

## СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДА И МЕХАНИЗМЫ ПАССИВАЦИИ ПРИМЕСЕЙ И РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Мукашев Б. Н., Тамендаров М. Ф., Токмолдин С. Ж.

Проведены исследования состояний атомарного водорода в кремнии и его влияния на процессы пассивации и перестройки энергетических уровней примесей и радиационных дефектов. Показано, что водород является бистабильной примесью и локализуется в тетраэдрическом ( $T$ ) междоузлии в состояниях  $H_{\bar{T}}/H_T^0$  ( $E_c - 0.2$  эВ) и  $H_T^0/H_{\bar{T}}^0$  ( $E_v + 0.3$  эВ) и в центре Si—Si-связи в состоянии  $H_{BC}^0/H_{BC}^+$  ( $E_c - 0.16$  эВ). Предложены модели пассивации мелких доноров и акцепторов, дефектов вакансионного типа, а также атомов переходных металлов и серы.

В последнее время уделяется большое внимание исследованию состояний водорода (H) в полупроводниках, процессов пассивации и реактивации электрической активности дефектов. Это обусловлено необходимостью получения фундаментальных знаний о свойствах этой классической междоузельной примеси, обладающей простейшей электронной структурой, и потребностями технологии полупроводниковой электроники и материаловедения [1].

В данной работе приведены результаты исследований методами нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (НЕСГУ) и инфракрасной (ИК) спектроскопии состояний H в кристаллической решетке кремния (Si), механизмов пассивации, структуры и свойств некоторых H-содержащих комплексов в этом материале. Использовались образцы Si, легированные различными концентрациями ( $N$ ) мелких акцепторов (A) и доноров (D), а также примесями переходных металлов (ПМ) и серы (S). H вводился путем ионной имплантации и обработки кристаллов в высокочастотной H-плазме. Параметры образцов и режимы обработки даны в подписях к рисункам и по тексту.

### Состояния водорода

Согласно современным теоретическим представлениям [2], в равновесном состоянии H локализуется в центре Si—Si-связи (BC-конфигурация), а конфигурация с H в тетраэдрическом ( $T$ ) междоузлии является метастабильной. Это находится в соответствии с данными по электронному [3] и мюонному [4] спиновому резонансу и каналированию [5]. Расчеты [2] показывают, что  $H_{BC}^+$  является энергетически более выгодным, чем  $H_{BC}^0$ . Здесь  $H_{BC}^+$  представляет собой положительное зарядовое состояние системы Si—H—Si, а не протон. Теоретически обосновывались также состояние  $H_{\bar{T}}$  и конфигурационно-зарядовая зависимость от положения уровня Ферми ( $E_F$ ):  $H_{BC}^+$  должно преобладать в  $p$ -Si, а  $H_{\bar{T}}$  — в  $n$ -Si.

О существовании состояний  $H^+$  и  $H^-$  можно сделать вывод из экспериментов по их дрейфу в электрическом поле [6, 7]. В ряде работ [8–11] были сделаны предположения о том, что донорный и акцепторный уровни H расположены вблизи середины запрещенной зоны. Однако исследования уровней H методом НЕСГУ в  $n$ -Si [12, 13] и детальный анализ данных по диффузии H в сильно легированном  $p$ -Si [14] показывают наличие двух уровней, соответствующих

донорному состоянию  $H^0/H^+$ : при  $E_c - 0.16$  эВ в  $n$ -Si и при  $E_v + 0.3$  эВ в  $p$ -Si. Эти данные позволяют предположить наличие наряду с  $N_{BC}$  других равновесных состояний H.

На рис. 1 приведены спектры ИК поглощения при 80 К образцов Si : P ( $N_p \approx 4 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ), Si : Sb ( $N_{Sb} \approx 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ ) и Si : B ( $N_B \approx 2 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$ ), облученных протонами и дейтонами ( $D^+$ ). Полосы поглощения, обозначенные  $h, h', d, t, t', s$  и  $s'$ , наблюдались нами впервые в работе [15]. Их частоты приведены в таблице, в которой представлены также данные для Si : P ( $N_p \approx 10^{19}$  см $^{-3}$ ).

Новые полосы ИК поглощения на колебаниях H и D в кремнии, имплантированном протонами и дейтонами

Полоса	Мелкая примесь	Концентрация примеси, см $^{-1}$	Изотоп H	Положение при 80 °К
$h$	B, P, Sb	$< 10^{18}$	H	1599
$h'$	B, P, Sb	$< 10^{18}$	D	1160
$d$	Sb	$5 \cdot 10^{18}$	H	810, 880
$d$	P	$10^{19}$	H	806, 878
$t$	Sb	$5 \cdot 10^{18}$	H	1562, 1670, 1764
$t$	P	$10^{19}$	H	1578, 1696, 1796 ( $\approx 1555$ )
$t'$	Sb	$5 \cdot 10^{18}$	D	1144, 1220, 1292
$s$	B	$2 \cdot 10^{19}$	H	1666
$s'$	B	$2 \cdot 10^{19}$	D	1218

Отношения частот  $\nu_{h, t, s} / \nu_{h', t', s'} \approx 1.37$  удовлетворяют условию изотопического сдвига при замещении H на D, т. е.  $h$ -,  $t$ - и  $s$ -полосы связаны с H-колебаниями. Следует отметить, что наиболее интенсивные компоненты  $d$ - и  $t$ -полос (а также изотопический сдвиг  $d$ -полосы 810 см $^{-1}$ ) независимо от нас наблюдались в ионно-имплантированных слоях Si : P, Si : As и Si : Sb после обработки в H-плазме при 120 °C [16].

$h$ -,  $d$ -,  $t$ - и  $s$ -полосы имеют различную зависимость от  $N$ , дозы имплантации, температуры отжига и измерения.  $d$ -,  $t$ - и  $s$ -полосы наблюдаются только при  $N > 10^{18}$  см $^{-3}$ , а  $h$ -полоса — при малых  $N$  (в сильно легированных образцах  $h$ -полоса появляется при дозах  $> 3 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$ ). В исследованном диапазоне доз  $3 \cdot 10^{16} - 8 \cdot 10^{17}$  см $^{-2}$   $h$ -полоса монотонно возрастает и ее поведение коррелирует с поведением полос 818 и 8138 см $^{-1}$  (рис. 2), в то время как интенсивность  $d$ -,  $t$ - и  $s$ -полос уменьшается при дозах  $> 10^{17}$  см $^{-2}$ . Это уменьшение коррелирует с изменением положения  $E_F$  относительно уровней дивакансии ( $V_2$ )  $E_c - 0.23$  эВ и  $E_v + 0.31$  эВ, что контролировалось по поглощению при 3.3 и 3.9 мкм [17]. При отжиге  $d$ -,  $t$ - (150 °C) и  $s$ -полос (250 °C) сильно растет  $N$  свободных носителей ( $N_n$  для электронов и  $N_p$  для дырок), а уменьшение температуры измерения с 300 до 80 К приводит к резкому росту интенсивности  $h$ -,  $t$ - и  $s$ -полос ( $> 2$  раза), оставляя практически без изменения  $d$ -полосы.

Полосы 818, 1599 ( $h$ -полоса) и 1838 см $^{-1}$  относятся к колебаниям одного и того же атома H (рис. 2). Отношения частот 1599/818  $\approx 1.95$  и интенсивностей показывают, что  $h$ -полоса является обертоном полосы 818 см $^{-1}$ . Поведение полосы 1838 см $^{-1}$  в образцах от дозы имплантации и при отжиге коррелирует также с поведением полосы 2062 см $^{-1}$  [5]. Согласно данным по одноосному сжатию [18], эти полосы отнесены к двум различным центрам с  $C_{3v}$ -симметрией, содержащим по одному атому H. Однако проведенный нами изотопный анализ природы этих центров [19] показал, что полосы соответствуют комплексу  $V_2HH^*$  (рис. 3, а), где  $H^*$  — ион  $H^+$ , локализованный вблизи  $T$ -междоузлия на  $Si^- - H^+$ -ионной антисвязи ( $AB$ -конфигурация в направлении, противоположном  $Si - Si$ -связи).

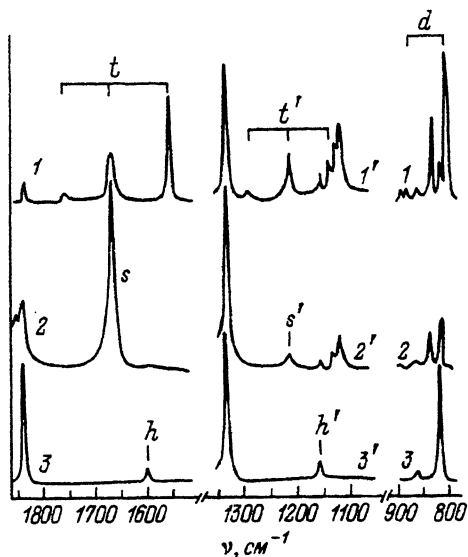


Рис. 1. Новые полосы ИК поглощения на локальных колебаниях атомов Н и D в спектрах образцов Si, имплантированных протонами (1—3) и дейтонами (1'—3') и содержащих различную концентрацию мелких примесей,  $\text{см}^{-1}$ : 1, 1' —  $N_{\text{Sb}} \approx 5 \cdot 10^{18}$ ; 2, 2' —  $N_{\text{B}} \approx 2 \cdot 10^{19}$ ; 3, 3' —  $N_{\text{P}} \approx 4 \cdot 10^{14}$ .

Имплантация протонов ( $E = 30$  МэВ) и дейтонов ( $E = 25$  МэВ) проводилась при 300 К через алюминиевые поглотители до концентраций,  $\text{см}^{-1}$ : 1 —  $3 \cdot 10^{18}$ , 2 —  $10^{19}$ , 3 —  $6 \cdot 10^{18}$ , 1' — 3' —  $5 \cdot 10^{19}$ . Температура измерения 80 К.

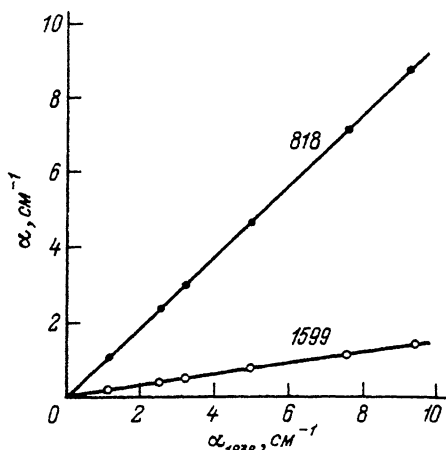


Рис. 2. Зависимости интенсивностей фундаментального и оберточного поглощения при 818 и  $1599 \text{ см}^{-1}$  на деформационных колебаниях  $\text{Si}^- - \text{H}^+$ -диполя от интенсивности полосы  $1838 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентному колебанию.

Данные получены на образцах Si, имплантированных различными дозами протонов.

Деформационное и валентное колебания  $\text{Si}^- - \text{H}^+$  дают поглощение при 818 и  $1838 \text{ см}^{-1}$ , а обертон  $1599 \text{ см}^{-1}$  появляется вследствие деформации зарядов  $\text{Si}^- - \text{H}^+$ -диполя.

Рассмотрение  $d$ - и  $t$ -полос в спектрах сильно легированных образцов Si : Sb и Si : P показывает (см. таблицу), что полосы незначительно отличаются друг от друга по частотам, но имеют подобную структуру. Следовательно, соответствующий центр включает в себя атом D. При отжиге этого центра растет  $N_n$  и образуются [20] комплексы атомов H с A-центром, поэтому можно заключить, что он включает в себя атомы H и D.

Структура  $d$ - и  $t$ -полос соответствует колебательным переходам  $C_{3v}$ -осциллятора, полученного из T-осциллятора возмущением вдоль оси  $\langle 111 \rangle$  [21]. Фундаментальный переход  $C_{3v}$ -осциллятора имеет две компоненты, а первый обертон — четыре. С ростом величины возмущения вдоль  $\langle 111 \rangle$  возможно вырождение двух из четырех компонентов обертона. Действительно,  $t$ -полосы в спектре Si : P с учетом слабой полосы  $1555 \text{ см}^{-1}$  имеют четыре компоненты, а в спектре Si : Sb — три. Различие частот крайних компонентов обертона должно быть вдвое больше, чем расщепление фундаментальной полосы [21], что и наблюдается в случае  $d$ - и  $t$ -полос. Следует отметить также сильную температурную зависимость интенсивности  $t$ -полос. Такая зависимость наблюдалась в случае  $\text{H}^-$  в кристалле  $\text{CaF}_2 : \text{H}$  [22], представляющего собой T-осциллятор. Таким образом, свойства  $d$ -

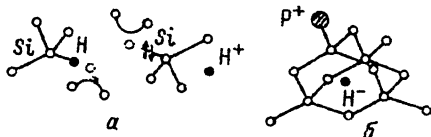


Рис. 3. Предполагаемые конфигурации центра  $V_2\text{NH}^*$  (a) и пассивированного мелкого донорного центра в Si (б).

и  $t$ -полос позволяют отнести их к фундаментальным и обертоным переходам  $D^+H^-$ -центра, конфигурация которого приведена на рис. 3, б. В данной модели пассивация осуществляется путем образования нейтральной донорно-акцепторной пары.  $H^-$  локализован в  $T$ -междоузлии, но  $D^+$  понижает симметрию окружения  $H^-$  до  $C_{3v}$ . Подобная конфигурация была теоретически обоснована в работе [23]. В предлагаемой модели  $D^+H^-$ -центра заряды, локализованные на  $D^+$  и  $H^-$ , должны быть больше, чем в случае  $Si^-H^+$ , и обуславливать значительную интенсивность обертоного поглощения. Действительно, интенсивность  $t$ -полос сравнима с интенсивностью  $d$ -полос (рис. 1), в то время как интенсивность  $h$ -полосы  $1599 \text{ см}^{-1}$  заметно меньше интенсивности полосы  $818 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, наличие заряда на атомах  $H$ , локализованных в окрестности центров  $V_2NH^*$  и  $D^+H^-$ , приводит к появлению обертоного поглощения, причем соответствующие частоты колебаний диполей различаются незначительно. Этот факт позволяет предположить, что  $s$ -полоса  $1666 \text{ см}^{-1}$  в спектре  $Si : B$ , частота которой близка к частоте центральной  $t$ -полосы, соответствует обертоному колебанию  $H^+$ , локализованного в  $T$ -междоузлии (отсутствие расщепления  $s$ -полосы свидетельствует о  $T$ -симметрии окружения  $H^+$ ). Резкий рост  $N_p$  при отжиге  $s$ -полосы позволяет отнести ее к компенсирующему мелкий акцептор центру  $H_T^+$ . В спектре  $Si : B$  не наблюдается поглощения, связанного с фундаментальным колебанием  $H^+$  ( $\sim 850 \text{ см}^{-1}$ ). Это объясняется большей величиной заряда  $H_T^+$  по сравнению с диполями  $D^+H^-$  и  $Si^-H^+$ . Действительно, во всех случаях происходит поляризация ближайшего окружения, значительно ббльшая, чем в случае  $Si-H$ -ковалентной связи, что приводит к появлению обертоного поглощения. Так как поляризация возрастает от  $Si^-H^+$  до  $H_T^+$ , наблюдается увеличение отношения интенсивности обертонов к интенсивности фундаментальных полос.

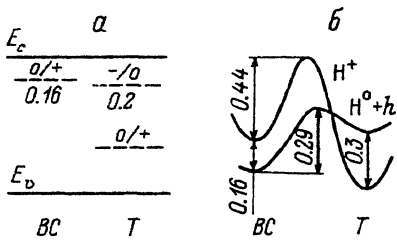
Исследования показали зависимость  $d$ -,  $t$ -,  $s$ - и  $h$ -полос от положения  $E_F$ :  $d$ - и  $t$ -полосы не наблюдаются при  $E_F < E_c - 0.2 \text{ эВ}$ ,  $s$ -полоса исчезает при  $E_F > E_v + 0.3 \text{ эВ}$ , а  $h$ -полоса наблюдается только при  $E_v + 0.3 \text{ эВ} < E_F < E_c - 0.2 \text{ эВ}$ .

Из зависимости  $d$ - и  $t$ -полос от положения  $E_F$  следует: 1)  $D^+H^-$ -центр не образуется при  $E_F < E_c - 0.2 \text{ эВ}$ ; 2) имеет место отжиг  $D^+H^-$  вследствие взаимодействия с неосновными носителями, генерируемыми в процессе имплантации, что согласуется с данными работы [24]. Так как  $H$  имеет акцепторный уровень в запрещенной зоне [7], можно заключить, что уровень  $H_T^-/H_T^0$  имеет значение  $\approx E_c - 0.2 \text{ эВ}$ .

Согласно [25], нормальный мюоний (аналог  $H$ ), локализованный в  $T$ -междоузлии ( $Mu_T$ ), конвертируется в диамагнитный  $\mu^+$  при температурах  $> 400 \text{ К}$ . Отсюда  $H_T$  должен иметь очень глубокий донорный уровень и в то же время эффективно взаимодействовать с атомом  $D$ . Однако  $D^+H^-$  не образуется при  $E_F < E_c - 0.2 \text{ эВ}$ . Поэтому можно заключить, что  $H_T^0$  является метастабильным состоянием. Этот вывод находится в соответствии с данными [26]. Можно предположить, что при  $E_F < E_c - 0.2 \text{ эВ}$   $H_T^0$  переходит в состояние  $H_{BC}^+$ . Как показывает анализ данных [12, 13], уровень  $E_c - 0.16 \text{ эВ}$  соответствует состоянию  $H_{BC}^0 / H_{BC}^+$ . Взаимодействие  $H_{BC}^+$  с  $D^+$  является незначительным, что объясняет малую эффективность пассивации мелких доноров [27]. Из совокупности рассмотренных данных следует, что атомы  $D$  пассивируются в результате реакции  $D^+ + H^- \rightarrow D^+H^-$ .

Исчезновение  $s$ -полосы при  $E_F > E_v + 0.3 \text{ эВ}$  позволяет заключить, что  $H_T$  имеет донорный уровень  $H_T^0/H_T^+$  вблизи  $E_v + 0.3 \text{ эВ}$ . Это подтверждается данными анализа диффузии  $H$  в сильно легированном  $p$ - $Si$  [14].  $H_T^+$  стабильно до  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , что при  $E_F > E_v + 0.3 \text{ эВ}$  трансформируется в  $H_T^0$ , а затем последовательно — в  $H_{BC}^0$  и  $H_{BC}^+$ .

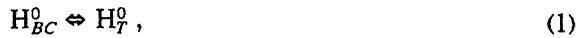
Рис. 4. Диаграммы электронных уровней (а) и конфигурационных координат (б) для различных состояний одиночного атома Н в Si.



Из приведенных данных можно заключить, что при  $E_v + 0.3 \text{ эВ} < E_F < E_c - 0.2 \text{ эВ}$  преобладает состояние  $H_{BC}^+ \cdot H_{BC}^-$  имеет энергию миграции 0.44 эВ и является быстро диффундирующей примесью при температурах

$> 210 \text{ К}$  [12], поэтому эффективно взаимодействует с дефектами акцепторного типа. Этим объясняются эффект сильной водородной пассивации мелких акцепторов [1] и зависимость процесса образования  $V_2NH^*$  от положения  $E_F$  как результат взаимодействия  $H_{BC}^0$  с дефектом акцепторного типа  $V_2H$ . Сильное увеличение  $N_p$  при отжиге  $H_T^+$ -состояния свидетельствует о том, что пассивация мелких акцепторных атомов путем компенсации является доминирующим процессом при  $E_F < E_v + 0.3 \text{ эВ}$ . Такой механизм пассивации мелких акцепторов ранее рассматривался в [28].

Представленные данные позволяют предложить следующие зарядово-конфигурационные переходы для различных состояний Н в Si:



Согласно [12], энергии активации прямых реакций (1)—(3) равны 0.29, 0.16 и 0.44 эВ соответственно. Энергия прямой реакции (4), представляющей собой переход электрона из валентной зоны на уровень  $H_T^0/H_T^+$ , равна  $\approx 0.3 \text{ эВ}$ . Реакция (5) описывает электронный переход с уровня  $H_T^-/H_T^0$  в зону проводимости и имеет энергию  $\approx 0.2 \text{ эВ}$ . Эти данные позволяют построить схему энергетических уровней  $H_{BC}$  и  $H_T$  в запрещенной зоне, а также соответствующие конфигурационные диаграммы, которые представлены на рис. 4, а и б. Кривые на рис. 4, б пересекаются, так как  $H_T^0$  является метастабильным состоянием, и, следовательно, энергия активации обратной реакции (2) должна быть  $< 0.29 \text{ эВ}$  [12]. Отсюда оценка энергии активации обратной реакции (3) дает значение  $\approx 0.7-0.8 \text{ эВ}$ . Следует отметить, что эта величина согласуется с энергией связи Н с узловыми атомами углерода [13] и бора [29]. Поэтому можно предположить, что Н высвобождается из этих состояний только в виде  $H_T^+$ .

Предложенная модель хорошо согласуется с данными по исследованию состояний Mu в Si и CaAs, опубликованными в последнее время [30]. Нормальный  $Mu_T^0$  и аномальный  $Mu_{BC}^+$  трансформируются в конечное  $\mu_{BC}^+$ -состояние при  $\approx 300$  и  $\approx 150 \text{ К}$  соответственно. Переход  $Mu_{BC}^+ \rightarrow \mu_{BC}^+$  соответствует прямой реакции (2), а переход  $Mu_T^0 \rightarrow \mu_{BC}^+$  может быть описан последовательно обратной реакцией (1) и прямой реакцией (2).  $Mu_T^0$  не может прямо конвертироваться в  $\mu_{BC}^+$  [обратная реакция (4)] вследствие глубокого расположения уровня  $H_T^0/H_T^+$ .

Более того, из нашей модели следует, что уменьшение асимметрии обменного поля  $\mu^+$  между 320 и 420 К [25, 30] происходит из-за вклада прямых реакций (3) и (4), а очень большая величина диамагнитной составляющей ( $\approx 100\%$ ) в сильно легированных *n*-Si и *p*-Si наблюдается благодаря состояниям  $\mu_{\bar{T}}$  и  $\mu_{\bar{T}}$  соответственно.

Из рис. 4, б видно, что при наличии свободных электронов и дырок Н может мигрировать по механизму, подобному механизму Бургуэна—Корбета [31]. Отличие заключается в наличии барьера для обратной реакции (1) и прямой реакции (3). Данный механизм, по-видимому, доминирует при высоких температурах, при которых имеет место интенсивная генерация электронно-дырочных пар. Действительно, энергия миграции Н определяется барьером для прямой реакции (3) и согласуется с энергией миграции Н при высоких температурах [32]. При более низких температурах можно ожидать существенный вклад реакции (1), что объясняет высокую подвижность Н при температурах  $< 200$  К [32]. Нами проведена оценка энергии активации для низкотемпературной стадии диффузии Н [32], которая оказалась равной энергии активации прямой реакции (1).

В *n*-Si реакции (2)—(5) могут привести к образованию пары  $H_{\bar{T}}$  и  $H_{BC}^+$ , расположенных в соседних *T*- и *BC*-междоузлиях. Ожидалось, что пара  $H_{BC}^+ + H_{\bar{T}}$  представляет собой молекулу  $H_2^+$ , которая наблюдалась экспериментально [8]. Действительно, стабильная конфигурация  $H_{BC}^+ + H_{\bar{T}}$  была рассчитана в [33].

Таким образом,  $H_{\bar{T}}$  и  $H_{\bar{T}}$  являются равновесными состояниями Н в Si и действуют как компенсирующие центры. Соответствующие донорный и акцепторный уровни расположены при  $\approx E_v + 0.3$  эВ и  $\approx E_c - 0.2$  эВ. При  $E_c - 0.2$  эВ  $> E_F > E_v + 0.3$  эВ метастабильное состояние  $H_{\bar{T}}$  переходит в  $H_{BC}^+$ , но при температурах  $> 150$  К  $H_{BC}^+$  конвертируется в  $H_{\bar{T}}$  вследствие ионизации донорного уровня  $\approx E_c - 0.16$  эВ. Переходы между различными состояниями Н зависят от концентрации *N*, мелких примесей, температуры и т. д.

## Пассивация мелких акцепторов

Теоретические исследования [23, 34, 35] пассивации мелких акцепторов показывают, что Н локализуется между соседними атомами Si и А (*BM*-конфигурация) и что пассивация является результатом спаривания Н-электрона с электроном ненасыщенной связи. Эта модель подтверждается данными по каналированию [36] и спектроскопии возмущенной угловой корреляции  $\gamma$ -квантов (РАС метод) [37]. Расчетные частоты колебаний Н в *BM*-конфигурации [34, 35] хорошо согласуются с экспериментальными значениями, измеренными при гелиевых температурах [38].

Однако данные РАС [37, 39] и каналирования [36] показывают, что Н локализуется также вблизи *T*-междоузлия в *AB*—*A*-конфигурации. Это состояние преобладает при 300 К [37] и обратимо перестраивается в *BM*-конфигурацию при низких температурах [39]. В [36] установлено, что при 30 К 87% атомов Н локализируются в *BM*-положениях, а 13% — на удалении 0.25 Å от *T*-междоузлий. Облучение приводило к уменьшению *BM*-компоненты до 56% и увеличению *T*-компоненты до 44%. Это можно объяснить радиационно-стимулированной перестройкой *BM*-конфигурации в *AB*—*A*-конфигурацию.

Наличие двух конфигураций АН-центра подтверждается нашими данными [40—42] по исследованию спектров ИК поглощения образцов кремния с высоким содержанием бора и алюминия, имплантированных протонами. В спектре образца с бором, измеренном при 80 К, наряду с полосой 1904 см<sup>-1</sup>, соответствующей *BM*-конфигурации АН-центра [38], наблюдается полоса 1920 см<sup>-1</sup>. Дозовые зависимости и термостабильность ( $\approx 150$  °С) обеих полос совпадают. В то же

время в спектре образца с алюминием наблюдается полоса  $1872 \text{ см}^{-1}$ , поведение которой коррелирует с поведением полосы  $1920 \text{ см}^{-1}$ . Отношение частот  $1920/1872 \approx 1.0256$  превосходно согласуется с соотношением для приведенных масс  $\text{Al}-\text{H}$ - и  $\text{B}-\text{H}$ -осцилляторов  $\sqrt{\mu_{\text{Al}-\text{H}}/\mu_{\text{B}-\text{H}}} \approx 1.0256$ . Этот факт позволяет сделать заключение, что полосы  $1920$  и  $1872 \text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям диполей  $\text{B}^--\text{H}^+$  и  $\text{Al}^--\text{H}^+$ . Отсюда следует, что наряду с  $\text{BM}$ -конфигурацией  $\text{AH}$ -центра существует также  $\text{AB}-\text{A}$ -конфигурация ( $\text{A}^--\text{H}^+$ -центр), в которой имеет место изотопический сдвиг частоты колебания  $\text{A}^--\text{H}^+$ -диполя при замене атома  $\text{A}$ .

$\text{AB}-\text{A}$ -конфигурация была впервые предложена в [43] для объяснения полосы ИК поглощения  $1870 \text{ см}^{-1}$   $\text{BH}$ -комплекса при  $300 \text{ K}$  [44]. Можно сравнить частоту этой полосы с частотой полосы  $1832 \text{ см}^{-1}$  (при  $300 \text{ K}$ ), соответствующей валентному колебанию  $\text{Si}-\text{H}^+$ -антисвязи  $\text{V}_2\text{NH}^+$ -центра (см. выше). Отношение частот  $1870/1832 \approx 1.021$  хорошо согласуется с величиной  $\sqrt{\mu_{\text{Si}-\text{H}}/\mu_{\text{B}-\text{H}}} \approx 1.026$ , что позволяет отнести полосу  $1870 \text{ см}^{-1}$  к валентному колебанию  $\text{B}-\text{H}^+$ -антисвязи. Действительно, в [37] было установлено, что с ростом  $N_p$  имеет место уменьшение характеристической частоты, соответствующей  $\text{AB}-\text{A}$ -конфигурации  $\text{In}-\text{H}$ -комплекса вследствие увеличения расстояния между атомами  $\text{In}$  и  $\text{H}$ , и было сделано предположение, что  $\text{AB}-\text{A}$ -конфигурация соответствует ионной паре  $\text{In}^--\text{H}^+$ . Отсюда можно сделать заключение, что при  $\geq 300 \text{ K}$  преобладает  $\text{AB}-\text{A}$ -конфигурация  $\text{A}^--\text{H}^+$ -центра. Это подтверждается также реактивацией акцепторов [6] при  $300 \text{ K}$  в процессе инжекции неосновных носителей в обедненную зону  $n-p$ -перехода.

### Пассивация мелких доноров

Для объяснения пассивации мелких доноров были предложены две модели, в которых  $\text{H}$  локализуется либо в  $\text{AB}$ -положении к атому  $\text{D}$ , либо в  $\text{AB}$ -положении к атому  $\text{Si}$  ( $\text{AB}-\text{Si}$ -конфигурация) [27]. Эксперименты [15, 16, 42, 45] и теоретические расчеты [23, 46] показали, что стабильной является  $\text{AB}-\text{Si}$ -или близкая к ней  $\text{T}-\text{Si}$ -конфигурация (рис. 3, б). Согласно расчетам [46],  $\text{Si}-\text{D}$ -связь обрывается, атомы  $\text{Si}$  и  $\text{D}$  значительно смещаются из своих положений,  $\text{H}$  образует  $\text{Si}-\text{H}$ -ковалентную антисвязь, а два электрона атома  $\text{D}$  образуют неподеленную пару. На основе этой модели были объяснены спектры ИК поглощения ионно-имплантированных образцов  $\text{Si}:\text{P}$ ,  $\text{Si}:\text{Sb}$  и  $\text{Si}:\text{As}$ , обработанных при  $120^\circ\text{C}$  в  $\text{H}$ -плазме [16]. Полосы поглощения при  $\approx 810$  и  $\approx 1560 \text{ см}^{-1}$  были отнесены к деформационному и валентному колебаниям  $\text{Si}-\text{H}$ -антисвязи, а поглощение при  $\approx 1660 \text{ см}^{-1}$  было отнесено к другому комплексу, содержащему дефект обработки.

Однако в [23] полагается, что релаксация атомов  $\text{Si}$  и  $\text{D}$  незначительна и что пассивация является результатом образования нейтральной  $\text{D}^+-\text{H}^-$ -пары с  $\text{H}$  в  $\text{T}-\text{Si}$ -положении. Эта модель подтверждается нашими данными, из которых следует, что  $t$ -полосы (рис. 1) не соответствуют валентным колебаниям  $\text{Si}-\text{H}$ -антисвязи, а являются обертонами деформационных колебаний. Это подтверждается сильной температурной зависимостью интенсивности  $t$ -полос, что не является характерным для полос поглощения, соответствующих  $\text{Si}-\text{H}$ -валентным колебаниям. Сильная температурная зависимость поглощения при  $\approx 1560 \text{ см}^{-1}$  в [16] была объяснена влиянием резонанса Фано, представляющим собой взаимодействие локальных колебаний со свободными носителями. Действительно,  $N_n$  в образцах, исследованных в [16], была высокой. Однако в наших образцах  $N_n$  была незначительной благодаря компенсации радиационными дефектами. Поэтому мы полагаем, что влияние резонанса Фано на спектры, исследованные в [16], проявилось

прежде всего не в температурной зависимости поглощения при  $\approx 1560 \text{ см}^{-1}$ , а в исчезновении слабых компонентов расщепления фундаментальных и обертоновых  $d$ - и  $t$ -полос.

## Пассивация радиационных дефектов

Эксперименты [19, 47–49] и теоретические расчеты [50, 51] показывают, что вакансии ( $V$ ) и  $V_2$  пассивируются путем замыкания оборванных Si-связей атомами H. В процессе захвата атомов H в окрестности  $V$  и  $V_2$  преобладают комплексы с четным числом атомов H [19]. Например,  $V_22H$  перестраивается в  $V_24H$  и  $V_26H$  без образования стабильных комплексов  $V_23H$  и  $V_25H$  с неспаренным электроном, которые должны иметь акцепторный характер. Так как при  $E_F > E_v + 0.3 \text{ эВ}$  преобладает состояние  $H_{BC}^+$ , преобладание комплексов с четным числом атомов H (предположительно донорного характера) является результатом эффективного захвата  $H^+$  акцепторными центрами с нечетным числом атомов H. Этот эффект объясняет  $p$ - $n$ -конверсию  $p$ -Si в  $n$ -Si и уменьшение скорости введения компенсирующих акцепторных дефектов с ростом  $N_H$  [48].

Одним из основных дефектов в Si с примесью кислорода является комплекс ' $V+O$ ' ( $A$ -центр). Акцепторный уровень  $A$ -центра нейтрализуется также путем замыкания оборванных Si-связей двумя атомами H ( $A2H$ -центр) [20, 42]. Промежуточный комплекс  $AH$  с одним атомом H и неспаренным электроном является акцептором и эффективно взаимодействует с  $H^+$  с образованием  $A2H$ -центра. Термическая стабильность  $AH$ - и  $A2H$ -центров ( $450^\circ\text{C}$ ) совпадает со стабильностью комплекса ' $V+2O$ ' [52]. Поэтому можно предположить, что отжиг  $AH$ - и  $A2H$ -центров происходит в результате обрыва Si—O—Si-связи и «выталкивания» атома O. С другой стороны, возможно, что атом O понижает стабильность Si—H-связей. Такой эффект имеет место в случае комплексов атомов H с кислородсодержащими вакансионными дефектами в  $p$ -Si с уровнями  $E_v + 0.15 \text{ эВ}$ ,  $E_v + 0.25 \text{ эВ}$ ,  $E_v + 0.33 \text{ эВ}$  и  $E_v + 0.41 \text{ эВ}$ , которые стабильны до  $450^\circ\text{C}$  и реактивируются при  $440^\circ\text{C}$  вследствие распада Si—H-связей [40, 41].

Большой интерес представляет нейтрализация комплекса ' $V$  + донорный атом' ( $E$ -центр). В этом случае атомы H локализуются на Si—H-ковалентных связях с преимущественным образованием  $EH$ - и  $E3H$ -центров с нулевым электронным спином [20].  $E3H$ -центр является нейтральным в  $n$ -Si.

## Пассивация примесей переходных металлов и серы

Наши исследования НЕСГУ спектров образцов  $n$ -Si, обработанных в H-плазме, позволили установить ряд не наблюдавшихся ранее [53, 54] особенностей в процессе пассивации и реактивации уровней ПМ (Au, Pt, Ir и Rh) и серы (S).

После обработки образцов в H-плазме при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч наблюдается удаление уровней в Si (Pt) ( $E_c - 0.24 \text{ эВ}$ ), Si (Au) ( $E_c - 0.21 \text{ эВ}$ ;  $E_c - 0.55 \text{ эВ}$ ), Si (Ir) ( $\equiv E_c - 0.24 \text{ эВ}$ ;  $E_c - 0.28 \text{ эВ}$ ;  $E_c - 0.56 \text{ эВ}$ ), Si (Rh) ( $E_c - 0.32 \text{ эВ}$ ;  $E_c - 0.55 \text{ эВ}$ ) и Si (S) ( $E_c - 0.18 \text{ эВ}$ ;  $E_c - 0.27 \text{ эВ}$ ;  $E_c - 0.52 \text{ эВ}$ ). Изохронный отжиг (5 мин) образцов в диапазоне  $250$ — $700^\circ\text{C}$  с шагом  $50^\circ\text{C}$  обуславливает частичное ( $>20\%$ ) восстановление уровней ПМ и S при  $400$ — $450^\circ\text{C}$ . Кроме этого, в спектрах образцов с примесями ПМ наблюдается появление ряда новых пиков (рис. 5). Уровень Pt ( $E_c - 0.24 \text{ эВ}$ ) после частичного восстановления перестраивается в уровень  $E_c - 0.56 \text{ эВ}$ . Подобная трансформация наблюдается и в случае уровней Rh ( $E_c - 0.32 \text{ эВ}$  и  $E_c - 0.55 \text{ эВ}$ ). Уровни  $E_c - 0.18 \text{ эВ}$ ,  $E_c - 0.23 \text{ эВ}$  и  $E_c - 0.28 \text{ эВ}$  в Si (Au) и  $E_c - 0.17 \text{ эВ}$  в Si (Ir) образуются также в процессе отжига образцов, облученных  $\alpha$ -частицами с энергией  $4.7 \text{ МэВ}$  или обработанных в Ag-плазме. Уровни  $E_c - 0.44 \text{ эВ}$  в Si (Au) и  $E_c - 0.47 \text{ эВ}$  в Si (Ir) появляются только в случае обработки образцов в H-плазме. Уровень



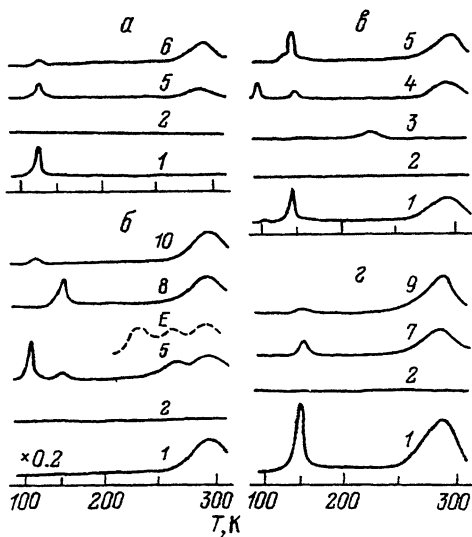


Рис. 5. Спектры НЕСГУ Si *n*-типа с примесью Pt (*a*), Au (*б*), Ir (*в*) и Rh (*г*), измеренные до (1) и после (2) обработки в высокочастотной Н-плазме при температуре 200 °С в течение 1 ч и в процессе последующего отжига.

$T, ^\circ\text{C}$ : 3 — 250, 4 — 350, 5 — 450, 6 — 500, 7 — 550, 8 — 600, 9 — 650, 10 — 700.

$E_c$ —0.44 эВ отличается от уровня  $E$ -центра [55], что видно на спектре Si (Au), облученного  $\alpha$ -частицами (рис. 5, спектр дан штриховой линией).

Частичное восстановление уровней ПМ и S обусловлено плазменным геттерированием [56]. Эффект геттерирования уменьшается, если образцы защищены от прямого воздействия плазмы.

Температура реактивации ПМ и S является достаточно высокой и совпадает с температурой реактивации А-центра [20]. Можно предположить, что структурная перестройка окружения ПМ и S в процессе взаимодействия с атомами Н [57, 58] ведет к образованию нейтральных комплексов вакансионного типа, в окрестности которых атомы Н локализуются на Si—Н-ковалентных связях, и что ПМ и S реактивируются путем обрыва Si—Н-связей. Действительно, согласно расчетам в [58], атомы Н обуславливают смещение узлового S-атома в направлении  $\langle 100 \rangle$  с образованием Si—S—Si и Si—Н-связей в окрестности вакантного узла (VSH- и VS2H-центры). Очевидно, что структура VS2H-центра подобна структуре A2H-центра [20, 42].

Модель пассивации ПМ путем образования комплекса вакансионного типа согласуется с теоретическим предсказанием [59] о том, что глубокие уровни узловых атомов  $4d$  ПМ в запрещенной зоне обусловлены оборванными связями  $V$ . Экспериментальные данные, полученные в последнее время [60], показывают, что атом ПМ ( $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$ ) смещается из узла и образует диэдрическую Si—ПМ—Si-связь, а два других атома Si образуют реконструированную Si—Si-связь. Антисвязывающая комбинация орбиталей этих атомов и  $d$ -орбиталь атома ПМ могут обуславливать акцепторный уровень в запрещенной зоне. Можно предположить, что захват атомов Н на оборванные Si-связи приведет к образованию как нейтрального, так и электрически активного комплексов, как в случае вакансионных дефектов. Этим можно объяснить появление новых состояний в процессе пассивации и реактивации уровней ПМ.

- [1] Hydrogen in Semiconductors / Ed. by M. Stutzmann, J. Chevallier. Amsterdam, 1991. 581 p. (Physica B. 1991. V. 170).
- [2] Van de Walle C. C., Denteneer P. J. H., Bar-Yam Y., Pantelides S. T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 10791—10807.
- [3] Горелкинский Ю. В., Невинный Н. Н. // Письма ЖТФ. 1987. Т. 13. С. 105—109.
- [4] Kiefl R. F., Celio M., Estle T. L., Kreitzman S. R., Luke G. M., Rizeman T. M., Ansaldo E. A. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 224—226.
- [5] Nielsen B. B. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6353—6367.
- [6] Tavendale A. J., Alexiev D., Williams A. A. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. P. 316—318.
- [7] Tavendale A. J., Alexiev D., Williams A. A. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. P. 949—951.
- [8] Johnson N. M., Herring C. // Shallow Impurities in Semicond. 1988 / Ed. by B. Monemar. Inst. Phys. Conf. Ser. N 95. Bristol—Philadelphia, 1989. P. 415—424.
- [9] Capizzi M., Mittiga A. // Physica B. 1987. V. 146. P. 19—29.
- [10] Johnson N. M., Herring C. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. P. 1581—1584.
- [11] Johnson N. M., Herring C. // Def. Semicond. 15 / Ed. by G. Ferenczi. Mat. Sci. Forum. 1989. V. 38-41. P. 961—965.
- [12] Holm B., Nielsen K. B., Nielsen B. B. // Abstracts of VI Trieste ICTP—IUPAP Semicond. Simp. OLN. 1990. P. 85.
- [13] Endrös A. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 70—73.
- [14] Borenstein J. T., Angell D., Corbett J. W. // Characterization of the Structure and Chemistry of Materials / Ed. by B. C. Larson, M. Rulle, D. N. Seidman. Mat. Res. Soc. Pittsburgh, 1989. P. 209—215.
- [15] Токмолдин С. Ж., Мукашев Б. Н., Тамендаров М. Ф. // ЖПС. 1989. Т. 50. С. 495—497.
- [16] Bergman K., Stavola M., Pearton S. J., Lopata J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 2770—2773.
- [17] Cheng L. J., Corelli J. C., Corbett J. W., Watkins C. D. // Phys. Rev. 1966. V. 152. P. 761—774.
- [18] Nielsen B. B., Olajos J., Grimmeiss H. G. // Def. in Semicond. 15 / Ed. by G. Ferenczi. Mat. Sci. Forum. 1989. V. 38-41. P. 1003—1007.
- [19] Mukashev B., Tokmoldin S., Tamendarov M. // Def Control in Semicond. / Ed. by K. Sumino. Amsterdam—N. Y.—Oxford—Tokyo, 1990. P. 429—434.
- [20] Mukashev B. N., Tokmoldin S. Zh., Tamendarov M. F., Frolov V. V. // Hydrogen in Semicond. / Ed. by M. Stutzmann, J. Chevallier. Amsterdam, 1991. P. 545—549 (Physica B. 1991. V. 170).
- [21] Newman R. C. // Adv. Phys. 1969. V. 18. P. 545—663.
- [22] Elliott R. J., Hayes W., Jones G. D., MacDonald H. F., Sennett C. // Proc. Royal Soc. 1965. V. 289. P. 1—33.
- [23] Chang K. J., Chadi D. J. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1422—1425.
- [24] Johnson N. M., Doland C., Ponce F., Walker J., Anderson G. // Hydrogen in Semicond. / Ed. by M. Stutzmann, J. Chevallier. Amsterdam, 1991. P. 3—20. (Physica B. 1991. V. 170).
- [25] Patterson B. D. // Rev. Mod. Phys. 1988. V. 60. P. 69—159.
- [26] Kleinhenz R. L., Lee Y. H., Singh V. A., Mooney P. M., Jaworowski A., Roth L. M., Corelli J. C., Corbett J. W. // Def. a. Rad. Eff. in Semicond. / Ed. by J. H. Albany. Inst. Phys. Conf. Ser. N 46. Bristol—London, 1979. P. 200—204.
- [27] Johnson N. M., Herring C., Chadi D. J. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 769—772.
- [28] Pantelides S. T. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 995—997.
- [29] Herrero C. P., Stutzmann M., Breitschwerdt A., Santos P. V. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 1054—1058.
- [30] Kreitzman S. R., Pfiz T., Sun-Mack S., Riseman T. M., Brewer J. H., Williams D. L., Estle T. L. // Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance / Ed. by S. F. J. Cox, G. H. Eaton, D. Herlach, V. P. Koptev. Basel, 1990. P. 561—566.
- [31] Bourgojn J. C., Corbett J. W. // Phys. Lett. 1972. V. 36A. P. 135—137.
- [32] Pearton S. J. // J. Electr. Mater. 1985. V. 14A. P. 737—743.
- [33] Chang K. J., Chadi D. F. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 937—940.
- [34] DeLeo G. G., Fowler W. B. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 6861—6864.
- [35] Denteneer P. J. H., Van de Walle C. G., Pantelides S. T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 10809—10824.
- [36] Nielsen B. B., Andersen J. U., Pearton S. J. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 321—324.
- [37] Wichert T., Skudlik H., Deicher M., Grübel G., Keller R., Recknagel E., Song L. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 2087—2090.
- [38] Stavola M., Pearton S. J., Lopata J., Dautremont-Smith W. C. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 1086—1088.
- [39] Baurichter A., Deubler S., Förkel D., Uhrmacher M., Wolf H., Witthuhn W. // Shallow Impurities in Semicond. 1988 / Ed. by B. Monemar. Inst. Phys. Conf. Ser. N 95. Bristol—Philadelphia, 1989. P. 471—476.
- [40] Мукашев Б. Н., Токмолдин С. Ж., Тамендаров М. Ф., Абдуллин Х. А., Чихрай Е. В. // ФТП. 1988. Т. 20. С. 1020—1024.

- [41] Abdullin Kh. A., Mukashev B. N., Tamendarov M. F., Tashenov T. B., Tokmoldin S. Zh., Chikhrai E. V. // *Shallow Impurities in Semicond.* 1988. / Ed. by B. Monemar. Inst. Phys. Conf. Ser. N 95. Bristol—Philadelphia, 1989. P. 477—481.
- [42] Mukashev B. N., Tamendarov M. F., Tokmoldin S. Zh. // *Def. in Semicond.* 15 / Ed. by G. Ferenczi. Mat. Sci. Forum. 1989. V. 38-41. P. 1039—1043.
- [43] Assali L. V. C., Leite J. R. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 980—982.
- [44] Pankove J. I., Zanzucchi P. J., Magee C. W., Lucovsky C. // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 45. P. 421—423.
- [45] Bergman K., Stavola M., Pearton S. J., Lopata J., Hayes T., Grimmeiss H. G. // *Def. in Semicond.* 15 / Ed. by G. Ferenczi. Mat. Sci. Forum. 1989. V. 38-41. P. 1015—1019.
- [46] Denteneer P. J. H., Van de Walle C. C., Pantelides S. T. // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. P. 3885—3888.
- [47] Stein H. J. // *J. Electr. Mater.* 1975. V. 4. P. 157—174.
- [48] Mukashev B. N., Tamendarov M. F., Tokmoldin S. Zh., Frolov V. V. // *Phys. St. Sol. (a).* 1985. V. 91. P. 509—522.
- [49] Tokмолдин С. Ж., Мукашев Б. Н., Тамендаров М. Ф. // *ЖПС.* 1989. Т. 50. С. 336—338.
- [50] Singh V. A., Weigel C., Corbett J. W., Roth L. M. // *Phys. St. Sol.(b).* 1977. V. 81. P. 637—646.
- [51] Frolov V. V., Mukashev B. N. // *Phys. St. Sol.(b).* 1988. V. 148. P. K105—K107.
- [52] Lindström J. L., Svensson B. G. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986. V. 59. P. 45—58.
- [53] Pearton S. J., Haller E. E. // *J. Appl. Phys.* 1983. V. 54. P. 3613—3615.
- [54] Pensl G., Roos G., Holm C., Sirtl E., Johnson N. M. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. P. 451—454.
- [55] Elkin E. L., Watkins C. D. // *Phys. Rev.* 1968. V. 174. P. 881—897.
- [56] Koveshnikov S. V., Yakimov E. B., Yarykin N. A., Yunkin V. A. // *Def. Control in Semicond. / Ed. by K. Sumino. Amsterdam—N. Y.—Oxford—Tokyo,* 1990. P. 519—523.
- [57] Pearton S. J., Corbett J. W., Shi T. S. // *Appl. Phys.* 1987. V. A43. P. 153—195.
- [58] Yapsir A. S., Deak P., Singh R. K., Snyder L. C., Corbett J. W., Lu T. M. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 38. P. 9936—9940.
- [59] Beeler F., Sheffler M. // *Def. in Semicond.* 15 / Ed. by G. Ferenczi. Mat. Sci. Forum. 1989. V. 38-41. P. 257—261.
- [60] Van Osten A. B., Son N. T., Vlasenko L. S., Ammerlaan C. A. J. // *Def. in Semicond.* 15 / Ed. by G. Ferenczi. Mat. Sci. Forum. 1989. V. 38-41. P. 355—359.

Физико-технический институт  
АН Казахстана  
Алма-Ата

Получена 10.12.1991  
Принята к печати 13.02.1992