

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

© Е.А. Толкачева<sup>1</sup>, В.П. Маркевич<sup>2</sup>, Л.И. Мури<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> 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<sup>-1</sup> 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 кислородсодержащих 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 кислородсодержащих центров в кремнии уже в течение ряда лет интенсивно исследуются.

Одной из наиболее успешно применяющихся методик исследования кислородсодержащих 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<sub>s</sub>–Si-связи в двух рядом расположенных вакансиях. Образование этого центра наблюдалось в области температур 300–350°C, когда имел место отжиг VO- и V<sub>2</sub>O-дефектов. При дальнейшем повышении температуры концентрация комплекса  $V_2O_2$  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  $1000\text{ см}^{-1}$ , а комплексу  $V_3O_2$  — две полосы, расположенные у  $904$  и  $968\text{ см}^{-1}$  (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  $200-400^\circ\text{C}$  имеет место формирование сложной колебательной структуры в области волновых чисел  $825-850\text{ см}^{-1}$ , т.е. вблизи основной полосы поглощения у  $836\text{ см}^{-1}$ , обусловленной А-центром. Новые полосы были названы сателлитами, наиболее явно выраженные из них и расположенные у  $829$ ,  $833$  и  $842\text{ см}^{-1}$  (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  $829\text{ см}^{-1}$ ), 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  $833\text{ см}^{-1}$  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  $844.2\text{ см}^{-1}$  (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 ( $[P] = (5-50) \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$ ), полученные методом Чохральского (Cz-Si). Концентрации межзельного кислорода и углерода замещения определялись по результатам измерений интенсивности хорошо известных полос поглощения при  $1107$  и  $605\text{ см}^{-1}$ , 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  $10\text{ МэВ}$  проводилось как при комнатной температуре, так и в области температур  $320-350^\circ\text{C}$  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  $75-400^\circ\text{C}$  с шагом  $25^\circ\text{C}$ . Кроме того, несколько образцов, облученных электронами при комнатной температуре, отжигалось в течение длительного времени (до 30 ч) при  $320^\circ\text{C}$ .

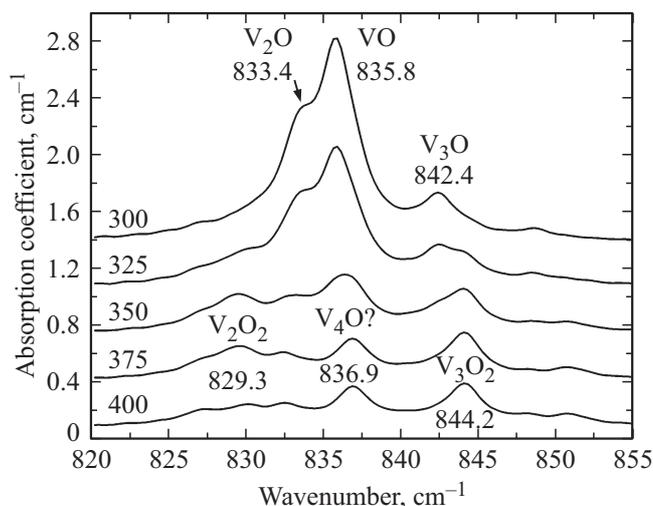
Спектры ИК-поглощения измерялись на фурье-спектрометре Bruker IFS 113v. Спектральное разрешение составляло  $0.5$  или  $1.0\text{ см}^{-1}$ , образцы измерялись при  $T = 10-20\text{ K}$  и при комнатной температуре. Полосы поглощения в спектрах были проанализированы, используя подгонки спектров компонентами-лоренцианами с учетом влияния изотопов кремния  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  [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  $300-400^\circ\text{C}$ . 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  $300-400^\circ\text{C}$  имеет место отжиг комплексов  $VO$  (полоса у  $835.8\text{ см}^{-1}$ ),  $V_2O$  (полоса у  $833.4\text{ см}^{-1}$ ) и  $V_3O$  (полоса у  $842.4\text{ см}^{-1}$ ) [10–13].

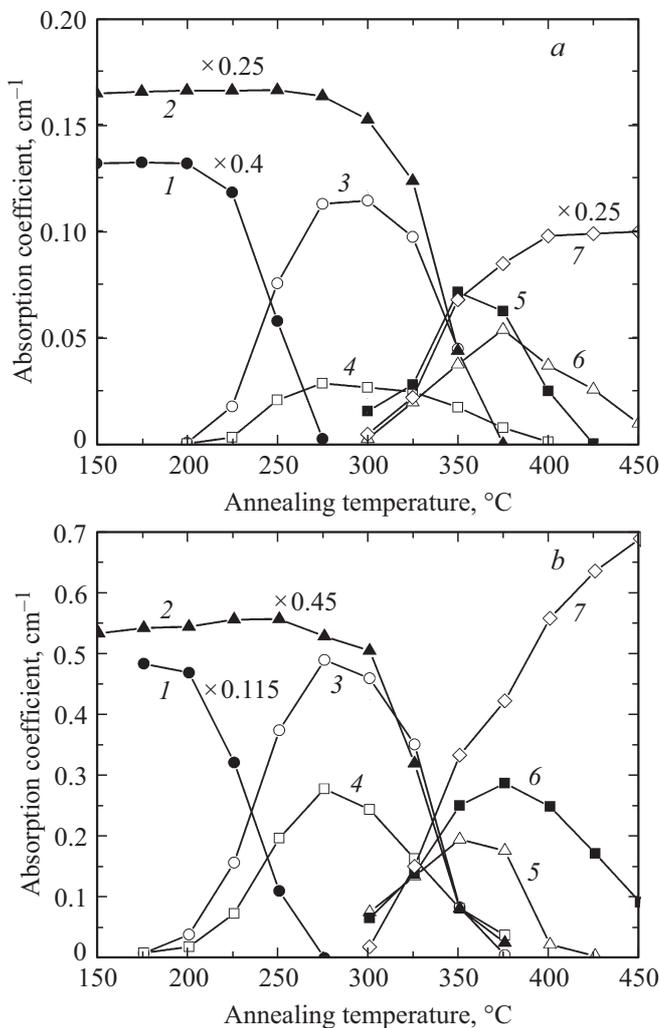
Наблюдается также формирование и последующий отжиг ряда новых, но уже менее интенсивных по-



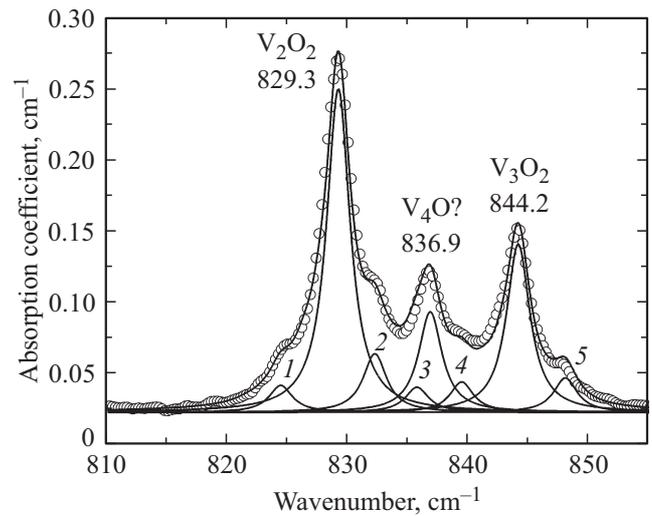
**Рис. 1.** Развитие спектров поглощения, измеренных при низкой температуре для образцов Cz-Si, облученных нейтронами ( $\Phi = 7.5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ ) при комнатной температуре, в процессе изохронного отжига в интервале температур  $300-400^\circ\text{C}$ .

лос, обусловленных, вероятнее всего, комплексами  $V_nO_m$  ( $n, m \geq 2$ ). Основные из этих полос расположены у  $829.3$ ,  $836.9$  и  $844.2 \text{ см}^{-1}$ . Амплитуда полосы у  $829.3 \text{ см}^{-1}$  достигает своего максимума после отжига при  $350^\circ\text{C}$  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  $829.3 \text{ см}^{-1}$ , 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-

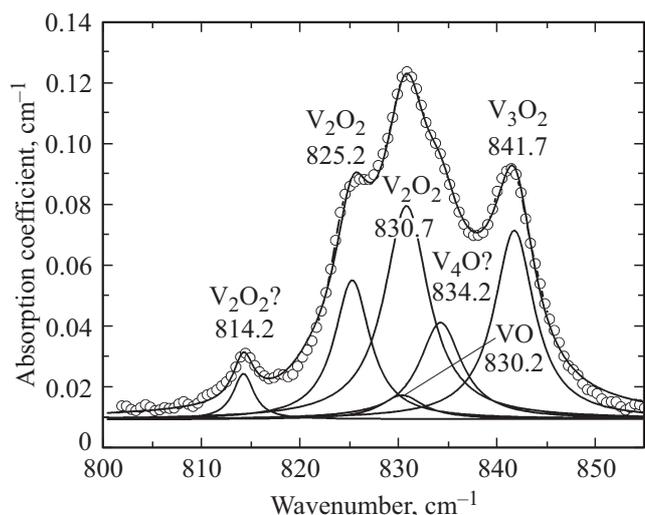


**Рис. 2.** Зависимости амплитуд полос поглощения от температуры изохронного отжига для образцов Cz-Si ( $[O_i] = 8.3 \cdot 10^{17}$ ,  $[C_s] = 7 \cdot 10^{16}$ ,  $[P] = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ): *a* — облученных быстрыми электронами ( $E = 10 \text{ МэВ}$ ,  $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), *b* — облученных нейтронами ( $\Phi = 7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). Положение полос поглощения в  $\text{см}^{-1}$  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 ( $VO_2$ ).

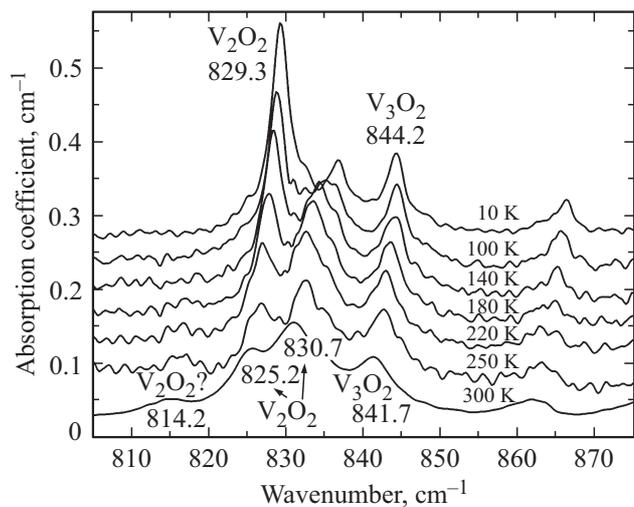


**Рис. 3.** Фрагмент низкотемпературного спектра поглощения для образца Cz-Si ( $[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$ ,  $[C_s] = 4 \cdot 10^{16}$ ,  $[P] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ), отожженного при  $320^\circ\text{C}$  в течение 30 ч после облучения быстрыми электронами ( $E = 2 \text{ МэВ}$ ,  $\Phi = 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) при комнатной температуре. Положение полос в  $\text{см}^{-1}$ : 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  $829.3 \text{ см}^{-1}$  (полоса комплекса  $V_2O_2$ ). Заметно выражены также полоса у  $844.2 \text{ см}^{-1}$ , которая, вероятнее всего, обусловлена комплексом  $V_3O_2$  (см. разд. 3.2), и полоса у  $836.9 \text{ см}^{-1}$ , 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  $835.8 \text{ см}^{-1}$  и полосы, расположенные у  $824.5$ ,  $832.3$ ,  $839.5$  и  $848.1 \text{ см}^{-1}$ . 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  $320^\circ\text{C}$  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  $320^\circ\text{C}$  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  $830.5 \text{ см}^{-1}$ . Заметно выражена также полоса у  $841.7 \text{ см}^{-1}$ . 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  $825.2 \text{ см}^{-1}$ . Очевидно, что такая существенная трансформация спектра поглоще-

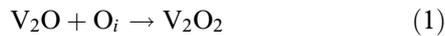
ния при изменении температуры измерения не может быть объяснена обычно наблюдаемым смещением колебательных полос кислородосодержащих вакансионных центров в область более низких частот на  $3\text{--}6 \text{ см}^{-1}$  при повышении температуры измерения от низкой до комнатной [9,11,28].

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  $320^\circ\text{C}$  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  $829.3 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 10 \text{ К}$  к  $825.2 \text{ см}^{-1}$  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  $830.7 \text{ см}^{-1}$  и именно эта полоса является доминирующей в спектре, измеренном при  $T = 300 \text{ К}$ . В эту же область волновых чисел, у  $830 \text{ см}^{-1}$ , попадает и полоса А-центра с максимумом у  $830.3 \text{ см}^{-1}$  [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  $814.2 \text{ см}^{-1}$ . 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  $830.7 \text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что идентификация авторами [24] полосы поглощения у  $824 \text{ см}^{-1}$  (измерения при комнатной температуре) как обусловленной комплексом  $V_2O_2$ , по-видимому, справедлива только для одной из конфигураций данного мультстабильного центра.

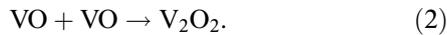
Рассмотрим возможный механизм формирования комплекса  $V_2O_2$  в процессе термического отжига кристаллов кремния, облученных при комнатной температуре. Как показано на рис. 2, формирование комплекса  $V_2O_2$  имеет место в той же области температур, в которой отжигаются А-центры и комплексы  $V_2O$ , 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  $829.3\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена колебаниями двух идентичных и слабо взаимодействующих атомов кислорода в составе комплекса  $V_2O_2$ , заметно ниже (см. рис. 2) интенсивности полосы у  $833.4\text{ см}^{-1}$ , 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  $V_2O_2$ .

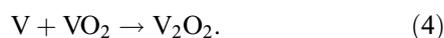
Очевидно, что комплекс  $V_2O_2$  может формироваться в результате взаимодействия двух подвижных А-центров, т.е. через реакцию



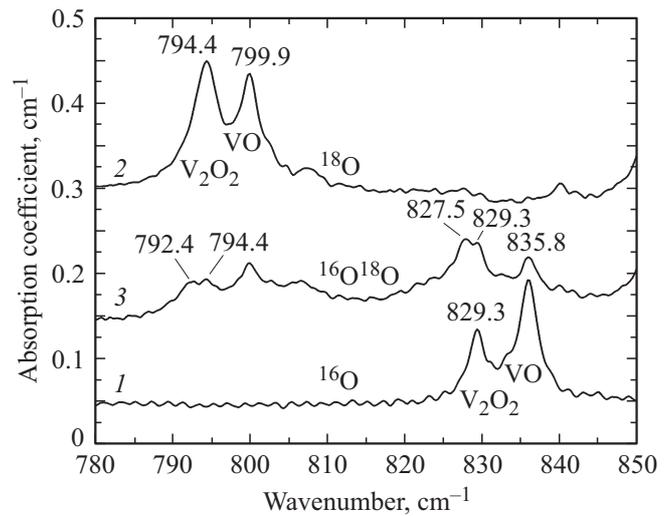
В то же время хорошо известно [6,29–31], что одним из основных механизмов отжига А-центров является их трансформация в комплексы  $VO_2$  в результате взаимодействия с межузельными атомами кислорода, т.е. посредством реакции



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  $10^{18}\text{ см}^{-3}$  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  $350^\circ\text{C}$ . 1, 2 и 3 — спектры кристаллов, легированных изотопами кислорода  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  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  $835.8\text{ см}^{-1}$ ) 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  $VO_2$ . 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 полосу у  $829.3\text{ см}^{-1}$  наиболее логично связывать с комплексом  $V_2O_2$ . Небольшое расщепление ( $\sim 2\text{ см}^{-1}$ ) полос у  $829.3\text{ см}^{-1}$  и  $794.4\text{ см}^{-1}$  (в случае Si( $^{18}\text{O}$ )), наблюдающееся в образцах со смешанным легированием изотопами кислорода  $^{16}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$  (рис. 6), подтверждает наличие двух слабо взаимодействующих атомов кислорода в составе центра, обуславливающего данные полосы.

### 3.2. Комплекс $V_3O_2$

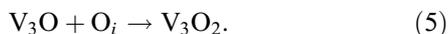
Исследования вакансионно-кислородных центров в кремнии методом ЭПР позволяют с достаточно высокой степенью точности определять только число вакансий, входящих в состав изучаемых комплексов [32]. Наличие атомов кислорода и их количество в составе комплексов находятся по кинетике образования данных центров, 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<sub>2</sub>O и V<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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<sub>3</sub>O. В то же время они не исключают, что этот спектр может быть обусловлен и комплексом V<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, находящимся в одной из возможных конфигураций. По-видимому, вторая идентификация является более правдоподобной, поскольку, как уже отмечалось во Введении, термическая стабильность центра, обуславливающего спектр Si–P4, значительно превышает термическую стабильность комплекса V<sub>3</sub>O.

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<sup>-1</sup>. Наиболее вероятно, что именно комплексы V<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ответственны как за спектр Si–P4, так и за полосу поглощения у 844.2 см<sup>-1</sup>. Такую идентификацию данной полосы подтверждают также следующие факты. Во-первых, отношение интенсивностей полос у 829.3 см<sup>-1</sup> (комплекс V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) и у 844.2 см<sup>-1</sup> различно в образцах, облученных быстрыми электронами (рис. 2, а) и нейтронами (рис. 2, б). Полоса у 844.2 см<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>. Во-вторых, формирование полосы у 844.2 см<sup>-1</sup> имеет место в процессе отжига комплексов V<sub>3</sub>O, относительная эффективность образования которых также выше в кристаллах, облученных быстрыми нейтронами [11,12].

При комнатной температуре полоса, обусловленная V<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, расположена у 841.7 см<sup>-1</sup> (см. рис. 4 и 5). Данное положение существенно отличается от положения полосы у 833 см<sup>-1</sup>, приписанной авторами [24] комплексу V<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. По-видимому, эта же полоса наблюдалась нами как в спектрах, измеренных при комнатной температуре (полоса у 834.2 см<sup>-1</sup>, см. рис. 4), так и в низкотемпературных спектрах (полоса у 836.9 см<sup>-1</sup>, см. рис. 1 и 3). Возможно, эта полоса обусловлена комплексом V<sub>4</sub>O, но эта идентификация требует проведения дополнительных исследований.

Что касается механизма образования комплексов V<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, то наиболее вероятным механизмом является взаимодействие подвижных комплексов V<sub>3</sub>O с межузельными атомами кислорода O<sub>i</sub>:



Об этом свидетельствует более высокая интенсивность полосы у 844.2 см<sup>-1</sup> по отношению к интенсивности полосы у 842.4 см<sup>-1</sup>. Учитывая, что за формирование

полосы у 844.2 см<sup>-1</sup> ответственны колебания двух атомов кислорода, можно сделать заключение, что в образцах, облученных быстрыми электронами (см. рис. 2, а), имеет место практически полная трансформация V<sub>3</sub>O в V<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

## 4. Заключение

Методом низкотемпературной ИК фурье-спектроскопии исследованы процессы образования и отжига вакансионно-кислородных комплексов V<sub>n</sub>O<sub>m</sub> 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<sup>-1</sup> как обусловленные локальными колебательными модами комплексов V<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и V<sub>3</sub>O<sub>2</sub> соответственно.

Одним из основных механизмов формирования V<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, вероятнее всего, является взаимодействие одиночных вакансий с комплексами VO<sub>2</sub>, а для V<sub>3</sub>O<sub>2</sub> — взаимодействие подвижных комплексов V<sub>3</sub>O с межузельными атомами кислорода O<sub>i</sub>.

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. Блещан, 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. Мури́н. Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук, **2**, 101 (2014).
- [13] Е.А. Толкачева, Л.И. Мури́н, 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. Мури́н. 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. Мури́н, 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. Tolkacheva<sup>1</sup>, V.P. Markevich<sup>2</sup>, L.I. Murin<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$  with local vibrational modes due to the  $V_2O_2$  and  $V_3O_2$  defects, respectively.