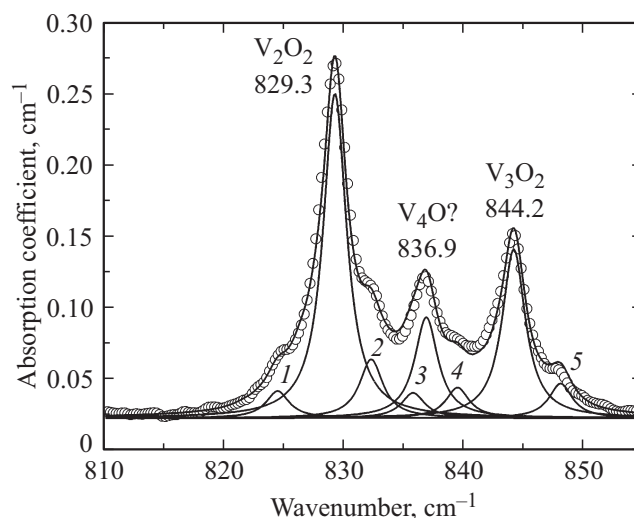


Рис. 3. Фрагмент низкотемпературного спектра поглощения для образца Cz-Si ($[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 4 \cdot 10^{16}$, $[P] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), отожженного при 320°C в течение 30 ч после облучения быстрыми электронами ($E = 2 \text{ МэВ}$, $\Phi = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре. Положение полос в см^{-1} : 1 — 824.5, 2 — 832.3, 3 — 835.8, 4 — 839.5, 5 — 848.1. Сплошные линии — подгонка с использованием функции Лоренца.

рах, в области полосы поглощения А-центра для образца, облученного электронами с энергией 2 МэВ, дозой $\Phi = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при $T = 320^\circ\text{C}$ в течение 30 ч. Для определения положения и интенсивности полос поглощения использовалась процедура подгонки расчетного спектра с линиями, описываемыми функцией Лоренца, к измеренному спектру. Во время подгонки для каждой полосы принималось во внимание наличие полос сателлитов, обусловленных присутствием всех трех изотопов кремния [27]. Для наглядности, только подгоночные кривые, соответствующие структуре $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{Si}$, показаны на рис. 3, однако суммарная кривая подгонки учитывает все вклады. Как видно из представленных данных, в спектре практически отсутствуют явно выраженные признаки полосы А-центра, а также сателлитов S_2 и S_3 (полос комплексов V_2O и V_3O). Доминирующей полосой в интервале волновых чисел $815-855 \text{ см}^{-1}$ теперь является полоса у 829.3 см^{-1} (полоса комплекса V_2O_2). Заметно выражены также полоса у 844.2 см^{-1} , которая, вероятнее всего, обусловлена комплексом V_3O_2 (см. разд. 3.2), и полоса у 836.9 см^{-1} , которая, возможно, связана с комплексом V_4O . В дополнение к данным полосам поглощения, в результате подгонки был выделен еще ряд менее интенсивных полос, в том числе полоса А-центра у 835.8 см^{-1} и полосы, расположенные у 824.5 , 832.3 , 839.5 и 848.1 см^{-1} . Исследование этих полос не относится к целям данной работы. На рис. 4 представлен спектр этого же образца, измеренный при комнатной температуре. Для анализа данного спектра использовалась процедура подгонки лоренцианами. Как

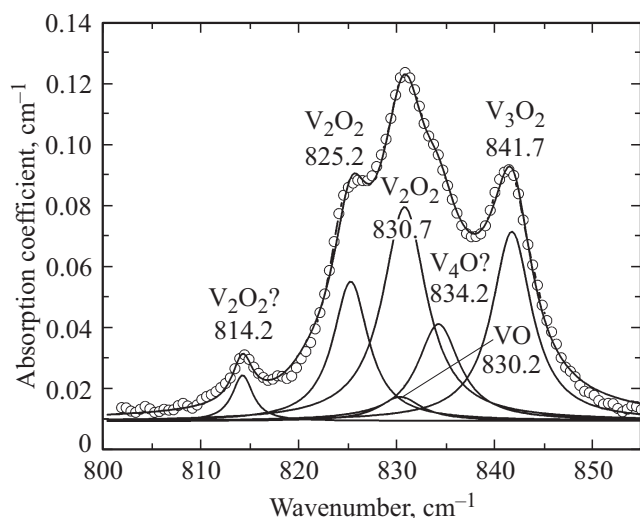


Рис. 4. Фрагмент спектра поглощения для образца Cz-Si ($[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 4 \cdot 10^{16}$, $[P] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), измеренного при комнатной температуре, отожженного при 320°C в течение 30 ч после облучения быстрыми электронами ($E = 2 \text{ МэВ}$, $\Phi = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре. Сплошные линии — подгонка с использованием функции Лоренца.

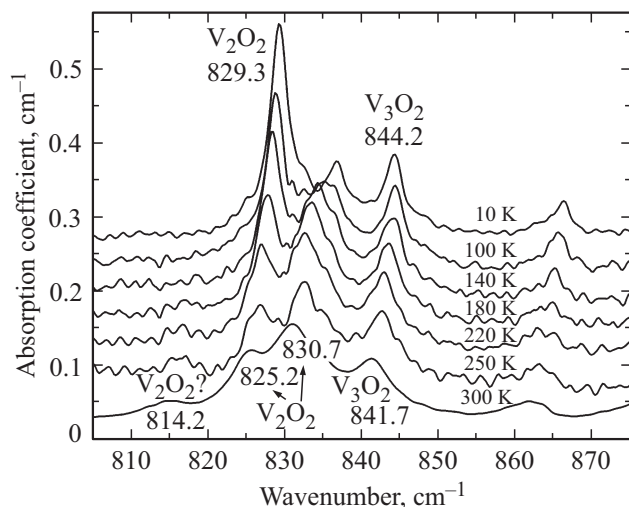


Рис. 5. Эволюция спектров поглощения с температурой измерения для образца Cz-Si ($[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 4 \cdot 10^{16}$, $[P] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), отожженного при 320°C в течение 30 ч после облучения быстрыми электронами ($E = 2 \text{ МэВ}$, $\Phi = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре.

видно из представленных данных, доминирующей полосой в интервале волновых чисел $800\text{--}860 \text{ см}^{-1}$ теперь является полоса у 830.5 см^{-1} . Заметно выражена также полоса у 841.7 см^{-1} . В дополнение к данным полосам поглощения, в результате подгонки был выделен еще ряд менее интенсивных полос, в том числе полосы, расположенные у 814.2 и 825.2 см^{-1} . Очевидно, что такая существенная трансформация спектра поглоще-

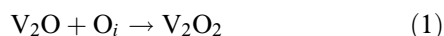
ния при изменении температуры измерения не может быть объяснена обычно наблюдаемым смещением колебательных полос кислородосодержащих вакансионных центров в область более низких частот на $3\text{--}6 \text{ см}^{-1}$ при повышении температуры измерения от низкой до комнатной [9,11,28].

Чтобы прояснить ситуацию, нами были проведены измерения спектров ИК-поглощения при различных температурах. На рис. 5 представлена эволюция спектров поглощения с температурой измерения в интервале $10\text{--}300 \text{ К}$ для образца Cz-Si, отожженного при 320°C в течение 30 ч после облучения быстрыми электронами при комнатной температуре. Из приведенных данных следует, что с повышением температуры положение полосы V_2O_2 смещается от 829.3 см^{-1} при $T = 10 \text{ К}$ к 825.2 см^{-1} при $T = 300 \text{ К}$. Как уже отмечалось выше, такое смещение является типичным при повышении температуры измерения от низких до комнатных температур [9,11,28]. Однако при этом интегральная интенсивность данной полосы существенно снижается и одновременно появляется другая полоса, смещенная в область более высоких частот на $\sim 5.5 \text{ см}^{-1}$. В области комнатных температур максимум данной полосы расположен у 830.7 см^{-1} и именно эта полоса является доминирующей в спектре, измеренном при $T = 300 \text{ К}$. В эту же область волновых чисел, у 830 см^{-1} , попадает и полоса А-центра с максимумом у 830.3 см^{-1} [11], однако вклад ее в суммарное поглощение незначителен (см. рис. 4). В спектре, измеренном при комнатной температуре, проявляется также относительно мало интенсивная новая полоса, расположенная у 814.2 см^{-1} . Нельзя исключить, что и эта полоса обусловлена комплексом V_2O_2 .

Вероятно, комплекс V_2O_2 может существовать в нескольких конфигурациях, незначительно отличающихся полной энергией ($\sim 0.01\text{--}0.03 \text{ эВ}$). Это могут быть как различные спиновые состояния, так и состояния с различным расположением атомов кислорода [14]. При низкой температуре практически все дефекты находятся в одном состоянии с минимальной энергией, в то же время при повышении температуры заполнение различных состояний становится сравнимым, что и обуславливает появление новых полос, в том числе полос у 814.2 и 830.7 см^{-1} . Следует отметить, что идентификация авторами [24] полосы поглощения у 824 см^{-1} (измерения при комнатной температуре) как обусловленной комплексом V_2O_2 , по-видимому, справедлива только для одной из конфигураций данного мультстабильного центра.

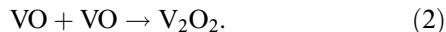
Рассмотрим возможный механизм формирования комплекса V_2O_2 в процессе термического отжига кристаллов кремния, облученных при комнатной температуре. Как показано на рис. 2, формирование комплекса V_2O_2 имеет место в той же области температур, в которой отжигаются А-центры и комплексы V_2O , т.е. в районе $300\text{--}350^\circ\text{C}$, что согласуется с данными ЭПР [14]. Кислород в кремнии в данной области температур характеризуется очень низким коэффициентом диффузии [2]

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 межузельными атомами кислорода. Однако концентрация образующихся V_2O_2 намного ниже концентрации отжигающихся V_2O дефектов [14]. Об этом же свидетельствуют и данные ИК-поглощения: интенсивность полосы у 829.3 см^{-1} , которая обусловлена колебаниями двух идентичных и слабо взаимодействующих атомов кислорода в составе комплекса V_2O_2 , заметно ниже (см. рис. 2) интенсивности полосы у 833.4 см^{-1} , обусловленной колебаниями одного атома кислорода в комплексе V_2O . Кроме того, согласно данным, полученным методом DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy) [29], 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 .

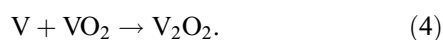
Очевидно, что комплекс V_2O_2 может формироваться в результате взаимодействия двух подвижных А-центров, т.е. через реакцию



В то же время хорошо известно [6,29–31], что одним из основных механизмов отжига А-центров является их трансформация в комплексы VO_2 в результате взаимодействия с межузельными атомами кислорода, т.е. посредством реакции



Очевидно, что относительная вероятность реакций (2) и (3) определяется главным образом отношением концентраций VO и O_i . Концентрация O_i в кристаллах Cz–Si, как правило, составляет около 10^{18} см^{-3} и соответственно доля А-центров, участвующих в реакции (2), может быть существенной только при очень высоких дозах облучения, когда концентрация А-центров $[VO]$ становится сравнимой с концентрацией межузельных атомов кислорода $[O_i]$. При дозах облучения, когда $[VO] \ll [O_i]$, основным механизмом формирования V_2O_2 , вероятнее всего, является взаимодействие одиночных вакансий V с комплексами VO_2 :



В области температур $\sim 350^\circ\text{C}$ 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 [29]).

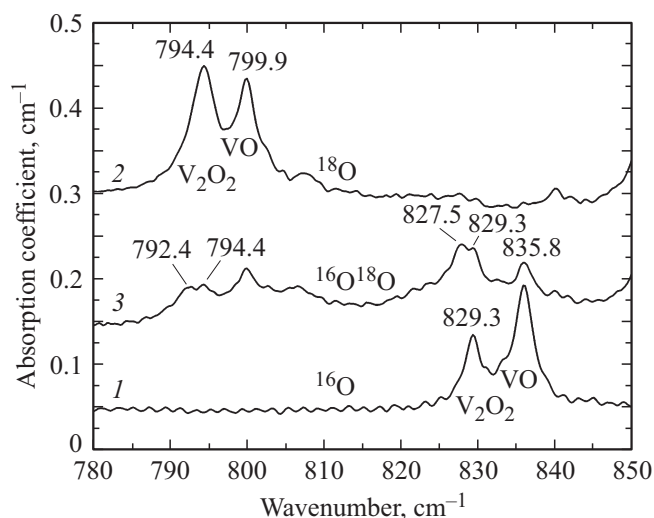


Рис. 6. Фрагменты спектров поглощения, измеренные при 10 К для образцов Si, облученных быстрыми электронами ($E = 2\text{ МэВ}$, $\Phi = 1 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$) при 350°C . 1, 2 и 3 — спектры кристаллов, легированных изотопами кислорода ^{16}O , ^{18}O и $^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}$ (50%+50%) соответственно.

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 $320\text{--}350^\circ\text{C}$, одним из основных дефектов является комплекс VO_2 [3]. В то же время в таких кристаллах всегда присутствует некоторое количество А-центров (полоса при 835.8 см^{-1}) и дефектов, обуславливающих полосу у 829.3 см^{-1} . При „горячем“ облучении следует ожидать весьма эффективного образования комплексов V_2O_2 в результате захвата генерируемых облучением вакансий комплексами VO_2 . Очевидно, что при „горячем“ облучении вероятность образования других, более сложных комплексов V_nO_m ($n \geq 3$, $m \geq 2$) очень низка вследствие высокой скорости диссоциации дивакансий, тривакансий и т.д. Соответственно полосе у 829.3 см^{-1} наиболее логично связывать с комплексом V_2O_2 . Небольшое расщепление ($\sim 2\text{ см}^{-1}$) полос у 829.3 см^{-1} и 794.4 см^{-1} (в случае $\text{Si}(^{18}\text{O})$), наблюдающееся в образцах со смешанным легированием изотопами кислорода ^{16}O и ^{18}O (рис. 6), подтверждает наличие двух слабо взаимодействующих атомов кислорода в составе центра, обуславливающего данные полосы.

3.2. Комплекс V_3O_2

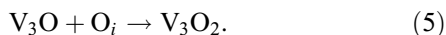
Исследования вакансионно-кислородных центров в кремнии методом ЭПР позволяют с достаточно высокой степенью точности определять только число вакансий, входящих в состав изучаемых комплексов [32]. Наличие атомов кислорода и их количество в составе комплексов находятся по кинетике образования данных центров, за-

висимости эффективности их формирования от примесного состава кристаллов Si, термической стабильности, типу симметрии и т. п. Только спектры ЭПР относительно простых комплексов VO , V_2O и V_2O_2 можно считать надежно идентифицированными [14,32]. Что касается комплексов, формирующихся на основе тривакансии, то интерпретация соответствующих спектров ЭПР является весьма неоднозначной. В частности, авторы [14] интерпретировали спектр Si–P4, как обусловленный V_3O . В то же время они не исключают, что этот спектр может быть обусловлен и комплексом V_3O_2 , находящимся в одной из возможных конфигураций. По-видимому, вторая идентификация является более правдомерной, поскольку, как уже отмечалось во Введении, термическая стабильность центра, обуславливающего спектр Si–P4, значительно превышает термическую стабильность комплекса V_3O .

Необходимо подчеркнуть, что температурные интервалы формирования и отжига дефектов, обуславливающих спектр Si–P4 (см. также работу [33], центр (V, VI)), практически совпадают с таковыми для комплексов, обуславливающих полосу у 844.2 см^{-1} . Наиболее вероятно, что именно комплексы V_3O_2 ответственны как за спектр Si–P4, так и за полосу поглощения у 844.2 см^{-1} . Такую идентификацию данной полосы подтверждают также следующие факты. Во-первых, отношение интенсивностей полос у 829.3 см^{-1} (комплекс V_2O_2) и у 844.2 см^{-1} различно в образцах, облученных быстрыми электронами (рис. 2, а) и нейтронами (рис. 2, б). Полоса у 844.2 см^{-1} является намного более интенсивной в случае нейтронного облучения. Это свидетельствует о том, что она возникает из более сложного дефекта, чем полоса у 829.3 см^{-1} . Во-вторых, формирование полосы у 844.2 см^{-1} имеет место в процессе отжига комплексов V_3O , относительная эффективность образования которых также выше в кристаллах, облученных быстрыми нейтронами [11,12].

При комнатной температуре полоса, обусловленная V_3O_2 , расположена у 841.7 см^{-1} (см. рис. 4 и 5). Данное положение существенно отличается от положения полосы у 833 см^{-1} , приписанной авторами [24] комплексу V_3O_2 . По-видимому, эта же полоса наблюдалась нами как в спектрах, измеренных при комнатной температуре (полоса у 834.2 см^{-1} , см. рис. 4), так и в низкотемпературных спектрах (полоса у 836.9 см^{-1} , см. рис. 1 и 3). Возможно, эта полоса обусловлена комплексом V_4O , но эта идентификация требует проведения дополнительных исследований.

Что касается механизма образования комплексов V_3O_2 , то наиболее вероятным механизмом является взаимодействие подвижных комплексов V_3O с межузельными атомами кислорода O_i :



Об этом свидетельствует более высокая интенсивность полосы у 844.2 см^{-1} по отношению к интенсивности полосы у 842.4 см^{-1} . Учитывая, что за формирование

полосы у 844.2 см^{-1} ответственны колебания двух атомов кислорода, можно сделать заключение, что в образцах, облученных быстрыми электронами (см. рис. 2, а), имеет место практически полная трансформация V_3O в V_3O_2 .

4. Заключение

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. Приведен ряд аргументов, позволяющих идентифицировать низкотемпературные полосы поглощения у 829.3 и 844.2 см^{-1} как обусловленные локальными колебательными модами комплексов V_2O_2 и V_3O_2 соответственно.

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 межузельными атомами кислорода O_i .

Авторы выражают благодарность J.L. Lindström за помощь в проведении оптических измерений и полезные обсуждения, С.А. Londos за облучение образцов быстрыми реакторными нейтронами. Мы благодарны также J. Coutinho, R. Jones, B.G. Svensson, A.R. Peaker за плодотворное сотрудничество и полезные обсуждения. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского Фонда фундаментальных исследований (грант Ф16М-047).

Список литературы

- [1] В.М. Бабич, Н.И. Блещкан, Е.Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния* (Киев, Интерпрес ЛТД, 1997).
- [2] A. Chroneos, E.N. Sgourou, C.A. Londos, U. Schwingenschlögl. *Appl. Phys. Rev.*, **2**, 0213061 (2015).
- [3] J.L. Lindström, L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, B.G. Svensson, M. Kleverman, J. Hermansson. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **186**, 121 (2002).
- [4] Ф.П. Коршунов, Ю.В. Богатырев. *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук*, **4**, 106 (2008).
- [5] L.I. Murin, J.L. Lindström, V.P. Markevich, A. Misiuk, C.A. Londos. *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, S2237 (2005).
- [6] B. Pajot, B. Clerjaud. *Optical absorption of impurities and defects in semiconducting crystal: Electronic absorption of deep centres and vibrational spectra* (Berlin, Springer, 2013).
- [7] L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, J.L. Lindström. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 93 (1998).
- [8] L.I. Murin, E.A. Tolкачева, V.P. Markevich, A.R. Peaker, B.G. Svensson, J.L. Lindström. *Phys. Status Solidi C*, **8** (3), 709 (2011).
- [9] L.I. Murin, J.L. Lindström, B.G. Svensson, V.P. Markevich, C.A. Londos. *Sol. St. Phenomena*, **108–109**, 267 (2005).

- [10] L.I. Murin, B.G. Svensson, J.L. Lindström, V.P. Markevich, C.A. Londos. *Physica B: Condens. Matter*, **404** (23–24) 4568 (2009).
- [11] L.I. Murin, B.G. Svensson, J.L. Lindström, V.P. Markevich, C.A. Londos. *Sol. St. Phenomena*, **156–158**, 129 (2010).
- [12] Е.А. Толкачева, Л.И. Мурин. *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук*, **2**, 101 (2014).
- [13] Е.А. Толкачева, Л.И. Мурин, Ф.П. Коршунов. *Докл. НАН Беларуси*, **60** (3), 51 (2016).
- [14] Y.-H. Lee, J.W. Corbett. *Phys. Rev. B*, **13**, 2653 (1976).
- [15] M. Mikelsen, E.V. Monakhov, B.S. Avset, B.G. Svensson. *Physica Scripta*, **T126**, 81 (2006).
- [16] V.P. Markevich, A.R. Peaker, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J. Coutinho, V.J.B. Torres, P.R. Briddon, L. Dobaczewski, E.V. Monakhov, B.G. Svensson. *Phys. Rev. B*, **80**, 235207 (2009).
- [17] V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J. Coutinho, V.J.B. Torres, L. Dobaczewski, B.G. Svensson. *Phys. Status Solidi A*, **208** (3), 568 (2011).
- [18] J. Coutinho, V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, B.G. Svensson, M.J. Rayson, P.R. Briddon. *Phys. Rev. B*, **86**, 174101 (2012).
- [19] V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, J. Coutinho, M.J. Rayson, P.R. Briddon, B.G. Svensson. *Sol. St. Phenomena*, **205–206**, 181 (2014).
- [20] Y.-H. Lee, G.C. Corelli, J.W. Corbett. *Phys. Lett.*, **60A** (2), 55 (1977).
- [21] C.P. Ewels, R. Jones, S. Öberg. *Mater. Sci. Forum*, **196–201**, 1297 (1995).
- [22] M. Pesola, J. von Boehm, T. Mattila, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B*, **60**, 11449 (1999).
- [23] A.K. Ramdas, M.G. Rao. *Phys. Rev.*, **142**, 451 (1966).
- [24] N.V. Sarlis, C.A. Londos, L.G. Fytros. *J. Appl. Phys.*, **81** (4), 1645 (1997).
- [25] G. Davies, R.C. Newman. *Carbon in monocrystalline silicon*, ed. by S. Mahajan (Amsterdam, 1994) chap. 21.
- [26] A. Baghdadi, W.M. Bullis, M.C. Croarkin, Yue-zhen Li, R.I. Scace, R.W. Series, P. Stallhofer, M. Watanabe. *J. Electrochem. Soc.*, **136** (7), 2015 (1989).
- [27] Е.А. Толкачева, Л.И. Мурин. *ЖПС*, **80** (4), 586 (2013).
- [28] C. Coutinho, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon. *Phys. B: Condens. Matter*, **340–342**, 523 (2003).
- [29] M. Mikelsen, J.H. Bleka, J.S. Christensen, E.V. Monakhov, B.G. Svensson, J. Härkönen, B.S. Avset. *Phys. Rev. B*, **75**, 155202 (2007).
- [30] B.G. Svensson, J.L. Lindström. *Phys. Rev. B*, **34**, 8709 (1986).
- [31] Л.И. Мурин, В.П. Маркевич, И.Ф. Медведева, L. Dobaczewski. *ФТП*, **40**, 1316 (2006).
- [32] K.L. Brower. *Radiat. Eff.*, **8** (3–4), 213 (1971).
- [33] W. Yung, G.S. Newell. *Phys. Rev.*, **132**, 648 (1963).

Редактор Г.А. Оганесян

Optical properties and mechanism of formation of the V_2O_2 and V_3O_2 vacancy-oxygen complexes in irradiated silicon crystals

E.A. Tolkacheva¹, V.P. Markevich², L.I. Murin¹

¹ Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

² Photon Science Institute and School of Electrical and Electronic Engineering, University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK

Abstract The processes of formation and annealing of the vacancy-oxygen-related V_nO_m ($n, m \geq 2$) complexes in Czochralski-grown silicon crystals irradiated with MeV electrons and neutrons have been investigated by means of Fourier transform infrared spectroscopy. A number of arguments are presented for the identification of the absorption bands at 829.3 and 844.2 cm^{-1} with local vibrational modes due to the V_2O_2 and V_3O_2 defects, respectively.