

На правах рукописи

УДК 546.28: 543.422.3-74



*Тяскоф -*

КОТЕРЕВА Татьяна Владимировна

СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМА ПРИСУТСТВИЯ ПРИМЕСЕЙ  
КИСЛОРОДА И УГЛЕРОДА В ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОМ И  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ.

02.00.01. – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

30 ЯНВ 2009

Нижний Новгород – 2008

Работа выполнена в Институте химии высокочистых веществ РАН

**Научный руководитель:**

доктор химических наук

Гусев Анатолий Владимирович

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор

Маренкин Сергей Федорович

доктор химических наук, профессор

Черноруков Николай Георгиевич

**Ведущая организация:**

Научно-исследовательский  
физико-технический институт  
Нижегородского Государственного  
университета им. Н.И. Лобачевского

Защита состоится "30" сентября 2009г. в 10 час.

На заседании диссертационного совета Д 002.104.01 при Институте химии  
высокочистых веществ РАН по адресу:

Г. Нижний Новгород, ГСП 75, ул. Тропинина,49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии  
высокочистых веществ РАН.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2008г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор технических наук



Кириллов Ю. П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Высокоочищенный кремний широко применяется в различных областях электронной промышленности и одновременно является объектом новейших технологических разработок и фундаментальных исследований [1]. Газообразующие примеси, такие как кислород и углерод, существенно влияют на его свойства, поэтому контроль их содержания в кремнии всегда остается актуальным. Информация о форме их нахождения и концентрации очень важна как для организации контролируемого роста кристаллов кремния, так и с точки зрения применения кремния для изготовления полупроводниковых структур [2,3]. Кроме того, даже в высокоочищенных кристаллах кремния присутствующие на уровне  $3 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$  примеси кислорода и углерода вызывают определенное искажение кристаллической решетки, что может быть существенным при прецизионных измерениях ее параметров [4].

Наиболее часто используемым методом исследования состояния и определения содержания примесей кислорода и углерода в кремнии является метод ИК-спектроскопии. Его преимуществом является то, что он бесконтактный, неразрушающий и работает в достаточно широком диапазоне концентраций. Разработаны стандарты ИК-спектроскопического определения примесей кислорода и углерода в монокристаллическом кремнии природного изотопного состава [5-7].

В последние годы возник большой интерес к изотопно-чистым модификациям кремния [8,9]. При создании технологии получения таких материалов необходимо контролировать содержание и формы нахождения примесей кислорода и углерода на различных стадиях процесса. Применении стандартных ИК-спектроскопических методик определения этих примесей в изотопно-обогащенном кремнии затруднено. Это связано с тем, что при переходе к изотопно-чистым модификациям кремния происходят изменения фоновонного спектра и спектральных характеристик полос поглощения кислорода и углерода. Поэтому для применения метода ИК-спектроскопии к исследованию изотопно-обогащенного кремния требуются дополнительные исследования спектров поглощения примесей кислорода и углерода и собственных колебаний решетки.

В основном метод абсорбционной ИК-спектроскопии используется при анализе монокристаллических образцов. Это связано с тем, что достаточно хорошо изучены условия получения монокристаллов, при которых примеси С и О находятся в положении замещения и внедрения соответственно, и известны условия термообработки, приводящие эти примеси в оптически активное состояние. Данные по применению метода ИК-спектроскопии при анализе поликристаллического кремния немногочисленны, существует ряд проблем, связанных с многообразием форм нахождения С и О в поликристаллическом кремнии, полученном по различным технологиям. В тоже время контроль за поведением примесей О и С в поликристаллическом изотопно-обогащенном кремнии и в кремнии природного изотопного состава, также крайне важен.

Из вышеизложенного следует, что развитие метода ИК спектроскопии для исследования примесей кислорода и углерода в изотопно обогащенном и поликристаллическом кремнии является актуальной задачей.

Целью работы было исследование форм нахождения примесей кислорода и углерода, развитие ИК- спектроскопических методик их количественного определения в образцах высокочистого поли- и монокристаллического кремния природного изотопного состава и обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ .

Для этого было необходимо решить следующие задачи:

- определить спектральные характеристики фоновного спектра и линий поглощения С и О в спектрах всех изотопных разновидностей кремния в сравнении с кремнием природного изотопного состава;
- изучить формы нахождения и возможности количественного определения кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии методом ИКС;
- разработать методики ИК спектроскопического определения углерода и кислорода в кремнии различных изотопных разновидностей с пределами обнаружения на уровне  $n \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ;
- определить условия применения и значения градуировочных коэффициентов для определения примеси О и С в кремнии  $^{28}\text{Si}$  и  $\text{Si}$  природного изотопного состава.

#### Научная новизна.

Для решения поставленной задачи были измерены характеристики линий примесей О и С в спектрах ИК- поглощения в образцах кристаллического кремния, обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$  (обогащение 99,994%),  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  (обогащением 99,86 и 99,74% соответственно), определены частотные сдвиги этих линий по отношению к кремнию природного состава.

- Определены условия регистрации примесей О<sub>i</sub> и С<sub>s</sub> в спектрах ИК-поглощения в образцах кремния, обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  и на их основе разработаны методики определения этих примесей при комнатной температуре с пределом обнаружения до  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и при  $T=16\text{K}$  до  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

- Исследованы формы нахождения примесей О и С в кремнии различного происхождения и выявлены условия применимости метода ИК-спектроскопии при определении содержания этих примесей в поликристаллических образцах.

- Разработана методика определения С<sub>s</sub> и О<sub>i</sub> в образцах поликристаллического кремния, полученного осаждением и охлаждением расплава, с пределами обнаружения примеси углерода  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , кислорода  $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

#### Практическая ценность

Разработанные методики использованы при разработке новой технологии получения высокочистых высокообогащенных изотопов кремния  $^{28}\text{Si}$  (99,993%) для создания физически обоснованного эталона массы и уточнения числа Авогадро, при получении монокристаллов  $^{29}\text{Si}$  (99,86%) и  $^{30}\text{Si}$  (99,74%). Применение разработанной методики контроля примесей С и О в изотопно

обогащенном кремнии способствовало получению образцов высокочистого кремния  $^{28}\text{Si}$  с содержанием этих примесей на уровне  $\leq 1.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Диссертационные исследования проводили в рамках программы фундаментальных исследований ПРАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» (проект: «Получение монокристаллов высокочистого моноизотопного кремния и исследование его оптических и теплофизических свойств») и программы ОХНМ РАН «Создание эффективных методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» (проект: «Разработка методов анализа твердых высокочистых простых веществ и материалов сложного состава в интервале концентраций  $10^{-8} - 100\%$ »), а так же в соответствии с проектами Международного научно-технического Центра №1354 «Разработка методов получения и изучение свойств изотопно-чистых полупроводниковых материалов для использования в современных технологиях» и №2630 «Оптимизация опытной технологии получения высокообогащенных изотопов кремния для выращивания кристаллов полупроводникового качества», а также в рамках международного проекта «Авогадро».

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Результаты определения спектроскопических параметров фононного спектра, линий поглощения кислорода и углерода в изотопно обогащенном кремнии.

2. Методика определения содержания примесей О и С в изотопно обогащенном кремнии.

3. Методика определения содержания примесей углерода и кислорода и изучение форм их нахождения в образцах поликристаллического кремния, полученного различными методами.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на II Международном совещании «Моноизотопный Si –2003» (Нижний Новгород, 2003 г.), III Всероссийской конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на его основе (Москва, 2003 г.), XII и XIII конференциях «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Нижний Новгород, 2004 г., 2007г.), IV Научной школе для молодых ученых «Высококачественные моноизотопные вещества» (Нижний Новгород, 2006 г.), Городском семинаре по химии высокочистых веществ (2006 г., 2008 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и тезисы 8 докладов, список которых приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы (129 наименований) и содержит 36 рисунков и 30 таблиц. Общий объем работы составляет 121 страницу. Первая глава представляет собой литературный обзор о свойствах и формах нахождения примесей кислорода и углерода и методах их определения в кремнии. Вторая глава посвящена описанию спектральной и криогенной аппаратуры, экспериментальных

методик спектральных и аналитических измерений. В третьей главе приводятся результаты исследования ИК-спектров собственного поглощения кристаллической решетки, а также примесей кислорода и углерода и методики их количественного определения в кремнии, обогащенном изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Четвертая глава посвящена определению примесей О и С и изучению влияния высокотемпературной термической обработки на формы нахождения этих примесей в поликристаллическом кремнии.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава**, являющаяся литературным обзором, состоит из двух смысловых частей. Первая часть обзора посвящена описанию свойств и обзору работ по изучению форм присутствия примесей кислорода и углерода в монокристаллическом кремнии природного изотопного состава. На основании ИК- спектроскопических и рентгеновских измерений показано, что основными формами нахождения этих примесей в кремнии являются междоузельный кислород и углерод в положении замещения. Атом кислорода, образующий с двумя атомами кремния связь Si-O-Si и углерод, находящийся в узле кристаллической решетки кремния в составе пятиатомной молекулы с  $T_d$  симметрией являются оптически активными в ИК диапазоне. Другие формы нахождения данных примесей, такие как преципитаты кислорода и микровключения кубической модификации  $\beta\text{-SiC}$ , чаще всего встречаются в кремнии подвергнутому каким-либо видам обработки (облучение, высокотемпературный отжиг), или когда содержание этих примесей высоко ( $n \geq 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) [10].

Во второй части описаны основные методы определения содержания примесей кислорода и углерода в кремнии. Приведены данные, позволяющие провести сравнительный анализ методов и пределы обнаружения. Показано, что наибольшей чувствительностью обладают методы ИК- спектроскопии, активационного анализа, лазерной масс- спектрометрии на tandemном масс-рефлектроне (ТЛИМР), ИК- спектроскопия (ИКС) обладает рядом преимуществ. Она выгодно отличается от других более высокой производительностью и простотой, не разрушает материал и характеризуется низкой погрешностью результатов измерений [11]. Поэтому в настоящее время метод ИКС является наиболее применяемым и перспективным для исследования примесей кислорода и углерода в кремнии.

Отмечены основные трудности, препятствующие применению известных ИК –спектроскопических методик количественного определения примесей кислорода и углерода в монокристаллическом кремнии природного изотопного состава, изложенных в стандартах, для анализа кремния обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Обоснована необходимость исследования спектральных характеристик примесных линий кислорода и углерода, а также форм нахождения этих примесей в образцах изотопно обогащенного кремния с целью разработки методик их определения методом ИКС. В литературе описания таких методик для кремния, обогащенного

изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , отсутствуют. Кроме этого, для количественного определения этих примесей методом ИКС требовалось уточнить или определить градуировочные коэффициенты для линий кислорода и углерода и провести экспериментальную проверку правильности аналитических измерений.

Сделан вывод об актуальности разработки методик определения содержания примесей С и О в поликристаллическом кремнии методом ИК-спектроскопии из-за малочисленности литературных данных и отсутствия сведений об исследовании форм их нахождения в поликристаллическом кремнии в зависимости от метода его получения.

**Во второй главе** обсуждаются реализованные ИК-спектроскопические методики определения примесей кислорода и углерода в монокристаллическом кремнии природного изотопного состава. Особое внимание уделено проверке правильности используемых методик и выбору образцов сравнения. Рассмотрены вопросы корректной регистрации спектров при низких температурах. Во второй главе приведено также описание характеристик используемых в работе образцов и способов их получения, в частности технологии получения образцов кремния, обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ .

Используемая для получения спектров ИК-пропускания кремния аппаратура ИК-Фурье-спектрометры IFS-113v "Bruker" и IRPrestige-21 "Shimadzu" обеспечивала регистрацию спектров в широком спектральном диапазоне  $400\text{--}7400\text{ см}^{-1}$ , с разрешением  $0,1\text{--}1\text{ см}^{-1}$ , позволяющим определять параметры примесных линий.

Для исследований при низких температурах использовался криостат-рефрижератор RGD-210. Для повышения точности определения температуры образца была построена градуировочная зависимость температуры столика в месте, где закреплен образец, от показаний штатных датчиков температуры криостата RGD-20. Минимально достижимая температура образца составила 15К. Данные о градуировочных коэффициентах примеси кислорода при таких температурах достаточно противоречивы [12,13]. В связи с этим был определен калибровочный коэффициент при  $T=16\text{К}$  для примеси кислорода на основе измерений ИК спектров нескольких образцов монокристаллического кремния природного изотопного состава с содержанием кислорода  $2\cdot 10^{15}\text{--}1\cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ . В них было измерено отношение интенсивностей линий кислорода при  $1107\text{ см}^{-1}$  ( $T=300\text{К}$ ) и  $1136\text{ см}^{-1}$  ( $T=16\text{К}$ ) для спектрального разрешения  $0,5\text{ см}^{-1}$ . В среднем оно составило  $25,55\pm 0,42$ . Калибровочный коэффициент, оказался равным  $(1,23\pm 0,05)\cdot 10^{16}\text{ ат/см}^2$ .

Проверка правильности методик определения кислорода и углерода в кремнии природного изотопного состава была проверена в рамках межлабораторного эксперимента с участием ИХВВ РАН (Нижний Новгород) и Физико-технического института (РТВ) (Брауншвейг, Германия).

Полученные ИК- спектроскопические данные в пределах 3% согласуются между собой и в пределах 10% с данными активационного анализа.

Также для проверки правильности был проанализирован комплект стандартных образцов высокочистого природного кремния изготовленных и охарактеризованных в IRMM (Институт стандартных материалов и измерений, Бельгия), в паспорте которых присутствовали данные по содержанию примеси кислорода. Результаты определения примеси кислорода в стандартных образцах приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты определения концентрации кислорода в стандартных образцах.

образец	$[O_i], \text{cm}^{-3}$ (ICHPS)	$[O_i], \text{cm}^{-3}$ (IRMM)
CRM 368-175	$(6.5 \pm 1.4) \times 10^{15}$	$(6.1 \pm 1.7) \times 10^{15}$
CRM 368-9	$(6.5 \pm 1.4) \times 10^{15}$	$(6.1 \pm 1.7) \times 10^{15}$
CRM 369 70-518	$(7.0 \pm 0.12) \times 10^{17}$	$(6.9 \pm 0.12) \times 10^{17}$
CRM 80-156	$(1.09 \pm 0.14) \times 10^{18}$	$(9.53 \pm 0.13) \times 10^{18}$
CRM 90-577	$(1.32 \pm 0.2) \times 10^{18}$	$(1.16 \pm 0.17) \times 10^{18}$

Расхождение результатов составляет 1-6%, что не превышает величины погрешности эксперимента для метода ИК- спектроскопии.

В качестве образца сравнения при использовании относительной ИК- спектроскопической методики определения примесей О и С был выбран образец монокристаллического кремния природного изотопного состава с содержанием примеси кислорода  $(3,0 \pm 0.1) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , и углерода  $(1.8 \pm 0.9) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , проанализированный методами ИКС и активационного анализа.

Используемая нами аппаратура и реализованные методики измерений позволяли определять содержание кислорода и углерода в кремнии природного изотопного состава с пределом обнаружения примеси кислорода  $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , и углерода  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Предел обнаружения определялся из измерений уровня фона вблизи аналитической линии по 3 $\sigma$ -критерию с доверительной вероятностью 0,95. Погрешность единичного определения содержания примесей кислорода и углерода не превышала 8%.

**В третьей главе** приводятся результаты по изучению ИК спектров поглощения высокочистого монокристаллического кремния природного изотопного состава ( $^{nat}\text{Si}$ ), и кремния обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , и  $^{30}\text{Si}$  при  $T=300\text{K}$  и  $T=16\text{K}$ . Уделяется особое внимание изучению влияния изотопного обогащения на спектр собственного и примесного поглощения кремния.

*Фоновые спектры кремния различного изотопного состава.*

При переходе к изотопно обогащенным образцам с изменением усредненной массы атомов должны измениться частоты собственных

колебаний решетки кремния и положения примесных полос кислорода и углерода. Поэтому были проведены исследования фоновых полос поглощения спектров с целью определения частотного положения максимумов и интенсивности фононов различной природы, лежащих в области поглощения указанных примесей.

Для исследований использовались образцы кремния обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Изотопный состав образцов кремния, использован Таблица 2. Изотопный состав изученных образцов.

образец	$^{28}\text{Si}$ , %	$^{29}\text{Si}$ , %	$^{30}\text{Si}$ , %	$\Sigma M_i$ , масс. ед.
$^{28}\text{Si}$	99,9888	0,0093	0,001	28,00025
$^{29}\text{Si}$	99,225	0,563	0,212	28,9965
$^{30}\text{Si}$	98,68	0,70	0,62	29,9798

ных нами для изучения фонового спектра, определялся методом масс-спектрометрии. Данные приведены в таблице 2.

Измеренные нами частоты фононов различной природы для изотопных разновидностей кремния, определенные из ИК- спектров в области 1300-500  $\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре, приведены в таб. 3. Используя соотношение

$\frac{\nu_i}{\nu_j} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}$ , связывающее частоты с усредненными массами соответствующих

изотопов, были проведены оценки положений максимумов фононов, для  $^{28}\text{Si}$ . Вычисленные значения частот (таблица 3) демонстрируют хорошее согласие с экспериментом.

Таблица 3. Положение ( $\nu_{\max}$ ) фононов в ИК спектрах кремния природного изотопного состава ( $^{\text{nat}}\text{Si}$ ) и его изотопных разновидностей при  $T=300\text{K}$ .

Фонон	$\nu_{\max}$ ( $^{\text{nat}}\text{Si}$ )	$\nu_{\max}$ ( $^{30}\text{Si}$ )	$\nu_{\max}$ ( $^{29}\text{Si}$ )	$\nu_{\max}$ ( $^{28}\text{Si}$ )	$\nu_{28} = \sqrt{\frac{M_{30}}{M_{28}}} \cdot \nu_{30}$	$\nu_{28} = \sqrt{\frac{M_{29}}{M_{28}}} \cdot \nu_{29}$
	Эксперимент				расчет для $^{28}\text{Si}$	
LO+TA	566.4	548.1	559	568.1	567.1	568.8
TO+TA	610.8	591.5	601.6	612	612,05	612.2
LO+LA	739.1	715.6	728.3	741	740.5	741.1
TO+LA	819	791	804.3	817.8	818.4	818.4
TO+LO	~888	859	873.5	~890	888.8	888.9
TO+TO	~959	930	944	~962	962,3	960,6
2TO+TA	1119	(*)	(*)	1122.4	(*)	(*)
2TO+LO	1299.5	1253.5	1278.3	~1302	~1297	~1300
3TO	1448.8	1398.6	1425.1	~1450	~1447.2	~1450

\*) не определялось из-за высокой концентрации кислорода в образце.

Погрешность при определении положения максимума полосы фонона не превышала  $0.3 \text{ см}^{-1}$ .

*ИК спектр поглощения углерода в изотопно обогащенном кремнии.*

Полоса поглощения Si-C<sub>s</sub> в спектре кремния природного изотопного состава и в спектрах изотопно обогащенного кремния перекрывается с интенсивной полосой собственного поглощения (фонон TO+TA). Чтобы исключить влияние фонованного поглощения и выделить линию углерода, мы использовали образец сравнения природного изотопного состава с содержанием C<sub>s</sub> менее 3·10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>. Для выделения полосы поглощения углерода в образцах кремния <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si и <sup>30</sup>Si, фонованые спектры которых были смещены относительно спектра кремния природного изотопного состава, производилась нормировка спектра поглощения по шкале частот, на величину  $\sqrt{\frac{M_t}{M_{nat}}}$ , где  $\bar{M}_t$  - усредненная масса изотопа, или же учитывались экспериментально определенные величины сдвигов фонованых линий.

Полученные в результате полосы поглощения связей <sup>28</sup>Si-C, <sup>29</sup>Si-C и <sup>30</sup>Si-C представлены на рис. 1.

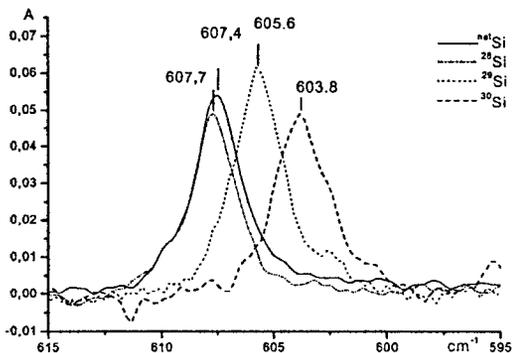


Рисунок 1. Полоса поглощения связи Si-C<sub>s</sub> в области 600 см<sup>-1</sup> при T=16K в образцах изотопно обогащенного кремния и кремния природного изотопного состава.

Полосы поглощения примеси углерода, показанные на рис. 1, в <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si и <sup>30</sup>Si, являются аналитическими для определения содержания углерода. Видно, что линии C<sub>s</sub> сдвинуты относительно положения в образце природного кремния. Это связано с изменением массы атомов кремния в составе комплекса Si-C<sub>s</sub>. Контур экспериментальной полосы поглощения связи Si-<sup>12</sup>C при T=16K для всех изотопных разновидностей кремния наиболее достоверно описывается функцией Лоренца.

*ИК спектр поглощения кислорода в изотопно обогащенном кремнии.*

В таблице 4 приведены характеристики полос поглощения примеси кислорода в спектрах образцов кремния, обогащенного изотопами <sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si и

$^{30}\text{Si}$ . Было определено, что эти полосы в кремнии  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  демонстрируют частотный сдвиг по отношению к аналогичным полосам в кремнии природного изотопного состава. В кремнии, обогащенном изотопом  $^{28}\text{Si}$  положение регистрируемых полос, совпадает с таковым для полос  $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}$ - $^{28}\text{Si}$  в спектре кремния природного изотопного состава, но при этом отсутствуют низкочастотные компоненты, отвечающие колебаниям связи  $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}$ - $^{29}\text{Si}$  и  $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}$ - $^{30}\text{Si}$ .

Таблица 4. Положение максимумов  $\nu_{\max}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и полуширин ( $\Delta\nu_{1/2}$   $\text{см}^{-1}$ ) полос поглощения связи Si- $^{16}\text{O}$ -Si в ИК спектрах кремния природного изотопного состава  $^{\text{nat}}\text{Si}$  и его изотопных разновидностей.

T, K	$^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{Si}$		$^{29}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{29}\text{Si}$		$^{30}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{30}\text{Si}$	
	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\max}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$
300	1107	(32±1)	1103.1	(36±1)	1099.3	(33.1±0.5)
16	1136.3	(0.56±0.01)	1132.5 <sup>2)</sup>	(*)	1128.9	(*)
Mainly Si <sub>2</sub> O	1205.8	(3.4±0.1)	1201.2	(2.5±0.1)	1196.9	(2.55±0.1)
$\nu_1+\nu_2$	1128.1	(1.17±0.03)	1124.4	(0.9±0.1)	1120.99	(1.2±0.1)
Si <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	1748.1	(4.3±1.0)	1734.2	(2.5±0.5)	1721.2	(2.9±0.1)

\* - не приводится из-за слишком большой ( $\geq 3 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$ ) концентрации примеси кислорода.

Найденное значение полуширины линии поглощения связи  $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}$ - $^{28}\text{Si}$  при разрешении 0,1  $\text{см}^{-1}$  для  $^{28}\text{Si}$  кремния со степенью обогащения 99,9913% сопоставимо с приводимыми в литературе данными о полуширине той же полосы в спектре кремния природного изотопного состава.

Исследование изотопно обогащенных образцов с высокой концентрацией кислорода  $(2-5) \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$  позволило определить природу полосы при 1748  $\text{см}^{-1}$ . В [14], было сделано предположение, о том, что эту линию можно интерпретировать как комбинацию антисимметричного колебания комплекса Si<sub>2</sub><sup>16</sup>O с фоновым колебанием решетки (ТО+ТА):  $\nu_{\text{as}}(^{16}\text{O}_i) + \nu_{\text{fon}}(\text{Si})$ . Нами было выявлено, что положение этой полосы, непосредственно наблюдаемой в спектрах и полученное сложение частот колебаний  $\nu_{\text{as}}(^{16}\text{O}_i)$  и частотными положения фонона (ТО+ТА) (таб. 3) совпадают в образцах кремния всех изотопных разновидностей. Это является основным доказательством составной природы данной линии.

Исследования формы линий и частотного положения максимумов примесных линий поглощения в ИК спектрах изотопно обогащенных образцов показали, что линии в области 1100  $\text{см}^{-1}$  (T=300 K) и 1130  $\text{см}^{-1}$  (T=16K) принадлежат кислороду в положении внедрения в составе связи Si- $^{16}\text{O}$ -Si, а линии в области 605  $\text{см}^{-1}$  углероду в положении замещения в составе связи Si-<sup>12</sup>C. Наблюдаемый при этом сдвиг полос поглощения Si- $^{16}\text{O}$ -Si и Si-<sup>12</sup>C связан с изменением массы атомов решетки кремния, в

которую встроены атомы С и О. Следовательно, в монокристаллическом кремнии обогащенном изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  для определения содержания кислорода и углерода могут использоваться полосы поглощения  $^{28}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}-^{16}\text{O}-^{30}\text{Si}$  и  $^{28}\text{Si}-^{12}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}-^{12}\text{C}$  и  $^{30}\text{Si}-^{12}\text{C}$  соответственно.

Количественное определение кислорода и углерода в образцах кремния, обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , принципиально не отличалось от случая кремния природного изотопного состава. Для определения содержания кислорода и углерода в исследуемых образцах использовались значения градуировочных коэффициентов при  $T=300\text{K}$  для кремния природного изотопного состава [5,6,7].

В области низких температур ( $T=16\text{K}$ ) с помощью сравнения данных ИК-спектроскопии и метода ТЛМР был определен градуировочный коэффициент для линии кислорода  $1136\text{ см}^{-1}$  в кремнии, обогащенном изотопом  $^{28}\text{Si}$  (рис.2). Полученное значение градуировочного коэффициента  $(1.21\pm 0.15)\cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ , согласуется со сделанными нами расчетами для кремния с природным изотопным составом, и использовалось для определения концентрации  $\text{O}_i$ .

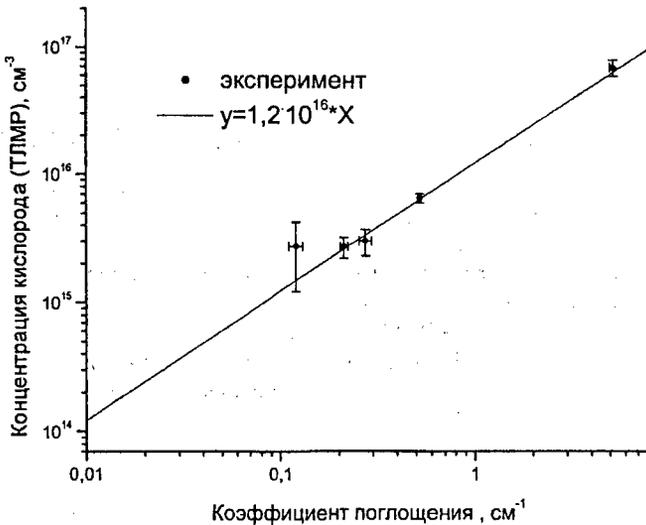


Рисунок 2. Определение градуировочного коэффициента для линии поглощения примеси кислорода  $1136\text{ см}^{-1}$  в кремнии, обогащенном изотопом  $^{28}\text{Si}$ .

Результаты определения примесей кислорода и углерода в изученных нами образцах изотопно обогащенного кремния  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  представлены в

таблице 5. Некоторые из исследованных нами образцов проанализированы методом ИКС в РТВ и Научном Центре Волоконной Оптики (НЦВО) РАН.

Видно, что данные, полученные методом ИКС одних и тех же образцов в различных лабораториях в основном совпадают в пределах погрешности межлабораторного эксперимента. При этом лучше оказалось совпадение результатов измерений при низких температурах, где менее заметно влияние собственного поглощения кремния.

Таблица 5. Результаты измерений содержания примесей кислорода и углерода в образцах кремния методом ИКС.

Образец	примесь	ИХВВ	РТВ	НЦВО
		см <sup>-3</sup>	см <sup>-3</sup>	см <sup>-3</sup>
<sup>28</sup> Si	C	$\leq 8.5 \times 10^{15}$	(*)	(*)
	O	$(7.3 \pm 0.7) \times 10^{15}$	(*)	(*)
1	C	$(4.4 \pm 0.1) \times 10^{15}$	$(4.8) \times 10^{15}$	(*)
	O	$(2.9 \pm 0.2) \times 10^{15}$	$(2.8) \times 10^{15}$	(*)
3	C	$(3.0 \pm 0.5) \times 10^{17}$	(*)	$3.36 \times 10^{17}$
	O	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{15}$	(*)	$< 1 \times 10^{15}$
4	C	$\leq 8.0 \times 10^{15}$	(*)	(*)
	O	$(3.0 \pm 0.6) \times 10^{16}$	(*)	(*)
5	C	$< 1 \times 10^{16}$	(*)	$< 5 \times 10^{15}$
	O	$(3.0 \pm 0.1) \times 10^{16}$		$6.3 \times 10^{16}$
6	C	$(8.1 \pm 1.9) \times 10^{15}$	(*)	$< 5 \times 10^{15}$
	O	$< 8.5 \times 10^{15}$	(*)	$< 5 \times 10^{15}$
7	C	$(7.6 \pm 1.5) \times 10^{15}$	(*)	$< 5 \times 10^{15}$
	O	$(6.5 \pm 0.1) \times 10^{16}$	(*)	$5.5 \times 10^{16}$
8	C	(*)	$< 5.0 \times 10^{14}$	(*)
	O	(*)	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{15}$	(*)
9	C	$< 1.0 \times 10^{15}$	$< 5.0 \times 10^{14}$	(*)
	O	$(2.53 \pm 0.11) \times 10^{15}$	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{15}$	
10	C	$(1.5 \pm 1) \times 10^{15}$	(*)	(*)
	O	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{15}$	(*)	(*)
11	C	$< 7.5 \times 10^{15}$	(*)	(*)
	O	$< 7 \times 10^{15}$	(*)	(*)
<sup>29</sup> Si	C	$(5 \pm 1) \cdot 10^{16}$	(*)	(*)
	O	$(3.1 \pm 0.8) \cdot 10^{17}$	(*)	(*)
<sup>30</sup> Si	C	$(4.1 \pm 1.5) \cdot 10^{16}$	$(4.6 \pm 0.1) \cdot 10^{16}$	(*)
	O	$(5.6 \pm 0.6) \cdot 10^{17}$	(*)	(*)

(\*) не измерялось.

Правильность получаемых результатов подтверждается совпадением в пределах погрешности измерений содержания примесей кислорода и углерода, определенных методами ИКС и ТЛМР (рис. 3). Это также доказывает, так что кислород в изученных образцах монокристаллического

кремния, обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$ , находился в положении внедрения, а углерод в положении замещения.

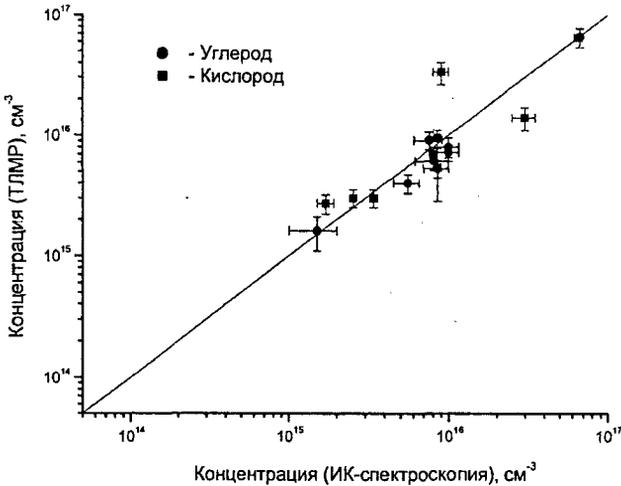


Рисунок 3. Результаты измерений примесей кислорода и углерода в образцах  $^{28}\text{Si}$  методами ТЛМР и ИК спектроскопии. (Прямая проведена под углом  $45^\circ$ ).

С развитием технологии изотопно обогащенного кремния [15], были получены образцы кремния  $^{28}\text{Si}$  с совершенной кристаллической структурой и с минимальным содержанием примесей кислорода и углерода. Это № 8, 9 и 10 из таблицы 4. В дальнейшем они использовались в качестве образцов сравнения. Их наличие в сочетании с измерениями при низких температурах привело к уменьшению погрешности эксперимента и снижению предела обнаружения до  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  для углерода и  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  для кислорода в высокочистом кремнии, обогащенном изотопом  $^{28}\text{Si}$ .

Разработанные методики позволили осуществлять контроль за содержанием примесей С и О в процессе разработки технологии получения высокочистого монокристаллического изотопно обогащенного кремния.

**В четвертой главе** содержатся результаты исследования методом ИК-спектроскопии форм нахождения примесей кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии природного изотопного состава, полученные разными методами. Приведены результаты сопоставительного исследования примесей кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии, полученном кристаллизацией из расплава и осаждением из силана. Приведены результаты сравнительных измерений концентрации примесей кислорода и углерода методами ИКС, ТЛМР и активационного анализа.

Изучено влияние высокотемпературной обработки на формы нахождения данных примесей в поликристаллическом кремнии.

Изучение спектров поглощения образцов поликристаллического кремния показало, что в таких образцах наблюдается спектр фононов, частоты максимумов которых совпадают с частотным положением фононов в спектре монокристаллических образцов. Поэтому примеси кислорода и углерода могут быть исследованы методом ИК- спектроскопии.

Было проведено сопоставительное исследование содержания примесей кислорода и углерода различными методами в диапазоне концентраций  $10^{15}$ - $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ . На рисунке 4 приведены результаты определения оптически активного кислорода методом ИКС и полного содержания кислорода методами АА на ионах  $\text{He}^3$  и ТЛМР для одних и тех же образцов поликристаллического и кремния. Экспериментальные точки во всем диапазоне концентраций удовлетворительно аппроксимируются прямой линией проведенной под углом  $45^\circ$ . Следовательно, можно сделать заключение о том, что кислород в исследованных поликристаллах находится в основном в положении внедрения, и полное его содержание может быть определено методом ИК- спектроскопии с точностью до погрешности метода.

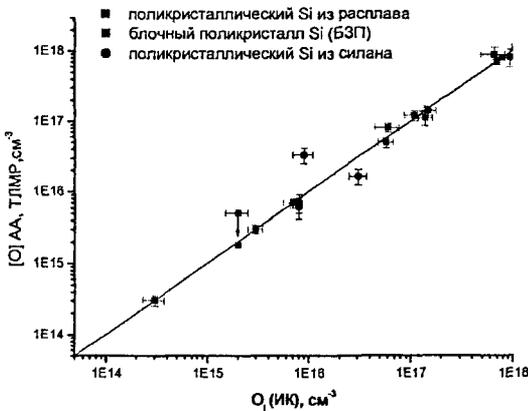


Рисунок 4. Соотношение концентрации кислорода  $[O_i]$ , измеренного методом ИКС, и полного содержания кислорода  $[O]$ , определенного методами АА и ТЛМР в образцах поликристаллического кремния.

Особенность ИК - спектроскопических исследований образцов кремния с высоким (более  $10^{17}$   $\text{см}^{-3}$ ) содержанием примеси углерода состояла в том, что из-за сильного примесного поглощения регистрация линии углерода на  $605 \text{ см}^{-1}$  была сильно затруднена. Для анализа образцов с высоким содержанием углерода мы использовали линию  $1205 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую

второй гармонике колебаний связи  $C_s-Si$ . Ранее, в аналитической практике эта линия не использовалась, поэтому для нее была определена величина градуировочного коэффициента. Это было проведено путем измерений отношения интенсивностей линий углерода на  $605\text{ см}^{-1}$  и  $1205\text{ см}^{-1}$  в образцах кремния, в которых они были видны одновременно, с учетом стандартного значения градуировочного коэффициента для линии  $605\text{ см}^{-1}$  [8].

Определенное значение градуировочного коэффициента для линии  $1205\text{ см}^{-1}$  оказалось равным  $(1.95 \pm 0.48) \cdot 10^{19}\text{ см}^{-2}$ . Следует отметить, что в области  $1205\text{ см}^{-1}$  отсутствует сильное фоновое поглощение, наблюдаемое при  $610\text{ см}^{-1}$ . Это позволило исследовать образцы толщиной до  $10\text{ мм}$ . Таким образом, использование нами линии при  $1205\text{ см}^{-1}$  позволило определять концентрацию углерода в диапазоне  $10^{17} - 10^{19}\text{ см}^{-3}$ . Более низкая концентрация углерода определялась нами по линии  $605\text{ см}^{-1}$ .

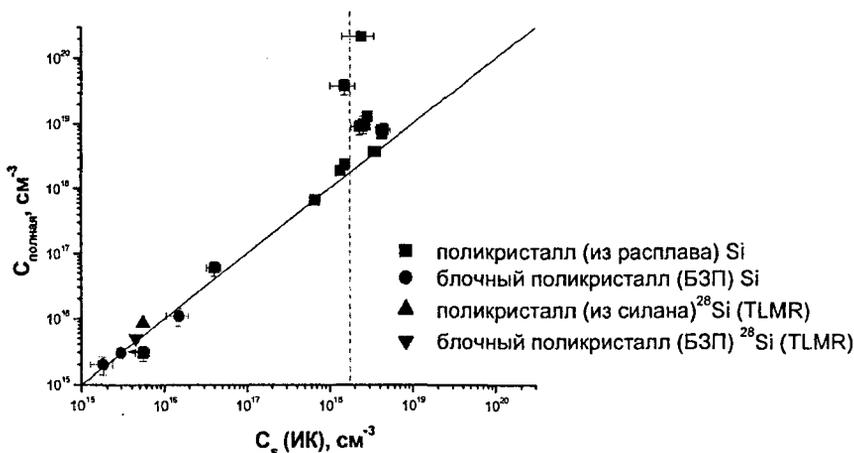


Рисунок 5. Соотношение содержания углерода в форме  $C_s$  (метод ИКС) и полной концентрации  $C$  (методы АА и ТЛМР)

По установленной нами зависимости (рис. 5), можно проследить соотношение углерода в положении замещения, определенного методом ИК-спектроскопии и полного содержания примеси углерода в поликристаллическом кремнии природного изотопного состава, измеренного методом АА, а для двух образцов  $^{28}\text{Si}$  методом ТЛМР. Видно, что для образцов, полученных из расплава, до уровня  $\sim 2 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$  существует совпадение результатов определения углерода разными методами. При концентрациях больше  $2 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$  в таких образцах доля оптически активного углерода в виде  $C_s$  не меняется, а его полное содержание заметно растет.

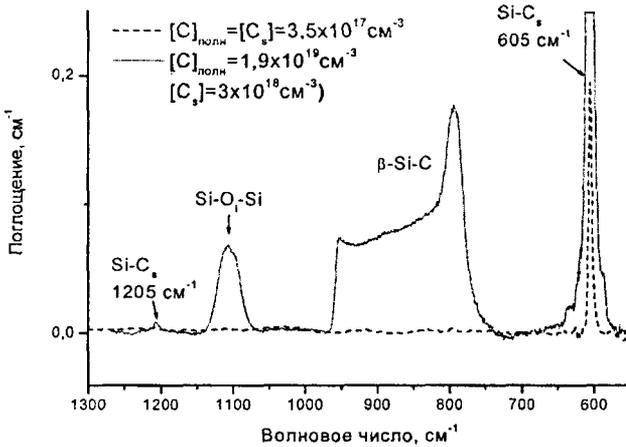


Рисунок 6. Спектры поглощения примесей С и О в образцах поликристаллического кремния с различным содержанием углерода.

Такой вид зависимости можно объяснить нахождением углерода как в растворенном виде в форме  $C_s$ , так и частично в виде второй фазы, например в форме карбидов. Это предположение подтвердили спектры образцов (рис. 6), в одном из которых полное содержание углерода  $3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  совпадает с концентрацией углерода в положении замещения  $C_s$ , измеренное с помощью метода ИКС. В другом образце полное содержание углерода превышает его содержание в виде  $C_s$  в несколько раз, и в ИК - спектре поглощения такого образца видна характерная полоса вблизи  $830 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая включениям второй фазы - карбида углерода ( $\beta$ -SiC).

Можно отметить, что в образцах, полученных из расплава, при концентрациях кислорода и углерода ниже  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , существует хорошее совпадение данных метода ИКС с данными методов АА и ТЛМР. Для образцов, полученных осаждением из силана, разброс данных разных методов более существенен, особенно при концентрациях  $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Это позволяет предполагать о существовании в данных образцах других формах нахождения этих примесей. Для того, чтобы выяснить какая часть кислорода и углерода находится в форме  $O_i$  и  $C_s$ , мы подвергли ряд образцов отжигу при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течении 6 часов в атмосфере высококачистого аргона с последующей закалкой со скоростью охлаждения  $\sim 5 \text{ град./сек}$ . Известно, что при этом максимальная концентрация кислорода и углерода находящихся в форме  $O_i$  и  $C_s$  определяется растворимостью этих примесей при температуре отжига. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты влияния термической обработки на содержание  $O_i$  и  $C_s$  в образцах поликристаллического кремния.

Образец, №	Условия обработки	К-т поглощения при $830 \text{ см}^{-1}$ , $\text{см}^{-1}$	Концентрация примесей, $\text{см}^{-3}$	
			$[O_i]$	$[C_s]$
1 из распл.	исх 6 ч., $1300^\circ\text{C}$	$<0,04$ 2,8	$9,4 \times 10^{17}$	$2,3 \times 10^{18}$
			$8,9 \times 10^{17}$	$1,8 \times 10^{17}$
2 из распл.	исх 6 ч., $1300^\circ\text{C}$	1,8 5,8	$5,4 \times 10^{17}$	$4,2 \times 10^{18}$
			$5,1 \times 10^{17}$	$1,7 \times 10^{17}$
3 осажд из $\text{SiHCl}_3$	исх 6 ч., $1300^\circ\text{C}$	$<0,04$ $<0,04$	$2,6 \times 10^{16}$	$<5 \times 10^{15}$
			$6,0 \times 10^{16}$	$<5 \times 10^{15}$
4 осажд. из силана	исх 6 ч., $1300^\circ\text{C}$	$<0,04$ $<0,04$	$1,0 \times 10^{16}$	$<5 \times 10^{15}$
			$4,9 \times 10^{17}$	$<5 \times 10^{15}$
5 осажд. из силана	исх 6 ч., $1300^\circ\text{C}$	$<0,04$ $<0,04$	$3,6 \times 10^{16}$	$<8 \times 10^{15}$
			$3,8 \times 10^{16}$	$<8 \times 10^{15}$
6 осажд. из силана	исх 6 ч., $1300^\circ\text{C}$	$<0,04$ $<0,04$	$<1 \times 10^{16}$	$<7 \times 10^{15}$
			$<1 \times 10^{16}$	$<7 \times 10^{15}$

При отжиге образцов N1 и N2, полученных из расплава с высокой концентрацией углерода и кислорода, содержание кислорода в форме  $O_i$  не изменилось, а содержание углерода в форме  $C_s$  уменьшилось до величины растворимости при температуре  $1300^\circ\text{C}$ , которая составляет  $1,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Для образцов полученных осаждением с концентрацией этих примесей на уровне  $n \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  присутствие других форм не было обнаружено, а при концентрациях  $> n \cdot 10^{16}$  в результате отжига наблюдалось увеличение содержания кислорода в форме  $O_i$ . Высокотемпературный отжиг показал, что наибольшие трудности определения методом ИКС полного содержания примесей O и C возникают при исследовании поликристаллов кремния полученных осаждением из газовой фазы. Мы связываем это с гораздо большей, по сравнению с поликристаллами, полученными из расплава, протяженностью границ зерен.

На основании полученных данных установлено, что применение метода ИКС для определения полного содержания примеси кислорода и углерода в поликристаллических образцах, полученных кристаллизацией из расплава возможно при концентрациях  $< 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а в образцах полученных осаждением из силана  $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Нахождение кислорода в форме  $O_i$ , а углерода в форме  $C_s$  в образцах, полученных осаждением, с низкими концентрациями данных примесей подтвердили результаты по определению полного их содержания методом ТЛМР, а также то, что концентрация их осталась неизменной после термической обработки. Пределы обнаружения в

образцах поликристаллического кремния методом ИКС составили для примеси кислорода  $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , для примеси углерода  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Для получения наиболее полной информации о формах и содержании примесей кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии метод ИКС целесообразно использовать в комплексе с высокотемпературной термической обработкой.

## ВЫВОДЫ

1. В области  $550 - 2000 \text{ см}^{-1}$  впервые изучены ИК спектры кремния обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ , (с обогащением 99,994%),  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  (с содержанием основного изотопа 99,86% и 99,74%, соответственно). Определено положение полос поглощения фононов в изотопно обогащенном кремнии  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Разработаны методики ИК спектроскопического определения содержания углерода в положении замещения и кислорода в положении внедрения в монокристаллическом кремнии различных изотопных разновидностей. Наиболее низкие пределы обнаружения достигнуты для  $^{28}\text{Si}$  и составили для углерода  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и для кислорода  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

2. Определены спектральные характеристики полосы  $\text{Si-}^{12}\text{C}$  в области  $605 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей углероду в форме замещения в спектрах монокристаллического кремния, обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Измерены ее изотопические сдвиги для  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  по отношению к  $^{28}\text{Si}$ , составляющие  $1,9 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$  и  $4,8 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$  при  $T=300\text{K}$ , и  $2,1 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$  и  $3,9 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$  при  $T=16\text{K}$ .

3. Определены спектральные характеристики полосы поглощения  $\text{Si-}^{16}\text{O-Si}$  в области  $1136 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей кислороду в форме внедрения при  $T=16\text{K}$  в спектрах монокристаллического кремния, обогащенного изотопами  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ . Изотопический сдвиг составляет  $3,8 \text{ см}^{-1}$  при переходе от  $^{28}\text{Si}$  к  $^{29}\text{Si}$  и  $7,4 \text{ см}^{-1}$  при переходе от  $^{28}\text{Si}$  к  $^{30}\text{Si}$ . При  $T=300\text{K}$  аналогичный изотопический сдвиг полосы при  $1107 \text{ см}^{-1}$  составляет  $3,9 \text{ см}^{-1}$  и  $7,8 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах изотопных разновидностей кремния обнаружена серия слабоинтенсивных линий, соответствующих колебанию связи  $\text{Si-}^{16}\text{O-Si}$ . Выявлена природа линии поглощения кислорода при  $1748 \text{ см}^{-1}$ .

4. Определены градуировочные коэффициенты для линий кислорода  $1136 \text{ см}^{-1}$  при  $T=16\text{K}$  и углерода  $1205 \text{ см}^{-1}$  при  $T=300\text{K}$ , равные  $(1,21 \pm 0,15) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и  $(1,95 \pm 0,48) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  соответственно. Установлено, что градуировочные коэффициенты для кислорода в кремнии, обогащенном изотопом  $^{28}\text{Si}$  и в кремнии природного состава, совпадают в пределах погрешности. Использование линии  $1205 \text{ см}^{-1}$  для углерода позволило расширить диапазон определяемых содержаний до  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  в поли- и монокристаллическом кремнии.

5. Установлено, что в поликристаллических образцах, полученных кристаллизацией из расплава, кислород находится в основном в междоузельном положении, а углерод в положении замещения до концентраций  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а в образцах полученных осаждением из силана до  $n \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Разработаны методики определения содержания кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии. Предел обнаружения примеси кислорода составил  $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , примеси углерода  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

### Список литературы.

1. M. Cardona, M. L. W. Thewalt. Isotope effects on the optical spectra of semiconductors // **Reviews of modern physics**. 2005. V. 77. N.4. P.1173-224.
2. Э.С. Фалькевич, Э.О. Пульнер, И.Ф. Червонный. «Технология полупроводникового кремния». Москва: **Металлургия**, 1992. 408 с.
3. Г.Г. Девярых, Ю.А. Карпов, Л.И. Осипова «Выставка-коллекция веществ особой чистоты». М.: **Наука**. 2003. 236 с.
4. P. Becker, H. Bettin, L. Kolnders, J. Martin, A. Nicolaus, S. Röttger "The silicon path to the kilogram", // **PTB-Mitteilungen**. 1996. V.106. P. 321. DIN 50 438. Part 1, pp. 809, (Testing of Materials for Semiconductor Technology Determination of Impurity Content in Semiconductors by Infrared Absorption Oxygen in Silicon), 1993.
5. ASTM F 1391-93, pp. 515, (Standard Test Method for Substitutional Atomic Carbon Content of Silicon by Infrared Absorption).
6. ASTM F 1188-93a, pp. 438, (Standard Test Method for Interstitial Atomic Oxygen Content of Silicon by Infrared Absorption).
7. E.E. Haller. Isotopically engineered semiconductors. // **Appl. Phys.** 1995. V.77. N7. P.2857.
8. E.E. Haller Isotopically controlled semiconductors. // **Solid State Communications**. 2005. V.133. P.693-707.
9. В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев «Дефекты в кремнии и на его поверхности». Москва: **Наука**, 1990. 216 с.
10. М. А. Ильин, В. Я. Коварский, А.Ф. Орлов. Определение содержания кислорода и углерода в кремнии оптическим методом.// **Заводская лаборатория**. 1984. Т.50. N 1. С. 24.
11. B. Pajot. Characterization of oxygen in silicon by infrared absorption. // **Analysis**. 1977. V.5. N7. P.293-303
12. W.M. Bullis. Oxygen concentration measurement //«**Semiconductors and semimetals**» ed. F. Shimura New York. 1994. Vol. 42. P.136.
13. B. Pajot, H.J. Stain, B.V. Cales, C. Naud. Quantitative spectroscopy of interstitial oxygen in silicon // **J. Electrochem. Soc.:Solid-State and technology**. 1985. V.132. No.12. P.3034-3037.
14. Г.Г. Девярых, А.Д. Буланов, А.В. Гусев и др. Высокочистый монокристаллический моноизотопный кремний –28 для уточнения числа Авогадро.// **ДАН**. 2008. Т.421. №1 С.61-64.

**Список публикаций по теме диссертации.**

1. P.G. Sennikov, T.V. Kotereva, A.G. Kurganov, B.A. Andreev, H. Niemann, D.Schiel, V.V. Emtsev, H.-J.Pohl, Spectroscopic parameters of LVM absorption bands of carbon and oxygen impurities in isotopically enriched silicon  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$ . // **ФТП. 2005. Т.39. В.3. С.320-326.**
2. Н.А. Соболев, Д.В. Денисов, А.М. Емельянов, Т.В. Котерева и др. Светоизлучающие структуры Si:Er, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии: влияние условий эпитаксиального роста на концентрацию примесей и фотолюминесценцию // **ФТТ. 2005. Т.47. В.1. С.108-109.**
3. И.Д. Ковалев, Т.В. Котерева, А.В. Гусев, В.А. Гавва, Д.К. Овчинников. Определение примесей кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии методом ИК-спектроскопии. // **ЖАХ. 2008. Т.63, №3. С.274-278.**
4. N. A. Sobolev, D. V. Denisov, A. M. Emel'yanov, E. I. Shek, B. Ya. Ber, A. P. Kovarski, V. I. Sakharov, I. T. Serenkov, V. M. Ustinov, G. E. Cirlin, and T.V. Kotereva. Er Light-Emitting Structures: Effect of Epitaxial Growth Conditions on Impurity Concentration and Photoluminescence // **Proceedings of the Conference "Nanophotonics 2004" (Nizhni Novgorod, Russia, May 2-6, 2004). Abstract. P. 113.**
5. Котерева Т.В., Сенников П.Г., Курганов А.Г. Андреев Б.А., Ниман Н., Шиль Д. // **XII Конференция «Высококачественные вещества и материалы. Получение анализ применение». Н.Новгород. 2004. Тез. докл. С.184.**
6. Б.А. Андреев, А.Н. Яблонский, В.В. Емцев, П.Г. Сенников, Т.В.Котерева, А.Г.Курганов, А.В.Гусев и др. ИК спектроскопия мелких доноров и акцепторов в моноизотопном кремнии. // **II Международное совещание «Моноизотопный Si –2003». Н. Новгород. Тез. докл. С.34**
7. П.Г.Сенников, Б.А. Андреев, Т.В. Котерева, А.Г Курганов, Н.Ниман, Д.Шиль, Х.-Й Поль. Особенности ИК спектров примесей кислорода и углерода в изотопных разновидностях кремния // **III российская конференция по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на его основе. М., ИХПМ. Тез. докл. 2003. С. 140-141.**
8. P.G. Sennikov, T.V. Kotereva, A.G. Kurganov, H. Niemann, D.Schiel// IR spectrometrical determination of impurities in highly pure isotopically enriched silicon  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$  materials for the re-determination of the Avogadro constant. // **II международное совещание «Моноизотопный Si –2003». Н. Новгород. Тез. докл. С.18.**
9. Котерева Т.В., Ковалев И.Д. Определение примесей кислорода и углерода в кремнии различных модификаций методом ИК- Фурье-спектроскопии. // **XIII конференция «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение.» Нижний Новгород, 28-31 мая 2007 года. Тез. докл. С.125-126.**

10. Ковалев И.Д., Потапов А.М., Котерева Т.В., Овчинников Д.К.  
Аналитический контроль получения высокочистого моноизотопного кремния. // **IV Научная школа для молодых ученых «Высокочистые моноизотопные вещества»**. Нижний Новгород, 11 - 13 сентября 2006 года. Тез. докл. С. 15.
11. Котерева Т.В., Ковалев И.Д., Гусев А.В., Гавва В.А., Плотниченко В.Г.  
Анализ поли- и монокристаллического кремния  $^{28}\text{Si}$ , полученного по гидридной технологии методом ИК- спектроскопии.// **Симпозиум «Новые высокочистые материалы»**. Нижний Новгород, 1-2 декабря 2008 года. Тез. докл. С.131

КОТЕРЕВА Татьяна Владимировна

СОДЕРЖАНИЕ И ФОРМА ПРИСУТСТВИЯ ПРИМЕСЕЙ КИСЛОРОДА И  
УГЛЕРОДА В ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОМ И  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ.

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать 17.12.08. Формат 60x84/16

Усл. печ. л. 1,2. Тираж 100 экз. Заказ № 571



Отпечатано «Издательский салон» ИП Гладкова О.В.  
603022, Нижний Новгород, Окский съезд, 2, оф. 501, тел. (831) 439-45-11  
603005, Нижний Новгород, Алексеевская, 26, оф. 231, тел. (831) 218-27-05