# Образование и отжиг метастабильных комплексов межузельный кислород—межузельный углерод в кремнии *n*- и *p*-типа

© Л.Ф. Макаренко\*, Ф.П. Коршунов+, С.Б. Ластовский+, Л.И. Мурин+, М. Молл°, И. Пинтилие◊

\* Белорусский государственный университет,

220050 Минск, Республика Беларусь

<sup>+</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,

220072 Минск, Республика Беларусь

° CH-1211 PH-DT, ЦЕРН,

Женева, Швейцария

◊ Национальный институт физики материалов,

RO 077125 Магурел, Бухарест, Румыния

(Получена 1 апреля 2014 г. Принята к печати 8 апреля 2014 г.)

Экспериментально показано, что в отличие от стабильной конфигурации комплекса (межузельный углерод-межузельный кислород) ( $C_iO_i$ ) его метастабильная конфигурация ( $C_iO_i^*$ ) не может быть обнаружена в кремниевых  $p^+$ -*n*-структурах методом емкостной спектроскопии. Скорости перестройки  $C_iO_i^* \rightarrow C_iO_i$  практически одинаковы в кремнии *n*- и *p*-типа с концентрацией носителей заряда менее  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Установлено, что вероятности одновременного формирования стабильной и метастабильной конфигураций исследуемого комплекса при присоединении атома межузельного углерода к атому межузельного кислорода близки к 50%. Это объясняется ориентационной зависимостью потенциала взаимодействия атома межузельного кислорода с диффундирующим к нему атомом межузельного углерода.

# 1. Введение

Примесные атомы углерода активно взаимодействуют с другими примесями и дефектами в кремнии. Процессы такого взаимодействия протекают как при изготовлении кремниевых приборов, так и при их функционировании в радиационных полях [1].

Весьма высокая реакционная активность характерна для межузельных атомов углерода  $(C_i)$ , которые образуются по механизму Уоткинса при облучении кремния высокоэнергетическими частицами. Будучи подвижными при комнатной температуре, атомы С<sub>i</sub> захватываются другими примесями с образованием ряда стабильных электрически активных комплексов [1]. Одним из таких дефектных комплексов является пара межузельный кислород-межузельный углерод (С<sub>i</sub>O<sub>i</sub>). Эта пара является одним из наиболее исследованных дефектных комплексов [1-3]. Тем не менее имеет место существенный пробел в понимании атомного механизма непосредственного образования этого комплекса и влиянии состояния электронной подсистемы на процесс взаимодействия между С<sub>i</sub> и O<sub>i</sub>. Этот пробел в значительной степени обусловлен противоречивостью имеющихся экспериментальных данных о кинетике образования и электронных свойствах метастабильной конфигурации рассматриваемого комплекса, которую будем далее обозначать как  $C_i O_i^*$ .

На основании данных измерений емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) в работе [4] было обнаружено, что процесс образования стабильной конфигурации  $C_iO_i$  в *p*-Si может быть описан посредством двух параллельных реакций:

$$C_i + O_i \xrightarrow{C_i O_i} C_i C_i^* \to C_i O_i.$$
(1)

В то же время в работах [5-6] утверждалось, что в *n*-Si имеет место только последовательный процесс

$$C_i + O_i \to C_i O_i^* \xrightarrow{K_2} C_i O_i.$$
<sup>(2)</sup>

Вообще говоря, возможность реализации этих двух различных механизмов формирования комплекса С<sub>i</sub>O<sub>i</sub> может быть связана с особенностями влияния электронных процессов на диффузию С<sub>i</sub> [7] и возникновением особенностей в формировании стабильной конфигурации С<sub>i</sub>O<sub>i</sub> в кристаллах Si с различным типом легирования. Однако такая интерпретация не согласуется с данными ИК-спектроскопии [3], согласно которым даже при очень больших дозах электронного облучения имеет место одновременное формирование комплексов  $C_i O_i^*$  и  $C_i O_i$ . Возникшее противоречие требует более детальных исследований как электронных характеристик метастабильных комплексов, так и процессов их формирования и трансформации в стабильную конфигурацию в кремнии как n-, так и p-типа. Цель настоящей работы заключалась в проведении таких исследований.

# 2. Детали эксперимента

В работе использовались два типа диодных структур. Структуры первого типа (*n*<sup>+</sup>-*p*-структуры) создавались диффузией фосфора в пластины кремния *p*-типа проводимости, выращенные по методу Чохральского. Концентрация дырок в базе этих структур, определенная из вольт-фарадных характеристик, составляла  $\sim 3 \cdot 10^{12} \, {
m cm^{-3}}$ . Второй тип диодов  $(p^+ - n$ -структуры) с концентрацией электронов в базе  $\sim 2 \cdot 10^{12} \, \mathrm{cm}^{-3}$  был создан на основе зонного кремния *n*-типа проводимости, легированного кислородом путем высокотемпературной диффузии из окисла. Содержание кислорода в диодах первого и второго типа составляло  $\sim 4 \cdot 10^{17} \, \mathrm{cm}^{-3}$  и  $\sim 2.3 \cdot 10^{17} \, \mathrm{cm}^{-3}$  соответственно. Концентрация углерода в обоих типах структур, по нашим оценкам, была меньше 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup> (ниже порога чувствительности метода SIMS).

Структуры облучались быстрыми электронами  $(E_e = 6 \text{ M} \Rightarrow \text{B})$ при температуре 273 К. Флюенсы электронов для образцов первого и второго типов были  $4 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> и  $2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> соответственно. Плотность потока электронов была 10<sup>11</sup> см<sup>-2</sup>/с. После облучения образцы устанавливались в измерительный криостат DLTS-спектрометра без нагрева выше температуры 273 К. Спектры DLTS измерялись в интервале температур 80-310 К при значении обратного смещения -5 В с использованием заполняющих импульсов двух видов. В первом случае во время действия импульса заполнения напряжение на диоде либо было нулевым, либо оставалось отрицательным, и мы получали заполняющие импульсы, не изменяющие концентрацию неосновных носителей в базе диода. Этот режим соответствует стандартному варианту метода релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Во втором случае использовали заполняющие импульсы положительной полярности, когда происходила инжекция неосновных носителей заряда через *p*-*n*-переход. Этот режим измерения мы будем в дальнейшем обозначать как MC-DLTS. В режиме MC-DLTS длительность импульса заполнения  $t_p = 0.1 c$ , напряжение во время импульса заполнения  $U_f = +2 \,\mathrm{B}$ и окно скорости эмиссии  $e = 19.1 \,\mathrm{c}^{-1}$ . В режиме DLTS устанавливались следующие параметры:  $t_p = 0.01$  с,  $U_f = 0$  В и  $e = 19.1 \cdot 10^3 \,\mathrm{c}^{-1}$  для  $p^+ - n$ -диодов и  $t_c = 0.1$  с,  $U_f = -2$  В и e = 19.1 с<sup>-1</sup> для  $n^+ - p$ -диодов.

#### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры DLTS и MC-DLTS, полученные для одного из исследуемых диодов на основе *p*-Si до начала процедуры отжига. Пики H019, Н029 и Н035 хорошо известны и идентифицированы как принадлежащие дивакансии и тривакансии (V<sub>2</sub> и V<sub>3</sub>), межузельному углероду ( $C_i$ ) и комплексу  $C_iO_i$  [2,8,9]. Перед первым измерением через облученные диоды пропускался прямой ток плотностью 0.5 А/см<sup>2</sup> при 78 К для обеспечения завершения реакции  $Si_i + C_s \rightarrow C_i$  [4,10]. После проведения такой процедуры амплитуды пиков Н019 и Н029 несколько возрастали, достигая при этом своих максимальных значений. Незначительно изменялась также высота пика H035.



Основная проблема при изучении кинетики образования С<sub>i</sub>O<sub>i</sub> в кремнии *p*-типа заключается в корректном определении концентраций самого комплекса С<sub>i</sub>O<sub>i</sub> и его метастабильной конфигурации C<sub>i</sub>O<sub>i</sub><sup>\*</sup> из данных DLTS. Ясно, что в этом случае простой метод обработки данных не работает и требуется специальная процедура. Именно сложность анализа пика H035b объясняет относительно большой разброс в параметрах  $C_i O_i^*$ , определенных разными авторами [4,5,7]. Наличие такого разброса заставляет сомневаться в корректности процедуры одновременного определения концентрации исследуемых центров в указанных работах. Для решения этой задачи нами ранее использовалась подгонка экспериментальных кривых DLTS с использованием метода



Рис. 1. Спектры DLTS (линии) и MC-DLTS (точки), облученных электронами кремниевых  $n^+ - p$ -диодов до начала (кривые 1 и 1') и после завершения (кривые 2 и 2') отжига  $C_i$ .

Здесь следует отметить, что время облучения  $(t \le 1 \text{ мин})$  при температуре  $T_{irr} = 273 \text{ K}$  относительно мало для образования С<sub>i</sub>O<sub>i</sub> в условиях термического равновесия. Тем не менее можно ожидать его образования как результат рекомбинационно-индуцированной диффузии С<sub>i</sub> [7]. Нельзя также исключить возможность принадлежности невысокого пика Н035, наблюдающегося сразу после облучения, какому-то неидентифицированному еще дефекту [11]. Однако его амплитуда мала по сравнению с амплитудой пика Н035 после отжига при 100°С и его влияние на определение окончательной концентрации комплекса С<sub>i</sub>O<sub>i</sub> будет незначительным. Тем не менее его присутствие следует учитывать при оценке погрешностей определения вклада близко расположенных пиков DLTS на промежуточных стадиях отжига.

**Рис. 2.** Спектры DLTS (линии) и MC-DLTS (точки), облученных электронами кремниевых  $n^+ - p$ -диодов после отжига при 290 К в течение 219 мин (кривые *I* и *I'*) и после (кривые *2* и *2'*) полного завершения отжига C<sub>i</sub>.

наименьших квадратов [12,13]. Однако применение этого метода к обработке пика H035b сталкивается с рядом трудностей, связанных с возможным наличием других дефектов с относительно малой концентрацией, дающих вклад в амплитуду сигнала DLTS в интересующей нас области температур измерения. Поэтому мы попытались найти путь получения более однозначной информации о концентрациях  $C_iO_i$  и  $C_iO_i^*$ .

Такую информацию можно получить, используя заполняющие импульсы прямого смещения, при которых происходит инжекция неосновных носителей заряда, метод DLTS для наблюдения ловушек неосновных носителей заряда (MC-DLTS). При этом углеродные пики H029 и Н035 наблюдаются также хорошо, как и при измерениях без инжекции неосновных носителей заряда. Такое поведение указанных ловушек связано с тем, что как для С<sub>i</sub> так и для С<sub>i</sub>O<sub>i</sub> имеет место значительная асимметрия сечений захвата электронов и дырок, когда сечение захвата дырок (С<sub>p</sub>) значительно выше сечения захвата электронов  $(C_n)$ . Например, отношение  $\eta = C_p/C_n$ достигает значения 500 для С<sub>i</sub>O<sub>i</sub> [14,15]. Температуры максимума пика H035, полученные при использовании инжекции неосновных носителей заряда, совпадают друг с другом на всех стадиях отжига (кривые 1' и 2' на рис. 1 и 2). Кроме того, также отметим, что после исчезновения C<sub>i</sub>O<sub>i</sub>\* амплитуды пика H035, полученные в результате измерений DLTS с использованием и без использования инжекции неосновных носителей заряда, совпадают (рис. 1, кривые 2 и 2'). Из этого следует, что в результате измерений с инжекцией мы всегда определяем полную концентрацию ловушки Н035. Кроме этого, мы видим, что пик, связанный с комплексом С<sub>*i*</sub>О<sup>\*</sup>, не дает вклада в сигнал DLTS при измерениях с использованием заполняющих импульсов, сопровождающихся инжекцией электронов (рис. 2, кривые 1

и 1'). Этот факт является свидетельством малости отношения сечение захвата дырок к сечению захвата электронов  $(C_n)$  для ловушки  $H035^*$ , т.е.  $\eta(C_iO_i^*) \ll 1$ . Таким образом, мы имеем простой способ независимого определения концентрации  $C_iO_i$  в стабильной конфигурации на промежуточных стадиях отжига, что позволяет нам определять высоту пика H035 без использования численной подгонки.

Обнаруженное нами свойство ловушки  $C_i O_i^*$  позволяет объяснить эволюцию спектров DLTS, связанных с углеродными центрами в кремнии *n*-типа проводимости в процессе отжига  $C_i$ .

Как известно, в диодах на основе кремния *n*-типа можно наблюдать как акцепторное (ловушка основных носителей заряда E012), так и донорное (ловушка неосновных носителей заряда H029) состояние C<sub>i</sub> (рис. 3). Как ловушка неосновных носителей заряда проявляется и

 $E012(C_i + VO)$ 

E017(VO)

400

300

as-irr, DLTS

▲ as-irr, MC-DLTS

- an100°C, DLTS



**Рис. 3.** Спектры DLTS (линии) и MC-DLTS (точки), облученных электронами кремниевых  $p^+$ -*n*-диодов до (кривые 1 и 1') и после (кривые 2 и 2') завершения отжига C<sub>i</sub>.



**Рис. 4.** Спектры DLTS (линии) и MC-DLTS (точки), облученных электронами кремниевых  $p^+$ -*n*-диодов после отжига при 300 К в течение 101 мин (кривые *1* и *1'*) и после (кривые *2* и *2'*) полного завершения отжига C<sub>*i*</sub>.

Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 11





**Рис. 5.** Изменения концентрации углеродсодержащих дефектов в процессе изотермического отжига диодов, изготовленных на *p*-Si. Температуры отжига были 290 К ( $t_{ann} = 0-219$  мин) и 310 К ( $t_{ann} = 219-419$  мин).



**Рис. 6.** Изменения концентрации углеродсодержащих дефектов в процессе изотермического отжига диодов, изготовленных на *n*-Si. Температуры отжига были 300 К ( $t_{ann} = 0-101$  мин) и 310 К ( $t_{ann} = 101-281$  мин).

донорное состояние  $C_iO_i$  (пик H035, рис. 3). Кроме того, мы можем также следить и за изменением концентрации комплекса межузельный углерод–углерод в узле ( $C_iC_s$ ), который дает вклад в амплитуду пика E017. Выделить этот вклад можно из измерений при различных длительностях заполняющего импульса [15].

Таким образом, в кремнии *n*-типа мы можем следить за изменением концентрации  $C_i$  по высоте пиков *E*012 и *H*029. В то же время, как следует из приведенных выше данных, мы не можем наблюдать пик, связанный с комплексом  $C_i O_i^*$ . О присутствии метастабильного состояния комплекса  $C_i O_i$  мы можем судить только по увеличению амплитуды пика *H*035 после полного исчезновения пиков *E*012 и *H*029 (эффект запаздывающего роста, по-видимому, наблюдавшийся также в [16]). Этот

Физика и техника полупроводников, 2014, том 48, вып. 11

эффект хорошо виден, например, из сравнения кривых l'и 2' на рис. 4 и зависимости высоты пиков H028 и H035от времени отжига  $n^+-p$ - и  $p^+-n$ -диодов (см. рис. 5 и 6).

1495

### 4. Обсуждение

Рассмотрим кинетику образования  $C_iO_i$  более подробно. При этом реакцию (2) можно рассматривать как частный случай реакции (1), если ввести параметр  $f_s$ , который определяет долю атомов  $C_i$ , участвующих в реакции с непосредственным образованием стабильной конфигурации  $C_iO_i$ , минуя промежуточную стадию. Тогда, если имеет место только процесс (2), величина  $f_s$  будет равна нулю. Если же происходит одновременное образование как стабильной, так и метастабильной конфигураций комплекса, то  $0 < f_s \leq 1$ .

Каждая стадия процессов образования стабильной конфигурации комплекса  $C_iO_i$  (см. реакцию (1)) характеризуется различными постоянными времени. Первая постоянная времени ( $\tau_{ann}$ ) описывает кинетику отжига  $C_i$  и образования либо  $C_iO_i^*$ , либо  $C_iO_i$ . Ее можно записать в виде

$$\tau_{\rm ann}^{-1} = (k_1 + k_1')[O_i], \tag{3}$$

где  $k_1$  и  $k'_1$  — константы реакций взаимодействия  $C_i$ с  $O_i$ , в результате которых образуются либо  $C_i O_i$ , либо  $C_i O_i^*$  соответственно. Как обычно,  $[O_i]$  обозначает концентрацию межузельного кислорода. Вторая постоянная времени, которую обозначим как  $au_{\text{trans}}$ , будет описывать скорость трансформации  $C_i O_i^* \rightarrow C_i O_i$ . Можно ожидать, что она определяется только структурными особенностями рассматриваемых комплексов и, возможно, уровнем Ферми. Отметим, что, увеличивая концентрацию кислорода, мы достигаем выполнения условия  $au_{ann} \ll au_{trans}$  при температуре отжига С<sub>i</sub>. Это неравенство еще более усиливается с понижением температуры, так как энергия активации диффузии С<sub>i</sub> меньше барьера для трансформации  $C_i O_i^* \to C_i O_i$  (см. [4,10] и данные, приведенные далее). Такое соотношение между постоянными времени позволяет рассматривать начальную и конечную стадию всего процесса раздельно.

На начальной стадии процесса, когда скоростью трансформации  $C_i O_i^* \rightarrow C_i O_i$  можно пренебречь, мы получим следующие временные зависимости концентраций исследуемых дефектов:

$$[\mathbf{C}_i] = [\mathbf{C}_i]_a \exp(-t/\tau_{\mathrm{ann}}), \qquad (4)$$

$$[\mathbf{C}_{i}\mathbf{O}_{i}^{*}] = (1 - f_{s})[\mathbf{C}_{i}]_{a} \{1 - \exp(-t/\tau_{\mathrm{ann}})\}, \qquad (5)$$

$$[C_i O_i] = f_s [C_i]_a \{ 1 - \exp(-t/\tau_{ann}) \}.$$
 (6)

На заключительной стадии процесса, когда уже все атомы межузельного углерода связаны в комплексы, происходит только дообразование  $C_i O_i$  из уже имеющихся комплексов  $C_i O_i^*$ . Кинетика изменения концентраций обоих состояний  $C_i O_i$  может быть описана как

$$[\mathbf{C}_i \mathbf{O}_i^*] = [\mathbf{C}_i \mathbf{O}_i^*]_{ini} \exp\left(-(t - t_{ini})/\tau_{ann}\right), \tag{7}$$

$$[C_i O_i] = [C_i O_i]_{ini} + [C_i O_i^*]_{ini} \{1 - \exp(-(t - t_{ini})/\tau_{\text{trans}})\},$$
(8)

где  $t_{ini}$  обозначает некоторый момент времени после начала отжига межузельного углерода, а  $[C_i O_i^*]_{ini}$  дает концентрацию метастабильного состояния комплекса в этот момент времени. Для расчета концентраций дефектов на промежуточной стадии реакции следует пользоваться более общим выражением, описывающим одновременное изменение концентраций всех трех центров  $[C_i]$ ,  $[C_i O_i]$  и  $[C_i O_i^*]$  вследствие протекания всех трех реакций (см. [13]).

В качестве  $t_{ini}$  можно использовать тот момент времени отжига, после которого осталось не более 5% от начальной концентрации C<sub>i</sub>. Как показывают расчеты, проведенные по более общей формуле, списывающей кинетику реакций (1) (см. ссылку [10]), доля образовавшихся к одному моменту времени C<sub>i</sub>O<sub>i</sub> будет составлять  $\gamma \approx 0.55$  от полной концентрации этого комплекса, если значения других параметров были  $\tau_{\text{trans}} = 10\tau_{\text{ann}}$  и  $f_s = 0.5$ . Таким образом, определяя долю уже образовавшихся к данному моменту комплексов, мы можем оценить значение  $\gamma$ . Если же  $\tau_{\text{trans}} < 10\tau_{\text{ann}}$ , то мы получим еще большую долю C<sub>i</sub>O<sub>i</sub> в стабильной конфигурации и эффект запаздывания будет выражен не столь явно.

Для обеспечения как можно больших различий между  $\tau_{ann}$  и  $\tau_{trans}$  на начальных участках мы проводили отжиг при более низкой температуре. Эта температура зависела от содержания кислорода в структуре. Для заключительной стадии отжига была выбрана одна и та же температура  $T_{ann} = 310$  К, обеспечивающая отсутствие других метастабильных конфигураций  $C_iO_i$  [3]. Используя значения высоты пика H035, измеренные с применением заполняющих импульсов прямого смещения (см. рис. 5), можно оценить  $f_s$  как близкое к 0.5, что соответствует результатам, полученным из численной подгонки.

В то же время из рис. 5 видно, что имеет место некоторое различие между результатами измерений высоты пика H035 и его вычислением с использованием программы подгонки. Одной из причин появления таких различий является наличие в облученных диодах фоновых радиационных дефектов, имеющих пики DLTS, совпадающие или близкие к H029 и H035. Наличие этих радиационных дефектов с малой концентрацией приводит к дополнительной неопределенности в определении как энергий ионизации  $C_iO_i$  и  $C_iO_i^*$ , так и их концентраций.

Качественное поведение кинетики отжига  $C_i$  и образования  $C_iO_i$  для  $p^+$ -*n*-диодов (рис. 6) такое же, как и для  $n^+$ -*p*-диодов (рис. 5). Отличие в скорости

отжига С<sub>і</sub> обусловлено меньшим содержанием кислорода, что вынудило нас проводить начальную стадию отжига при более высокой температуре. В свою очередь это привело к тому, что разница между  $au_{ann}$  и  $au_{trans}$ для структур этого типа оказалась не столь велика и к моменту практически полного исчезновения пика *H029* уже довольно значительная доля  $C_i O_i^*$  перешла в C<sub>i</sub>O<sub>i</sub>. Аналогичные особенности кинетики отжига C<sub>i</sub> и образования пика Н035 наблюдались и в работе [6]. Оценка  $f_s$  из данных, приведенных на рис. 2 работы [6], также позволяет сделать вывод, что f<sub>s</sub> существенно больше нуля. В то же время на основании данных по отжигу электронной ловушки  $E_c - 0.06$  эВ авторы этой работы делают вывод, что имеет место только процесс (2) и соответственно f s должно быть равно нулю. Таким образом, противоречие содержится уже внутри самой работы [6]. Авторы [6] предположили, что это противоречие можно объяснить наличием еще одной ловушки с уровнем вблизи  $E_c - 0.35$  эВ, но не связанной с СіОі. Однако наши данные, изложенные выше, не подтверждают такую интерпретацию.

По нашему мнению, причина этого противоречия может заключаться в неприменимости стандартной процедуры определения концентрации ловушек из данных DLTS в случае относительно мелких ловушек. К сожалению, авторы [6] не привели экспериментальных спектров DLTS, что не позволяет нам провести повторную оценку концентрации ловушки E<sub>c</sub> – 0.06 эВ. Однако ясно, что эта температура должна быть достаточно низкой. Так, в работе [15] соответствующий пик наблюдался при  $T_{\text{peak}} = 35 \,\text{K}$ , что соответствует довольно близкому расположению этого уровня к зоне проводимости. Поскольку в работе [6] использовались образцы с концентрацией носителей в базе  $\sim 2 \cdot 10^{15} \, \mathrm{cm}^{-3}$ , на основании имеющихся экспериментальных данных об энергетическом спектре донора фосфора можно сделать вывод, что при  $T = 35 - 40 \,\mathrm{K}$  концентрация электронов будет значительно меньше концентрации доноров (концентрацию электронов для определенной температуры измерения можно рассчитать, используя, например, результаты работы [17]).

Такая оценка показывает, что концентрация электронов  $(n_0)$  будет значительно меньше концентрации легирующей примеси. Отсюда следует, что стандартная процедура определения концентрации центра из высоты пика DLTS в этом случае будет неприменима. В этом случае задача корректного определения концентрации ловушки  $E_c - 0.06$  эВ не будет простой, и возможны большие погрешности, если не известна величина  $n_0$  при температуре измерения соответствующего пика DLTS. Если принять во внимание этот факт, то следует признать, что наши выводы согласуются с экспериментальными данными работы [6].

Тем не менее мы согласны с выводом авторов [6] о принадлежности уровня  $E_c - 0.06$  эВ акцепторному уровню метастабильного состояния комплекса  $C_i O_i$ .

Дополнительным аргументом в пользу этой интерпретации являются экспериментальные данные о постоянной времени трансформации  $C_i O_i^* \rightarrow C_i O_i$ . Если принять во внимание, что энергия активации этого процесса близка к значению  $(1.05 \pm 0.05)$  эВ [4,10], то экстраполяция наших данных к температуре отжига 297 К дает значение  $1/\tau_{\text{trans}} = 3.5 \cdot 10^{-5} \,\text{c}^{-1}$ , что не очень значительно отличается от  $1/\tau_{\text{trans}} = 3.0 \cdot 10^{-5} \,\text{c}^{-1}$ , полученного в [6]. В  $n^+ - p$ -диодах уровень Ферми при температуре трансформации был расположен вблизи  $E_v + 0.39$  эВ. Поэтому следует ожидать, что основные зарядовые состояния  $C_i O_i^*$  и  $C_i O_i$  в  $p^+ - n$ - и  $n^+ - p$ -диодах были одинаковыми (дефекты находились в основном нейтральном зарядовом состоянии), что и проявилось в совпадении полученных нами значений  $\tau_{\rm trans}$  для обоих типов использованных структур (см. рис. 5, 6).

По-видимому, для примесей и дефектов, создающих анизотропные напряжения в решетке кремния, следует ожидать и анизотропии в потенциале их взаимодействия между собой. Это может проявляться, в частности, в наличии метастабильных конфигураций ряда углеродных комплексов (см., например, [18]). Для более полного понимания влияния локальных искажений решетки на диффузию углерода и его взаимодействия с другими примесями желательны дальнейшие теоретические исследования.

Следует отметить, что в полученных нами данных содержится один важный факт, который может помочь в определении направления таких исследований. Это касается сосуществования параллельных реакций, описываемых уравнением (1). По нашему мнению, этот факт является следствием анизотропии потенциала взаимодействия Сі и Оі при их сближении в результате миграции межузельного углерода, т.е. когда сближение происходит в каком-то одном кристаллографическом направлении, то промежуточный комплекс не образуется. Если же направление сближения изменяется, то в потенциале взаимодействия С<sub>i</sub> и O<sub>i</sub> появляется локальный минимум. Поскольку статистически разные направления сближения равновероятны, только часть атомов углерода захватывается с образованием метастабильного комплекса. Следовательно, появление наблюдаемого нами метастабильного состояния комплекса С<sub>i</sub>O<sub>i</sub> отражает именно динамику миграции межузельного углерода вблизи центра захвата, а соотношение между коэффициентами образования стабильного и метастабильного состояний есть результат пространственного расположения локальных минимумов потенциала взаимодействия сближающихся атомов.

Таким образом, методом DLTS спектроскопии изучена кинетика отжига межузельного углерода  $C_i$  в облученных электронами с E = 6 МэВ при  $T_{il} = 273$  К диодах, изготовленных на кремнии *n*- и *p*-типа. В результате отжига  $C_i$  образуется комплекс межузельный углерод—межузельный кислород в стабильной  $C_iO_i$  и метастабильной  $C_iO_i^*$  конфигурациях. Установлено, что,

несмотря на близкое расположение глубоких уровней в запрещенной зоне Si, ловушка  $C_iO_i^*$  обладает малым (< 1) отношением сечения захвата дырок к сечению захвата электронов в отличие от  $C_iO_i$ . Вследствие этого измерения спектров DLTS в *p*-Si с инжекцией неосновных носителей заряда позволяют исключить из пика H035 составляющую, обусловленную метастабильной конфигурацией  $C_iO_i^*$ , и наблюдать только сигнал, обусловленный ловушкой  $C_iO_i$ . Получено дополнительное подтверждение одновременного и равновероятного формирования комплексов  $C_iO_i^*$  и  $C_iO_i$  при отжиге  $C_i$ . Определены постоянные времени трансформации  $C_iO_i^* \rightarrow C_iO_i$ , которые для диодов на основе высокоомных *n*- и *p*-Si имеют близкие значения.

Работа выполнена в рамках коллаборации RD50 (ЦЕРН) при частичной финансовой поддержке БРФФИ (проект Ф12РА-005) и Румынским фондом фундаментальных исследований, грант PCE 72/5.10.2011.

# Список литературы

- G. Davies, R.C. Newman. In: Handbook on Semiconductors, ed. by T.S. Moss (Amsterdam, Elsevier Science, 1994), v. 3b, 1557 (1994).
- [2] L.C. Kimerling, V.N. Asom, J.L. Benton, P.J. Drevinsky, C.E. Caefer. Mater. Sci. Forum, 38–41, 141 (1989).
- [3] L.I. Khirunenko, M.G. Sosnin, Yu.V. Pomozov, L.I. Murin, V.P. Markevich, A.R. Peaker, L.M. Almeida, J. Coutinho, V.J.B. Torres. Phys. Rev. B, 78, 155 203 (2008).
- [4] Kh.A. Abdullin, B.N. Mukashev, M.F. Tamendarov, T.B. Tashenov. Phys. Lett. A, 144, 198 (1990).
- [5] П.В. Кучинский, В.М. Ломако, А.П. Петрунин. ФТП, 23, 1625 (1989).
- [6] K. Shinoda, E. Ohta. Appl. Phys. Lett., 61, 2691 (1992).
- [7] A.R. Frederickson, A.S. Karakashian, P.J. Drevinsky, C.E. Caefer. J. Appl. Phys., 65, 3272 (1989).
- [8] P.M. Mooney, L.J. Cheng, M. Süli, J.D. Gerson, J.W. Corbett. Phys. Rev. B, 15, 3836 (1977).
- [9] J. Coutinho, V.P. Markevich, A.R. Peaker, B. Hamilton, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, B.J. Svensson, M.J. Rayson, P.R. Briddon. Phys. Rev. B, 86, 174101 (2012).
- [10] L.F. Makarenko, F.P. Korshunov, S.B. Lastovskii, L.I. Murin, M. Moll. Sol. St. Phenomena, 156–158, 155 (2010).
- [11] A. Nylandsted Larsen, H.J. Pedersen, M.C. Petersen, V. Privitera, Y. Gurimskaya, A. Mesli. J. Appl. Phys., 114, 223 706 (2013).
- [12] A.A. Istratov, H. Hieslmair, C. Flink, E.R. Weber. Rev. Sci. Instrum., 69, 244 (1998).
- [13] Л.Ф. Макаренко, Ф.П. Коршунов, С.Б. Ластовский, Л.И. Мурин. Докл. НАН Беларуси, **51** (5), 52 (2007).
- [14] A. Hallen, N. Keskitalo, F. Masszi, V. Nágl. J. Appl. Phys., 79, 3906 (1996).
- [15] M. Moll. PhD thesis (Hamburg, University of Hamburg, 1999) ISSN 1435–8085.
- [16] B. Schmidt, V. Eremin, A. Ivanov, N. Strokan, E. Verbitskaya, Z. Li. J. Appl. Phys., 76, 4072 (1994).
- [17] P. Norton, T. Braggins, H. Levinstein. Phys. Rev. B, 8, 5632 (1973).
- [18] G. Davies. Mater. Sci. Forum, 38–41, 151 (1989).

Редактор Т.А. Полянская

# Formation and annealing of metastable configuration for interstitial carbon-interstitial oxygen complex in *n*- and *p*-silicon

L.F. Makarenko\*, F.P. Korshunov+, S.B. Lastovskii+, L.I. Murin+, M. Moll $^{\circ}$ , I. Pintilie  $^{\diamond}$ 

\* Belarusian State University,
220050 Minsk, Belarus
+ Scientific-Practical Materials Research Centre of Natiomal Academu of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus
° CH-1211 CERN,
Geneva, Switzerland
^ RO 077125 National Institute of Materials Physics, Magurele, Romania

**Abstract** It has been shown experimentally that contrary to the stable configuration of interstitial carbon-interstitial oxygen complex  $(C_iO_i)$  its metastable configuration  $(C_iO_i^*)$  can not be observed in silicon  $p^+ - n$  structures by the DLTS method. The rates of  $C_iO_i^* \rightarrow C_iO_i$  transformation are practically similar in n- and p-Si with carrier concentration less than  $10^{13}$  cm<sup>-3</sup>. The probabilities of the simultaneous formation of stable and metastable configurations by the attaching of mobile carbon to interstitial oxygen atom are close 50%. This fact is explained by an orientation dependence of the interaction potential between interstitial oxygen and carbon atoms.