

Бистабильность и электрическая активность комплекса вакансия–два атома кислорода в кремнии

© Л.И. Мурин[¶], В.П. Маркевич, И.Ф. Медведева, L. Dobaczewski*

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

* Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 02-668 Warsaw, Poland

(Получена 14 марта 2006 г. Принята к печати 24 марта 2006 г.)

Методами инфракрасного поглощения, эффекта Холла и нестационарной емкостной спектроскопии исследованы комплексы вакансия–два атома кислорода (VO_2) в облученных кристаллах Si n -типа с различным уровнем легирования. Подтверждена обнаруженная ранее бистабильность VO_2 и приведены доказательства электрической активности дефекта в метастабильной конфигурации VO_2^* . Установлено, что в данной конфигурации дефект обладает акцепторным уровнем, расположенным у $E_C - 0.06$ эВ. Показано, что полосы поглощения у 967 и 1023 $см^{-1}$ обусловлены отрицательно заряженным состоянием VO_2^* , а полосы у 928 и 1004 $см^{-1}$ соответствуют нейтральному зарядовому состоянию дефекта.

PACS: 61.80.Fe, 61.82.Fk, 71.55.Cc, 78.30.Am

1. Введение

Хорошо известно [1–4], что кислород в кремнии является одной из наиболее эффективных ловушек вакансий. Комплекс вакансия–кислород (VO), называемый также А-центром, был первым радиационным дефектом, идентифицированным в облученных кристаллах Si [5,6]. К настоящему времени его свойства достаточно хорошо изучены. Дефект вносит в запрещенную зону акцепторный уровень у $E_C - 0.17$ эВ [1,7] и может наблюдаться в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и инфракрасного (ИК) поглощения как в нейтральном (спектр Si-S1 [8], полоса поглощения у 836 $см^{-1}$ [2,9]), так и в отрицательно заряженном (спектр Si-B1 [1], полоса поглощения у 885 $см^{-1}$ [9,10]) состоянии. Отжигается А-центр в области температур 300 – 400 °С. При этом одновременно могут иметь место два процесса, диссоциация комплекса и его миграция как целого на стоки [11]. В кристаллах с высоким содержанием кислорода такими стоками преимущественно являются межузельные атомы кислорода (O_i) и в результате взаимодействия VO с O_i формируется комплекс вакансия–два атома кислорода (VO_2). При диссоциации А-центра происходит преимущественно повторный (многократный) захват вакансий атомами O_i и (или) их взаимодействие с другими дефектами [12,13], в том числе с димерами кислорода (O_{2i}). В последнем случае также возможно формирование комплекса вакансия–два атома кислорода согласно реакции $V + O_{2i} \Rightarrow VO_2$.

В результате многочисленных исследований, проведенных к настоящему времени, установлено, что, действительно, комплекс вакансия–два атома кислорода является основным радиационным дефектом, образующимся при отжиге комплекса VO в кристаллах кремния, выращенных методом Чохральского (Cz-Si) и облученных быстрыми электронами [11,12,14–16]. Комп-

лекс VO_2 весьма эффективно образуется и в процессе так называемого горячего облучения [12,15]. Дефект стабилен до температур 450 – 500 °С. При дальнейшем повышении температуры, в результате взаимодействия VO_2 с O_i и O_{2i} происходит его трансформация в комплексы VO_3 и VO_4 [12,14,16,17], на основе которых затем формируются комплексы VO_5 и VO_6 [17,18]. Предполагается [17,18], что именно эти центры ответственны за ускоренную преципитацию кислорода в облученных кристаллах Cz-Si. С другой стороны, теоретические расчеты показывают [19,20], что комплекс VO_2 может играть важную роль в процессах формирования центров преципитации кислорода и в необлученных кристаллах Cz-Si. Согласно модели, развитой в работах [19,20], в кристаллах кремния с высоким содержанием кислорода практически все равновесные (тепловые) вакансии, вплоть до температур ~ 1000 – 1100 °С, должны присутствовать в виде комплексов VO и VO_2 , поскольку время жизни вакансий в составе таких комплексов существенно превышает их время жизни в свободном состоянии. Причем предполагается, что преобладающим центром должен быть комплекс VO_2 . В связи с этим значительно возрастает интерес к данным о структуре данного дефекта и его электронным свойствам.

Согласно структурной модели VO_2 , впервые предложенной авторами [14] еще в 1964 году и подтвержденной современными теоретическими расчетами [3,4], в данном комплексе два атома кислорода насыщают все четыре оборванные связи вакансии. При этом атомы кислорода занимают эквивалентные положения и каждый из них связан с двумя атомами кремния. Длительное время считалось, что данный дефект не проявляет электрической активности. Его присутствие в облученных кристаллах обнаруживалось по полосе ИК поглощения у 895 $см^{-1}$, обусловленной валентными колебаниями атомов кислорода [14].

[¶] E-mail: murin@ifftp.bas-net.by

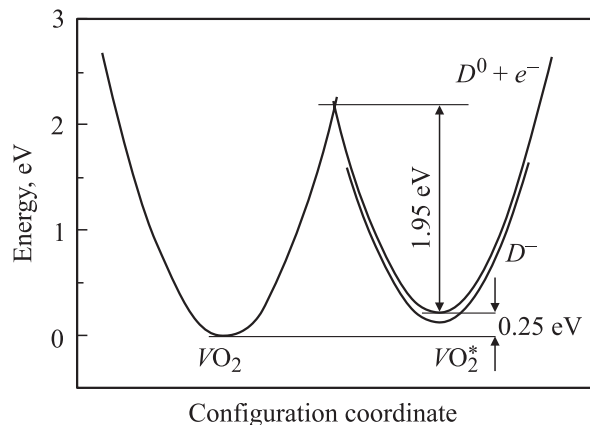


Рис. 1. Координатно-конфигурационная диаграмма комплекса вакансия–два атома кислорода в кремнии.

Только совсем недавно [21] было обнаружено, что в действительности комплекс VO_2 является бистабильным и существует другая, метастабильная, конфигурация этого центра — VO_2^* , в которой один атом кислорода находится в вакансии, а второй атом занимает межузельное положение на центре ближайшей Si–Si-связи. Полная энергия дефекта для такой конфигурации только на 0.25 эВ превышает энергию основного состояния комплекса VO_2 (рис. 1) и при высоких температурах заметная часть комплексов может находиться в состоянии VO_2^* . В частности, при повышении температуры от 250 до 480°C равновесное заполнение метастабильного состояния возрастает от ~ 5 до ~ 20% [21]. Наличие достаточно высокого барьера (~ 2 эВ) между состояниями VO_2^* и VO_2 позволяет при быстром охлаждении от высоких температур к комнатной заморозить неравновесное заполнение состояния VO_2^* и исследовать свойства дефекта в данной конфигурации. Было установлено [21], что метастабильному комплексу VO_2^* принадлежат колебательные полосы у 928.4 и 1003.7 cm^{-1} , и были найдены некоторые указания на его электрическую активность. В настоящей работе приведены результаты более детальных исследований комплекса VO_2 в кристаллах Si с различным уровнем легирования с использованием оптических (спектроскопия локальных колебательных мод) и электрических (эффект Холла, емкостная спектроскопия) измерений. Частично эти результаты докладывались на 11-й Международной конференции по геттерированию и дефектной инженерии в полупроводниках (GADEST-2005) [22].

2. Методика эксперимента

Исследовались кристаллы Cz-Si *n*-типа с удельным сопротивлением 1–60 Ом·см. Образцы для оптических измерений облучались при комнатной температуре быстрыми электронами ($E = 10$ МэВ, $F = 5 \cdot 10^{16} - 4 \cdot 10^{18} cm^{-2}$) и отжигались затем при

300–320°C в течение 20–30 ч. В результате такой обработки значительная часть А-центров трансформировалась в комплексы вакансия–два атома кислорода. Для увеличения заселенности состояния VO_2^* образцы подвергались кратковременному (3–5 мин) отжигу при 480°C, не приводившему к заметному изменению общей концентрации дефекта. Для обратного перевода дефектов из метастабильного состояния VO_2^* в основное образцы отжигались в течение длительного времени (до 50 ч) при 250°C. Согласно [21], характеристическое время установления равновесного распределения между двумя состояниями комплекса вакансия–два атома кислорода составляет ~ 8 ч и ~ 0.1 с при 250 и 480°C соответственно.

Спектры ИК поглощения измерялись на фурье-спектрометре Bruker IFS 113v. Спектральное разрешение составляло 0.5–1.0 cm^{-1} , образцы измерялись при комнатной температуре и при 20 К.

Для электрических измерений кристаллы *n*-Cz-Si облучались электронами с энергией 4 МэВ и γ -квантами ^{60}Co при комнатной температуре, затем последовательно проходили термообработку при 320 (30 ч), 480 (3–5 мин) и 250°C (до 50 ч). Барьеры Шоттки изготавливались термическим напылением Au. Ловушки электронов исследовались с помощью метода релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS). Измерения эффекта Холла проводились в интервале температур 77–400 К по стандартной методике и использовались для определения положения энергетического уровня дефекта.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Комплекс VO_2^* можно рассматривать как А-центр (комплекс VO), находящийся вблизи межузельного атома кислорода. Можно ожидать, что в этой конфигурации дефект аналогично А-центру будет проявлять электрическую активность. А-центр, как уже отмечалось выше, может наблюдаться в спектрах ИК поглощения в двух зарядовых состояниях: нейтральном и отрицательно заряженном. При низких температурах полоса для нейтрального состояния расположена у 836 cm^{-1} , для отрицательного зарядового состояния она смещается к 885 cm^{-1} [9,10]. Исследования образцов Si *n*-типа, облученных относительно небольшими дозами быстрых электронов, показали, что в таких кристаллах наблюдается и сдвиг колебательных полос, обусловленных комплексом VO_2^* .

На рис. 2 показаны низкотемпературные спектры поглощения для образца *n*-Cz-Si ($\rho \approx 1$ Ом·см), облученного электронами (спектр 1) и отожженного затем последовательно при 300, 480 и 250°C (спектры 2, 3 и 4 соответственно). После облучения основными дефектами являются А-центры, комплексы межузельный углерод–межузельный кислород (C_iO_i) и комплексы собственных

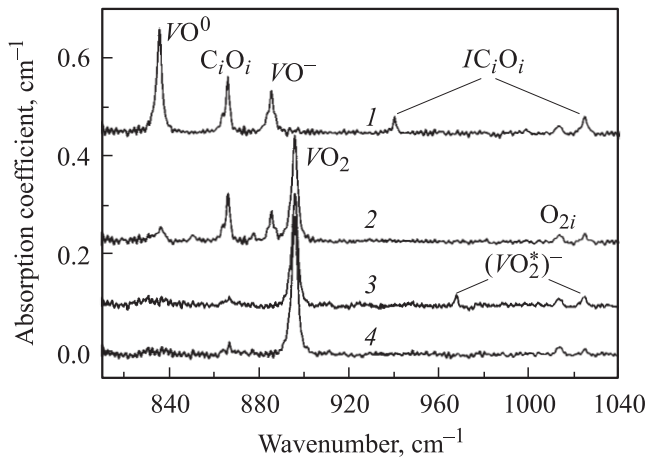


Рис. 2. Фрагменты спектров поглощения, измеренных при 20 К, для образца *n*-Cz-Si ($[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 1 \cdot 10^{16}$, $[P] = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). 1 — после облучения электронами ($E = 10 \text{ МэВ}$, $F = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) при комнатной температуре; 2 — после отжига при 300°C в течение 24 ч; 3 — после отжига при 480°C в течение 5 мин; 4 — после отжига при 250°C в течение 30 ч.

межузельных атомов с углеродом и кислородом (IC_iO_i). Одновременное присутствие полос у 836 и 885 см^{-1} (см. спектр 1) свидетельствует о том, что в данном материале А-центры при низкой температуре присутствуют как в нейтральном, так и в отрицательно заряженном состоянии. Отжиг при 300°C в течение 24 ч приводит к существенному уменьшению интенсивности полос VO и формированию полосы у 895 см^{-1} , обусловленной комплексом VO_2 . Следует отметить, что после данного отжига практически все А-центры находятся при низкой температуре в отрицательно заряженном состоянии (интенсивность полосы у 885 см^{-1} существенно превышает интенсивность полосы у 836 см^{-1} , см. спектр 2), что свидетельствует об относительно невысокой концентрации глубоких компенсирующих центров. После кратковременного отжига при 480°C (спектр 3) полностью исчезают полосы А-центра, происходит дальнейший рост полосы у 895 см^{-1} и наблюдается появление полос у 967 и 1023 см^{-1} . Последующий отжиг при 250°C в течение 30 ч приводит к заметному снижению интенсивности этих полос и росту полосы при 895 см^{-1} (спектр 4). Такое поведение является характерным для полос поглощения бистабильного комплекса VO_2 [21].

Более наглядно указанные выше трансформации полос проявляются на дифференциальных (разностных) спектрах поглощения. На рис. 3 показаны фрагменты таких спектров поглощения, полученных путем вычитания спектров, измеренных после кратковременного отжига *n*-Cz-Si при 480°C , из спектров, измеренных после длительного отжига при 250°C . Эти спектры отражают изменение равновесного распределения комплексов вакансия-два атома кислорода по состояниям VO_2^* и VO_2 при изменении температуры от 480 до 250°C .

Наряду с образцом, спектры которого показаны на рис. 2, исследовался также сильно компенсированный материал (облучение дозой $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$), проводимость которого после всех отжигов оставалась близкой к собственной, т.е. уровень Ферми был локализован вблизи середины запрещенной зоны. Спектры измерялись как при 20 К, так и при комнатной температуре. Из представленных низкотемпературных спектров отчетливо видно (см. рис. 3, спектры 1, 2), что в образце Si *n*-типа, в отличие от сильно облученного кристалла, колебательные полосы VO_2^* у 928.4 и 1003.7 см^{-1} отсутствуют. В то же время в нем наблюдаются новые полосы, расположенные у 966.8 и 1023.3 см^{-1} . По аналогии с полосами А-центра можно предполагать, что эти новые полосы связаны с отрицательно заряженным состоянием комплекса VO_2^* .

В спектрах, измеренных при комнатной температуре (спектры 3 и 4), положение полос комплекса VO_2^* для образцов Si *n*-типа совпадает с таковым для образцов, сильно компенсированных облучением. Очевидно, при комнатной температуре в обоих материалах все дефекты в конфигурации VO_2^* находятся в нейтральном зарядовом состоянии. Этот факт подразумевает, что акцепторный уровень комплекса VO_2^* расположен выше уровня Ферми в исследуемом *n*-Cz-Si при комнатной температуре ($\sim E_C - 0.2 \text{ эВ}$) и является относительно мелким по отношению к дну зоны проводимости.

Исследования электрических свойств облученных кристаллов *n*-Cz-Si с различным уровнем легирования, прошедших аналогичные термообработки (320°C 30 ч + 480°C 5 мин + 250°C 50 ч), показали, что комплекс VO_2^* действительно является электрически

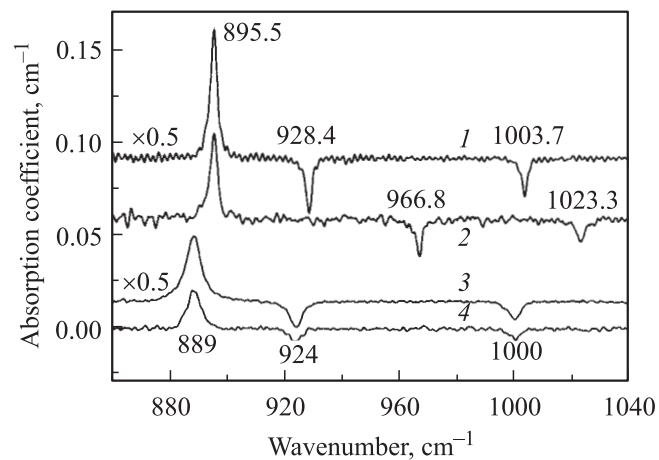


Рис. 3. Фрагменты разностных спектров поглощения, полученных путем вычитания спектров, измеренных после отжига образцов Cz-Si при 480°C в течение 5 мин из спектров, измеренных после отжига при 250°C в течение 30 ч. Образцы облучены электронами с энергией 10 МэВ (1, 3 — $F = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, $[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 5 \cdot 10^{16}$, $[P] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 2, 4 — $F = 9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $[O_i] = 1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 1 \cdot 10^{16}$, $[P] = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). 1, 2 — измерения при 20 К; 3, 4 — измерения при 300 К.

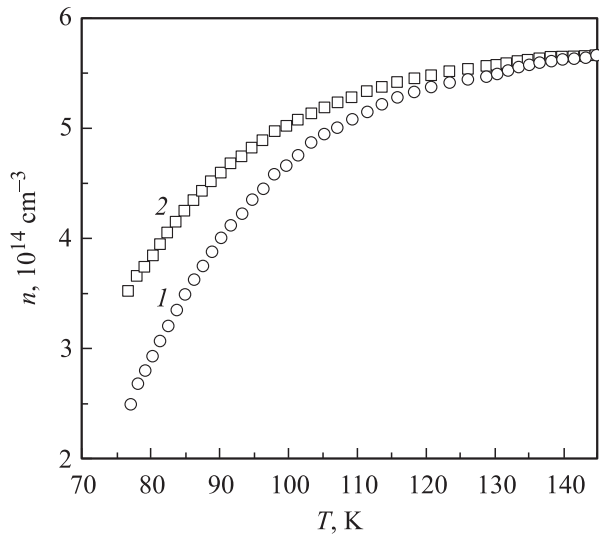


Рис. 4. Температурные зависимости концентрации носителей тока в *n*-Cz-Si ($[O_i] = 1.1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 5 \cdot 10^{15}$, $[P] = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученном электронами с энергией 4 МэВ ($F = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), прошедшем термообработку: кривая 1 — 320°C (30 ч) + 480°C (5 мин), кривая 2 — 320°C (30 ч) + 480°C (5 мин) + 250°C (50 ч).

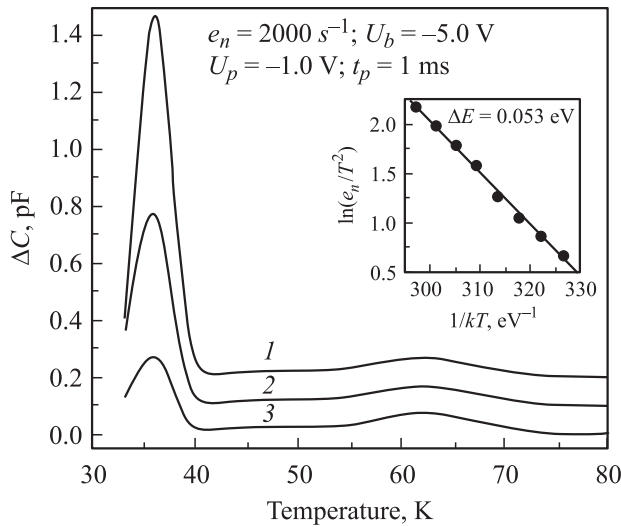


Рис. 5. Фрагменты DLTS-спектров образца *n*-Cz-Si ($[O_i] = 1.1 \cdot 10^{18}$, $[C_s] = 5 \cdot 10^{15}$, $[P] = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученного электронами с энергией 4 МэВ ($F = 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) и отожженного при 320°C в течение 30 ч. 1 — после последующего отжига при 480°C в течение 5 мин, 2 и 3 после дальнейших отжигов при 250°C в течение 6 и 50 ч соответственно.

активным дефектом с мелким акцепторным уровнем в верхней половине запрещенной зоны. На рис. 4 показаны температурные зависимости концентрации свободных электронов (ТЗКН), полученные из измерений эффекта Холла, для одного из образцов после отжигов при 480 и 250°C. Видно, что в области низких температур эти зависимости заметно отличаются вследствие уменьше-

ния концентрации дефекта с мелким (по отношению к дну зоны проводимости) акцепторным уровнем после термообработки при 250°C. Анализ ТЗКН, полученных для кристаллов с различным уровнем легирования, на основе двухуровневой модели (с учетом ионизации основной легирующей примеси — фосфора) показал, что акцепторный уровень дефекта, поведение которого соответствует таковому для VO_2^* , расположен у $E_C - 0.06 \pm 0.01$ эВ.

На рис. 5 представлены спектры DLTS, полученные в температурном интервале 30–80 К, для облученных образцов *n*-Cz-Si после их отжига при 480 и 250°C. В спектрах доминирует пик с максимумом при $T = 36$ К (E_{36}). Максимальное значение амплитуды пика E_{36} имеет место после кратковременной выдержки образцов при $T = 480^\circ\text{C}$. Последующие отжиги при температуре 250°C приводят к существенному уменьшению амплитуды пика E_{36} . Скорость этого процесса соответствует скорости трансформации комплекса вакансия–два атома кислорода из метастабильного состояния (VO_2^*) в основное (VO_2) при температуре 250°C [21]. Этот факт позволяет практически однозначно идентифицировать ловушку E_{36} как комплекс VO_2^* . Из активационных зависимостей (см. вставку на рис. 5) найдено, что энергия активации эмиссии электронов для этой ловушки составляет величину $\Delta E = 0.053$ эВ. Нельзя исключить однако, что эта величина может оказаться несколько заниженной вследствие эффекта электрического поля. В легированных кристаллах Si этот эффект, как известно [23], приводит к заметному снижению энергии активации эмиссии электронов для А-центра.

4. Заключение

Результаты проведенных исследований комплексов вакансия–два атома кислорода в кристаллах *n*-кремния с различным уровнем легирования и (или) с различной степенью компенсации однозначно свидетельствуют об электрической активности дефекта, находящегося („замороженного“) в метастабильной конфигурации VO_2^* . В сильно компенсированных кристаллах, когда уровень Ферми локализован у середины запрещенной зоны, дефекту VO_2^* при низкой температуре соответствуют полосы поглощения у 928 и 1004 см^{-1} . При комнатной температуре эти полосы смещаются в область меньших энергий к 924 и 1000 см^{-1} соответственно. Такой температурный сдвиг положения полос является типичным для комплексов VO_m ($m \geq 1$) в кремнии [16,17]. Эти же полосы у 924 и 1000 см^{-1} наблюдаются и для слабо компенсированных кристаллов Cz-Si *n*-типа в спектрах, измеренных при комнатной температуре. В то же время в спектрах, измеренных при низкой температуре, когда уровень Ферми находился вблизи зоны проводимости, дефекту VO_2^* соответствовали полосы поглощения у 967 и 1023 см^{-1} . По аналогии с А-центром, полоса поглощения которого смещается в область более высоких

энергий при изменении зарядового состояния от нейтрального к отрицательно заряженному, полосы у 967 и 1023 см⁻¹ были приписаны комплексу VO₂* в отрицательно заряженном состоянии.

Присутствие бистабильного комплекса вакансия—два атома кислорода в кристаллах Si проявляется и в электрических измерениях. Данные, полученные методом эффекта Холла и DLTS, позволили достаточно надежно определить положение акцепторного уровня VO₂* как $E_C - (0.06 \pm 0.01)$ эВ.

Авторы выражают благодарность Леннарту Линдстрему за помощь в проведении оптических измерений и полезные обсуждения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф04МС-029).

Список литературы

- [1] *Oxygen in Silicon*, ed. by F. Shimura [Semiconductors and Semimetals (Academic, London, 1994) v. 42].
- [2] R.C. Newman. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, R335 (2000).
- [3] M. Pesola, J. Von Boehm, T. Mattila, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. B*, **60**, 11 449 (1999).
- [4] J. Coutinho, R. Jones, P.R. Briddon, S. Oberg. *Phys. Rev. B*, **62**, 10 824 (2000).
- [5] G.D. Watkins, J.W. Corbett. *Phys. Rev.*, **121**, 1001 (1961).
- [6] J.W. Corbett, G.D. Watkins, R.M. Chrenko, R.S. McDonald. *Phys. Rev.*, **121**, 1015 (1961).
- [7] V.P. Markevich, A.R. Peaker, L.I. Murin, N.V. Abrosimov. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2652 (2003).
- [8] K.L. Brower. *Phys. Rev. B*, **4**, 1968 (1971).
- [9] L.I. Murin, V.P. Markevich, T. Hallberg, J.L. Lindström. *Sol. St. Phenomena*, **69–70**, 309 (1999).
- [10] A.R. Bean, R.C. Newman. *Sol. St. Commun.*, **9**, 271 (1971).
- [11] B.G. Svensson, J.L. Lindström. *Phys. Rev.*, **34**, 8709 (1986).
- [12] 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).
- [13] L.I. Murin, V.P. Markevich, J.L. Lindström, M. Kleverman, J. Hermansson, T. Hallberg, B.G. Svensson. *Sol. St. Phenomena*, **82–84**, 57 (2002).
- [14] J.W. Corbett, G.D. Watkins, R.S. McDonald. *Phys. Rev.*, **135**, 1381 (1964).
- [15] J.L. Lindström, L.I. Murin, V.P. Markevich, T. Hallberg, B.G. Svensson. *Physica B: Condens. Matter.*, **273–274**, 291 (1999).
- [16] J.L. Lindström, B.G. Svensson. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **59**, 45 (1986).
- [17] L.I. Murin, J.L. Lindström, B.G. Svensson, V.P. Markevich, C.A. Londos. *Sol. St. Phenomena*, **108–109**, 267 (2005).
- [18] L.I. Murin, J.L. Lindström, V.P. Markevich, A. Misiuk, C.A. Londos. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**, S2237 (2005).
- [19] V.V. Voronkov, R. Falster. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, G167 (2002).
- [20] V.V. Voronkov, R. Falster. *J. Appl. Phys.*, **91**, 5802 (2002).
- [21] J.L. Lindström, L.I. Murin, B.G. Svensson, V.P. Markevich, T. Hallberg. *Physica B: Condens. Matter.*, **340–342**, 509 (2003).
- [22] L.I. Murin, J.L. Lindström, V.P. Markevich, I.F. Medvedeva, V.J.B. Torres, J. Coutinho, R. Jones, P.R. Briddon. *Sol. St. Phenomena*, **108–109**, 223 (2005).
- [23] B.A. Komarov, V.I. Sopryakov. *Phys. Status Solidi A*, **66**, 783 (1981).

Редактор Л.В. Беляков

Bistability and electrical activity of the vacancy–dioxygen defect in silicon

L.I. Murin, V.P. Markevich, I.F. Medvedeva, L. Dobaczewski*

Joint Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus

* Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, 02-668 Warsaw, Poland

Abstract The vacancy–dioxygen complex (VO₂) in irradiated *n*-type Si crystals with different doping level has been investigated by means of infrared absorption, Hall effect and transient capacitance spectroscopy. The previously discovered bistability of VO₂ is confirmed and a strong evidence for the electrical activity of a metastable VO₂* configuration is presented. It is found that an acceptor level at about $E_C - 0.06$ eV is associated with this configuration. The absorption bands at 967 and 1023 cm⁻¹ are shown to arise from a negative charge state of VO₂* while the bands at 928 and 1004 cm⁻¹ relate to a neutral state of the defect.