

## Термостабильные углеродно-кислородные комплексы в облученных кристаллах кремния

Л. И. Мурин, В. А. Гуринович, И. Ф. Медведева, В. П. Маркевич

---

Методом ИК поглощения изучена природа основных примесно-дефектных кластеров, вводимых электронным облучением в кристаллы кремния с разным содержанием примесных атомов кислорода и углерода при температуре облучения  $T_{\text{обл}} = 30 - 600$  °С. Получены зависимости эффективности образования оптически активных центров разного типа от температуры облучения. В углеродосодержащем Si происходит радиационно-стимулированное формирование комплексов углерод замещения – кислородный димер ( $T_{\text{обл}} = 450$  °С). При  $T_{\text{обл}} = 500$  °С обнаружены ранее не наблюдавшиеся центры вакансия – кислородный тример – углерод, которые обуславливают колебательные полосы поглощения 902, 956 и 1025  $\text{см}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** кристаллы кремния, облучение быстрыми электронами, радиационно-индуцированные центры, высокая термическая стабильность, ИК поглощение.

---

### Введение

Эффективным способом регулирования динамических характеристик кремниевых приборных структур является облучение их электронами или  $\gamma$ -квантами [1]. Сущность этого метода заключается в использовании радиационных дефектов в роли центров рекомбинации неосновных носителей заряда. Тип и скорость введения радиационных дефектов определяется рядом факторов, в том числе примесным составом кристаллов Si и температурой облучения. В большинстве случаев облучение приборных структур проводят при комнатной температуре. Основными рекомбинационными центрами при этом являются стабильные до температуры  $\sim 300$  °С радиационно-индуцированные центры (РИЦ) типа комплексов вакансия – кислород (VO).

В тоже время облучение быстрыми частицами при повышенных температурах приводит к формированию в кристаллах Si более сложных дефектов, в состав которых могут входить как примесные атомы, так и собственные точечные дефекты [2, 3]. В частности, облучение электронами при температурах выше 300 °С кислородосодержащих кристаллов Si приводит к формированию как вакансионно-кислородных комплексов  $\text{VO}_n$  ( $n \geq 2$ ), так и нанокластеров,

включающих в свой состав междоузельные атомы углерода и кислорода [4]. Термическая стабильность таких РИЦ возрастает с ростом числа примесных атомов в кластере и может достигать 500 – 700 °С [4, 5]. Наряду с высокой термической стабильностью такие РИЦ, как правило, обладают оптической и электрической активностью и могут служить эффективными центрами рекомбинации неосновных носителей заряда в кремниевых приборах. Их использование в радиационной технологии изготовления кремниевых быстродействующих приборов позволит формировать приборные структуры с необходимыми динамическими параметрами уже на этапах, предшествующих формированию омических контактов, и соответственно оптимизировать сочетание динамических и статических характеристик таких изделий.

Очевидно, что для практического использования уникальных свойств термостабильных РИЦ актуальной является разработка радиационно-термических методов управления процессами их селективного формирования.

Цель настоящей работы — исследование особенностей формирования термостабильных РИЦ в углеродосодержащих кристаллах Si при высокотемпературном облучении быстрыми электронами методом ИК поглощения.

### Методика эксперимента

Исследованы промышленные кристаллы кремния *n*-типа (легирующая примесь — фосфор) с удельным сопротивлением 5–60 Ом·см, полученные методом Чохральского (Cz – Si). Концентрацию междоузельного кислорода ( $O_i$ ) и углерода замещения ( $C_s$ ) определяли измерением интенсивности хорошо известных полос поглощения при 1107 [6] и 605  $\text{см}^{-1}$  [7], с использованием калибровочных коэффициентов  $3,14 \cdot 10^{17}$  и  $9,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-1}$  для кислорода и углерода, соответственно. Концентрацию кислорода [ $O_i$ ] в исследуемых материалах варьировали в пределах  $(0,8 - 1,3) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация углерода замещения [ $C_s$ ] в безуглеродных кристаллах Si была ниже предела обнаружения ( $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), а в обогащенном углеродом материале составляла  $(5 - 30) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Были исследованы также образцы обогащенные изотопами  $^{18}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Образцы размером  $10 \times 5 \times 3 \text{ мм}^3$  либо  $10 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$  полировали с двух сторон. Облучение быстрыми электронами с энергией 2,5 МэВ проводили как при комнатной температуре, так и в интервале температур 300–600 °С флюенсом  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ . Ток электронного пучка варьировали в пределах 5–12  $\mu\text{А}/\text{см}^2$ .

Спектры ИК поглощения измеряли на Фурье спектрометре Bruker IFS 113v при комнатной температуре и при  $\sim 258$  °С. Спектральное разрешение составляло 0,5–1,0  $\text{см}^{-1}$ .

### Результаты и их обсуждение

Влияние углерода на процессы радиационного дефектообразования в кремнии исследовали в [4, 7]. Идентифицирован ряд углерод-кислородных и углерод-углеродных комплексов. На рис. 1 представлен типичный спектр поглощения, измеренный при комнатной температуре для углеродосодержащего Cz – Si после облучения при 30 °С (спектр 1). Преобладающими дефектами являются VO-центры (полоса поглощения 830  $\text{см}^{-1}$ ) и C(3) центры (комплексы междоузельный углерод – междоузельный кислород  $C_iO_i$  — полоса 862  $\text{см}^{-1}$ ). После облучения при 300 °С (спектр 2) появляется также комплекс  $VO_2$  (полоса 889  $\text{см}^{-1}$ ), как и в случае отжига кристаллов кремния, облученных при комнатной температуре. При  $T_{\text{обл}} = 350$  °С (спектр 3) комплекс  $VO_2$  является доминирующим, а интенсивность полос VO и C(3) центров уменьшается. Однако практически не видно полос кислородного димера 1013 и 1059  $\text{см}^{-1}$ , которые при  $T_{\text{обл}} = 350$  °С обычно преобладают в безуглеродных образцах Si [2, 8]. Поскольку кислородные димеры образуются по реакции  $VO_2 + I \rightarrow O_{2i}$ , а

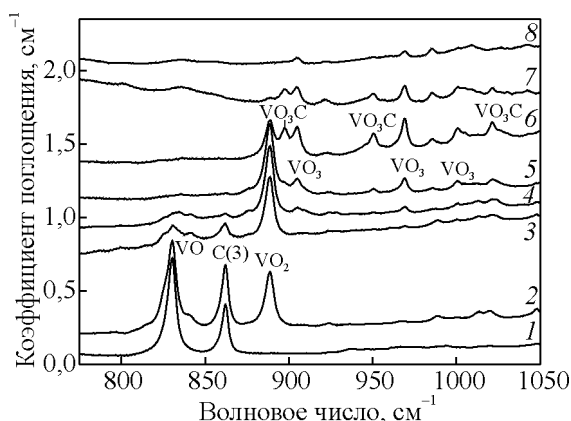


Рис. 1. Спектры ИК поглощения углеродосодержащих кристаллов Cz – Si ( $[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$ ,  $[C_s] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), облученных при температурах, °С: 1 – 30, 2 – 300, 3 – 350, 4 – 400, 5 – 450, 6 – 500.  $T_{\text{изм}} = 30$  °С, энергия электронов –  $E = 2,5$  МэВ, флюенс –  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

концентрация  $VO_2$  высокая, то, очевидно, что собственные междоузельные атомы кремния (I) преимущественно включены в другую реакцию — реакцию замещения  $C_s$  (механизм Уоткинса):



При  $T_{\text{обл}} = 400$  и 450 °С (спектры 4 и 5) полоса  $VO_2$  является все еще доминирующей, при этом появляются полосы 905, 969 и 1001  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные  $VO_3$  [5]. Кроме того, из данных, приведенных на рис. 2, следует, что с ростом температуры облучения продолжается уменьшение концентрации  $C_s$ . Очевидно, что углерод по-прежнему вовлечен в реакцию

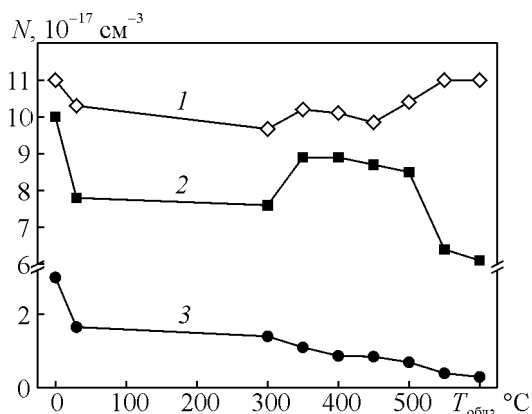


Рис. 2. Зависимости концентрации междоузельного кислорода (1, 2) и углерода замещения (3) от температуры облучения в образцах кремния: 1 – безуглеродный Cz – Si ( $[O_i] = 1,1 \cdot 10^{18}$ ,  $[C_s] \leq 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ); 2, 3 – углеродосодержащий Cz – Si ( $[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$ ,  $[C_s] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ). Данные для  $T_{\text{обл}} = 0$  °С соответствуют содержанию примесей в исследуемых кристаллах до облучения.

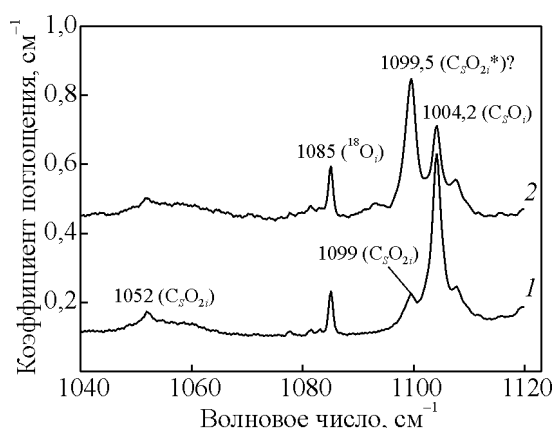
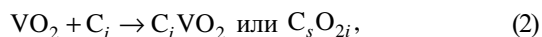


Рис. 3. Фрагменты спектров поглощения, измеренных при 15 К для образца кремния Cz-Si с концентрацией кислорода  $[^{16}\text{O}] = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и углерода  $[^{12}\text{C}] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . 1 – исходный образец, 2 – облученный при 450 °C ( $\Phi_{\text{обл}} = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ).

(1). В связи с тем, что центры С (3) и С (4) (комплекс  $\text{IC}_i\text{O}_i$ ) являются нестабильными при  $T \geq 400 \text{ }^\circ\text{C}$  [4, 8, 9], можно предположить, что образующиеся подвижные атомы  $\text{C}_i$  взаимодействуют с комплексами  $\text{VO}_2$  и  $\text{VO}_3$ , то есть могут иметь место следующие реакции:



Комплекс  $\text{C}_s\text{O}_{2i}$ , как известно [4, 7, 10], приводит к появлению двух кислородных полос поглощения — 1052 и 1099  $\text{см}^{-1}$ . Однако в углеродосодержащих образцах Si, облученных при повышенных температурах, наблюдается только заметное увеличение интенсивности полосы 1099  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3). При этом максимальное значение интенсивности полосы достигается при  $T_{\text{обл}} \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Вероятно, комплекс  $\text{C}_s\text{O}_{2i}$  может находиться в различных конфигурациях. Можно предположить, что полоса 1099  $\text{см}^{-1}$  обусловлена симметричной конфигурацией, в которой оба атома кислорода занимают идентичное положение в решетке Si и колеблются с одинаковой частотой.

При  $T_{\text{обл}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  интенсивность полос  $\text{VO}_3$  значительно возрастает и появляются три новые полосы — 897, 950 и 1021  $\text{см}^{-1}$  (температура измерения  $T_{\text{изм}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Исследовано положение этих полос в образце, легированном изотопом кислорода  $^{18}\text{O}$ , — все три полосы обусловлены кислородными колебательными модами. Изотопический сдвиг, а также температурный сдвиг положения полос от комнатной температуры до  $-258 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 4) показывают сильную аналогию с положением трех полос, обусловленных  $\text{VO}_3$ . Из данных, приведенных на рис. 5 (измерения при  $-258 \text{ }^\circ\text{C}$ ), видна четкая

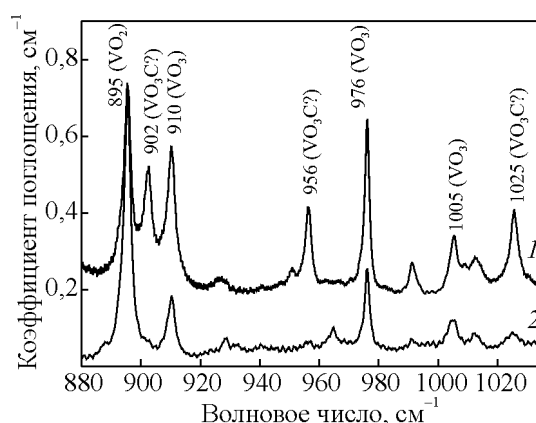


Рис. 4. Спектры поглощения, измеренные при 15 К для образцов Cz – Si ( $[^{16}\text{O}] = 1 \cdot 10^{18}$ ,  $[^{12}\text{C}] = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), облученных быстрыми электронами ( $\Phi_{\text{обл}} = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ). 1 –  $T_{\text{обл}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 – после облучения при комнатной температуре с последующим изохронным (30 мин) отжигом с шагом 50 °C до температуры 500 °C.

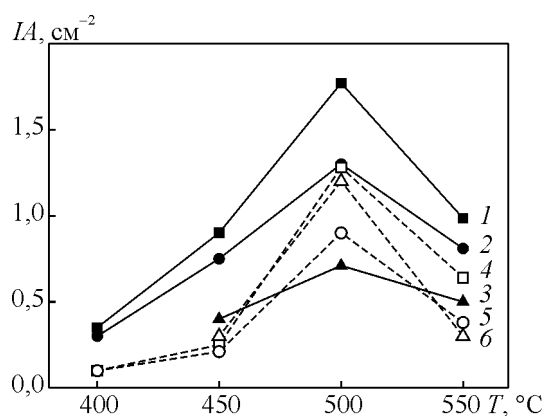


Рис. 5. Зависимость концентрации (интегральной интенсивности) полос, измеренной при 15 К комплекса  $\text{VO}_3$  и центра, дающего вклад в полосы 902, 956 и 1025  $\text{см}^{-1}$ , от температуры облучения быстрыми электронами. Энергия электронов – 2,5 МэВ, флюенс –  $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ .

корреляция в формировании новых полос и полос комплекса  $\text{VO}_3$ . Логично предположить, что новые полосы (при 902, 956 и 1025  $\text{см}^{-1}$ ,  $T_{\text{изм}} = -258 \text{ }^\circ\text{C}$ ) связаны с дефектом, образующимся по реакции (3), то есть с комплексом  $\text{VO}_3\text{C}$ . Этот дефект не наблюдается в углеродосодержащем кремнии, облученном при комнатной температуре, а затем отожженным при 500 °C (рис. 4), вероятно вследствие недостатка собственных междоузельных атомов и  $\text{C}_i$  при температурах образования комплексов  $\text{VO}_3$ . В процессе как облучения, так и отжига при повышенных температурах (300 – 450 °C) облученных кристаллов Si может иметь место как аннигиляция

междоузельных атомов  $I$  и  $C_i$  на вакансионных центрах, так и их захват примесно-дефектными комплексами разного типа [5, 11]. Соответственно, в области температур  $\sim 500$  °С вероятность появления свободных (несвязанных) атомов  $C_i$  в кристаллах Si, облученных при комнатной температуре, очень низка.

Атомная структура комплекса  $VO_3C$  неизвестна. Согласно модели комплекса  $VO_3$ , дефект состоит в принципе из  $VO_2$ -центра с рядом расположенным междоузельным атомом кислорода. Соответственно, в комплексе  $VO_3C$  междоузельный атом углерода может присоединяться к междоузельному кислороду рядом с  $VO_2$ . Другими словами, новый дефект может рассматриваться как комбинация двух дефектов —  $VO_2$  и  $C_iO_i$ .

### Заключение

Методом ИК поглощения изучена природа основных примесно-дефектных кластеров, вводимых электронным облучением в кристаллы Si с различным содержанием примесных атомов кислорода и углерода при 30 – 600 °С. Получены зависимости эффективности образования дефектов конкретного типа от температуры облучения.

Установлено, что присутствие углерода в кристаллах Cz – Si оказывает существенное влияние на процессы радиационного дефектообразования при повышенных температурах. В углеродосодержащем Si обнаружено радиационно-стимулированное формирование комплексов углерод замещения – кислородный димер ( $T_{обл} = 450$  °С). При  $T_{обл} = 500$  °С обнаружены ранее не наблюдавшиеся центры  $VO_3C$ , которые обуславливают колебательные полосы поглощения 902, 956 и 1025  $cm^{-1}$ .

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (проект T14-040).*

### Литература

1. Коршунов Ф.П., Богатырев Ю.В. Радиационная технология изготовления мощных полупроводниковых приборов. Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-тех. наук., 2008, № 4, с. 106 – 114.
2. Lindstrom J.L., Murin L.I., Hallberg T. et al. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. Nucl. Inst. and Meth. Phys. Res. B, 2002, v. 186, p. 121 – 125.
3. Markevich V.P., Peaker A.R., Lastovskii S.B., Gusakov V.E., Medvedeva I.F., Murin L.I. Formation of radiation-induced defects in Si crystals irradiated with electrons at elevated temperatures. Solid State Phenomena, 2010, v. 156 – 158, p. 299 – 304.

4. Murin L.I., Markevich V.P., Lindstrom J.L. et al. Carbon-oxygen-related complexes in irradiated and heat-treated silicon: IR absorption studies. Solid State Phenomena, 2002, v. 82 – 84, p. 57 – 62.
5. Murin L.I. Vacancy-oxygen defects ( $VO_n, n \geq 3$ ) in irradiated silicon: infrared absorption studies. Труды 16-о Междунар. совещ. “РФТТ”, под. ред. Бондаренко Г.Г., Москва, 2006, с. 447 – 454.
6. Baghdadi A., Bullis W.M., Croarkin M.C. 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, v. 136, no 7, p. 2015 – 2024.
7. Davies G., Newman R.C. Carbon in monocrystalline silicon: Handbook on Semiconductors, ed. by S. Mahajan. Amsterdam: Elsevier North Holland, 1994, v. 3, Chapter 21, p. 1557 – 1635.
8. Boisvert V., Lindstrom J.L., Moll M., Murin L.I., Pintilie I. Characterization of oxygen dimer-enriched silicon detectors. Nucl. Instr. and Meth. A., 2005, v. 552, no. 1 – 2, p. 49 – 55.
9. Murin, L.I., Svensson B.G., Markevich V.P et al. Interactions of self-interstitials with interstitial carbon-interstitial oxygen center in irradiated silicon: an infrared absorption study. Solid State Phenomena, 2014, v. 205 – 206, p. 218 – 223.
10. Shirakawa Y., Yamada-Kaneta H. Annealing behavior and atomic composition of substitutional carbon–oxygen complexes in silicon crystals. J. Appl. Phys., 1996, v. 80, no. 7, p. 4199 – 4201.
11. Ластовский С.Б., Мурин Л.И., Маркевич В.П., Коршунов Ф.П., Медведева И.Ф. Радиационно-индуцируемые центры с высокой термической стабильностью в кремнии p-типа. Перспективные материалы, 2013, № 9, с. 19 – 23.

### References

1. Korshunov F.P., Bogatyrev Yu.V. Radiacionnaya tehnologiya izgotovleniya moshchnykh poluprovodnikovykh pryborov [Radiation manufacturing technique of power semiconductor devices]. Izv. NAN Belarusi. Ser. fiz.-tech. nauk — Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of physical-technical sciences, 2008, no. 4, pp. 106 – 114.
2. Lindstrom J.L., Murin L.I., Hallberg T. et al. Defect engineering in Czochralski silicon by electron irradiation at different temperatures. Nucl. Inst. and Meth. Phys. Res. B, 2002, vol. 186, pp. 121 – 125.
3. Markevich V.P., Peaker A.R., Lastovskii S.B., Gusakov V.E., Medvedeva I.F., Murin L.I. Formation of radiation-induced defects in Si crystals irradiated with electrons at elevated temperatures. Solid State Phenomena, 2010, vol. 156 – 158, pp. 299 – 304.
4. Murin L.I., Markevich V.P., Lindstrom J.L. et al. Carbon-oxygen-related complexes in irradiated and heat-treated silicon: IR absorption studies. Solid State Phenomena, 2002, vol. 82 – 84, pp. 57 – 62.

5. Murin L.I. Vacancy-oxygen defects ( $VO_n$ ,  $n \geq 3$ ) in irradiated silicon: infrared absorption studies. *Trudy 16-go Mezhdunar. Sovesch. "RFTT"* [Proceedings of 16-th Int. Symposium Radiation Physics of Solid Bodies, Moscow, 2006, pp. 447 – 454.
6. Baghdadi A., Bullis W.M., Croarkin M.C. 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, vol. 136, no 7, pp. 2015 – 2024.
7. Davies G., Newman R.C. Carbon in monocrystalline silicon: Handbook on Semiconductors, ed. by S. Mahajan. Amsterdam: Elsevier North Holland, 1994, vol. 3, Chapter 21, pp. 1557 – 1635.
8. Boisvert V., Lindstrom J.L., Moll M., Murin L.I., Pintilie I. Characterization of oxygen dimer-enriched silicon detectors. *Nucl. Instr. and Meth. A.*, 2005, vol. 552, no. 1 – 2, pp. 49 – 55.
9. Murin, L.I., Svensson B.G., Markevich V.P et al. Interactions of self-interstitials with interstitial carbon-interstitial oxygen center in irradiated silicon: an infrared absorption study. *Solid State Phenomena*, 2014, vol. 205-206, pp. 218-223.
10. Shirakawa Y., Yamada-Kaneta H. Annealing behavior and atomic composition of substitutional carbon–oxygen complexes in silicon crystals. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 80, no 7, pp. 4199 – 4201.
11. Lastovsky S.B., Murin L.I., Markevich V.P., Korshunov F.P., Medvedeva I.F. Radiation-induced centers with high thermal stability in p-type silicon. *Perspektivnye Materialy — Advanced materials (in Rus)*, 2013, no 9, pp. 19 – 23.

*Статья поступила в редакцию 15.10.2014 г.*

**Мурин Леонид Иванович** — ГО “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению” (220072, г. Минск, улица П.Бровки, д. 19), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области радиационной физики полупроводников. E-mail : Leonid.Murin@mail.ru.

**Гуринович Валентина Артемовна** — ГО “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению” (220072, г. Минск, улица П.Бровки, д. 19), научный сотрудник, специалист в области радиационной физики полупроводников. E-mail: Gurinovich@ifftp.bas-net.by.

**Медведева Ирина Федоровна** — Белорусский государственный медицинский университет (220072, г. Минск, проспект Держинского, д. 83), кандидат физико-математических наук, доцент, специалист в области радиационной физики полупроводников. E-mail : medvedeva@ifftp.bas-net.by.

**Маркевич Владимир Павлович** — ГО “Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению” (220072, г. Минск, улица П. Бровки, д. 19), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области радиационной физики полупроводников.

---

## Thermally stable carbon-oxygen related complexes in irradiated silicon crystals

L. I. Murin, V. A. Gurinovich, I. F. Medvedeva, V. P. Markevich

Origin of the main defect-impurity complexes induced by electron irradiation in silicon crystals with different content of oxygen and carbon impurity atoms has been investigated by means of infra-red absorption technique. The generation efficiencies of optically active centres of different type as a function of irradiation temperature are obtained. The radiation-enhanced formation of a complex consisting of substitutional carbon and oxygen dimer is revealed ( $T_{\text{irrad}} = 450$  °C). At  $T_{\text{irrad}} = 450$  °C the earlier not observed centres vacancy-oxygen trimer-carbon which give rise to vibrational absorption bands at 902, 956 и 1025  $\text{cm}^{-1}$  are found.

**Key words:** silicon crystals, fast electrons irradiation, radiation-induced centers, high thermal stability, infra-red absorption.

**Murin Leonid** — SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus” (220072, Belarus, Minsk, P. Brovki Str., 19), PhD (phys-math), leading researcher, specialist in the field of semiconductor radiation physics, e-mail: murin@iftp.bas-net.by

**Gurinovich Valentina** — SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus” (220072, Belarus, Minsk, P. Brovki Str., 19), researcher, specialist in semiconductor radiation physics, e-mail: Gurinovich@iftp.bas-net.by.

**Medvedeva Irina** — Belarusian State Medical University (220016, Minsk, Republic of Belarus, Dzerzinski Ave.,83, <http://www.bsmu.by>), PhD (phys-math), associated professor, specialist in semiconductor radiation physics, e-mail: medvedeva@iftp.bas-net.by.

**Markevich Vladimir** — SSPA “Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus” (220072, Belarus, Minsk, P. Brovki Str., 19), PhD (phys-math), senior researcher, specialist in semiconductor radiation physics.