

## Обнаружение низкотемпературной диффузии примесных атомов алюминия в имплантированном водородном кремнии

© Ю.В. Горелкинский, Б.Н. Мукашев, Х.А. Абдуллин

Физико-технический институт Министерства науки — Академии наук Республики Казахстан, 480082 Алматы, Казахстан

(Получена 20 марта 1997 г. Принята к печати 2 октября 1997 г.)

Методом ЭПР изучены образцы монокристаллического кремния, легированного примесью алюминия и имплантированного атомами водорода при температуре  $\sim 80$  К. Обнаружены два новых ЭПР спектра, обозначенные как Si-AA15 и Si-AA16. Сверхтонкая структура спектров однозначно показывает, что в состав дефектов AA15 и AA16 вовлечены два и один атом алюминия соответственно. Формирование пар Al–Al (дефект AA15) свидетельствует о сильной миграции примесных атомов алюминия. Миграция, происходящая в эксперименте при  $T \leq 200$  К, не может быть нормальной или инжекционно-ускоренной диффузией. Обсуждаются возможные модели примесных межузельных пар Al–Al и механизм водородно-ускоренной миграции.

### Введение

Известно [1], что скорость миграции межузельных атомов может радикально увеличиваться под действием различных физических воздействий. Например, одиночные межузельные атомы алюминия  $Al_i$ , которым соответствует спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) Si-G18 [1,2], стабильны до 500 К, однако в условиях инжекции неравновесных свободных носителей они отжигаются при 300 К, а энергия активации процесса диффузии уменьшается от 1.2 до 0.3 эВ [3]. Температура отжига межузельных атомов бора  $B_i$  [4] и углерода  $C_i$  [5,6] также понижается более чем на 100 К в условиях инжекции носителей. Собственные межузельные атомы подвижны в условиях электронного облучения даже при 4.2 К [1,2]. Во всех этих случаях энергия, необходимая для активации процесса миграции, передается межузельному атому при рекомбинации неравновесных электронов и дырок посредством различных механизмов электрон-фононного взаимодействия [3].

Другим случаем ускоренной диффузии является водородно-ускоренная диффузия. При обработке образцов в водородной плазме при температурах  $\sim 350$  К наблюдалось более быстрое формирование кислородных термодоноров [7], чем при термическом отжиге при такой же температуре. Аналогичный эффект наблюдался в образцах, подвергнутых отжигу в атмосфере водорода при  $T \sim 900\text{--}1300^\circ\text{C}$  с последующей закалкой к комнатной температуре [8]. Эти результаты свидетельствуют о каталитическом действии атомов водорода на диффузию межузельного кислорода. Для объяснения микроскопического механизма водородно-ускоренной диффузии примеси кислорода предложены теоретические модели [9,10].

В настоящей статье мы сообщаем о наблюдении эффекта ускоренной диффузии атомов алюминия в кремнии, легированном водородом. Миграция атомов алюминия регистрировалась по появлению ранее не известного спектра ЭПР (обозначенного как Si-AA15), возникающего от дефекта, в структуру которого вовлечены

два почти эквивалентных атома алюминия. Очевидно, что формирование пар Al–Al может происходить только при диффузии атомов алюминия. Такая миграция, происходящая в наших опытах по крайней мере при  $T < 200$  К, не может быть рекомбинационно-ускоренной диффузией. Необходимость введения в образцы атомов водорода для формирования пар Al–Al свидетельствует о водородно-ускоренной диффузии.

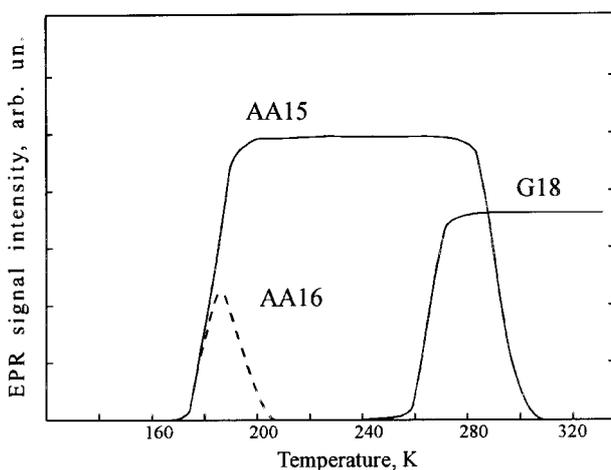
### Эксперимент

Исследовались образцы зонно-очищенного кремния (FZ-Si), легированного алюминием до концентрации  $5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Образцы размерами  $15 \times 1 \times 0.5$  мм вырезались из пластин кремния, ориентированных в плоскости {111}, при этом длинная сторона образцов соответствовала оси  $\langle 011 \rangle$  кристалла. Введение примеси водорода в образцы осуществлялось двумя путями: ионной имплантацией протонов или отжигом образцов в парах воды. В первом случае образцы облучались протонами с энергией 30 МэВ. Ионный пучок при этом был перпендикулярен плоскости образца. Поскольку пробег протонов с энергией 30 МэВ в кремнии составляет  $\sim 5$  мм, для легирования образцов атомами водорода перед образцом устанавливался алюминиевый поглотитель толщиной  $\sim 4$  мм. Для более равномерного распределения протонов по образцу в процессе облучения устанавливались дополнительные алюминиевые фольги различной толщины (50–300 мкм). С учетом ширины стравлинга протонов с энергией 30 МэВ в кремнии ( $\sim 150$  мкм) и типичной общей дозы  $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  средняя объемная концентрация водорода после имплантации составляла  $\sim 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Имплантация проводилась при температуре  $\sim 80$  К, после чего без промежуточного нагрева образцы транспортировались в криостат для измерений ЭПР. Во втором способе введения в образцы атомов водорода исходные образцы помещались в запаянную кварцевую ампулу, содержащую несколько миллиграмм воды, отжигались при температуре  $\sim 1200^\circ\text{C}$  в течение

примерно часа и закаливались к комнатной температуре. Такая термообработка приводит к легированию образцов водородом до концентрации  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$  [11]. Эти образцы вместе с контрольными облучались при  $\sim 80 \text{ K}$  протонами без поглотителя. Поскольку пробег протонов с энергией 30 МэВ почти на порядок превышал толщину образца, все протоны тормозились за пределами образца и при облучении вводились только радиационные дефекты, однородно распределенные по объему образца. В качестве контрольных использовались также образцы, облученные  $\alpha$ -частицами с энергией  $\sim 40 \text{ МэВ}$ . Все измерения ЭПР проводились при температуре образцов 77 K на частоте  $\sim 37 \text{ ГГц}$  в режиме поглощения.

## Экспериментальные результаты

После имплантации водорода при 80 K и до отжига образцов в спектрах ЭПР присутствуют лишь известные центры. В отличие от случая электронного облучения [1,2] спектры ЭПР межузельного алюминия Si-G18 непосредственно после облучения или имплантации водорода не был обнаружен ни в легированных водородом, ни в контрольных образцах. При проведении изохронного отжига в легированных водородом образцах в температурной области 180–200 K появляются ранее не известные спектры, обозначенные как Si-AA15 и Si-AA16 (рис. 1). Интенсивности этих спектров были выше в образцах, в которые водород вводился при ионной имплантации до концентрации  $\sim (1-5) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , и увеличивались пропорционально концентрации водорода. В образцах, насыщенных водородом при высокой температуре (с концентрацией водорода  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), интенсивность спектров AA15 и AA16 была ниже примерно в 3–5 раз, не зависела от режима закалки и была одинакова как в охлажденных на воздухе, так и в закаленных в воду образцах. Спектры AA15 и AA16 отсутствуют



**Рис. 1.** Температурная область формирования и отжига центров AA15 и AA16 в образце FZ-Si(Al), имплантированно-го при температуре 80 K протонами дозой, соответствующей объемной концентрации водорода  $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

в образцах, которые не подвергались предварительной термообработке в парах воды при  $\sim 1200^\circ \text{C}$  и облучались  $\alpha$ -частицами либо протонами без поглотителя.

Спектр AA15 состоит из 11 групп линий. На рис. 2, а показано по две группы линий со стороны низкого и высокого поля. Наблюдаемая структура спектра свидетельствует, что в состав центра AA15 входят два ядра ( $\alpha$  и  $\beta$ ) со спином  $I = 5/2$ , природной распространенностью 100% и с близкими параметрами сверхтонкого взаимодействия (СТВ). Такие ядра в наших образцах могут принадлежать только атомам  $^{27}\text{Al}$ . Каждая группа линий соответствует определенному значению  $m_I$  проекции суммарного ядерного момента  $I = I_\alpha + I_\beta$ . Спектр AA16 может быть описан как возникающий от анизотропного дефекта  $C_{1h}$  симметрии спиновым гамильтонианом

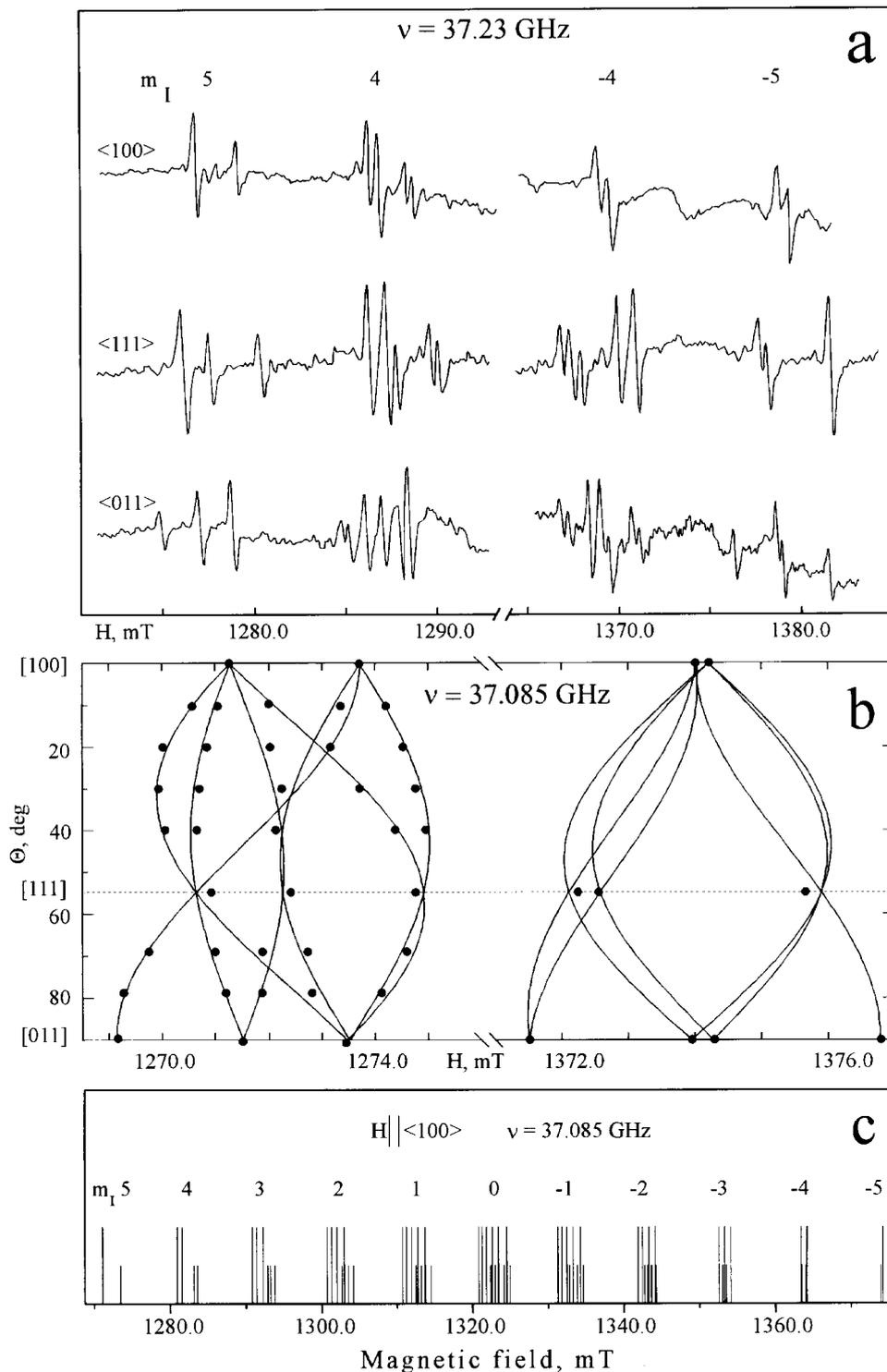
$$H = \mu_B \mathbf{HgS} + \sum_{j=\alpha,\beta} \mathbf{SA}_j \mathbf{I}_j, \quad (1)$$

где первый член описывает электронное зеемановское взаимодействие, а второй — СТВ. Как оказалось, параметры СТВ ядер близки, но не равны. Неэквивалентность ядер  $\alpha$  и  $\beta$  хорошо видна из структуры внутренних групп линий, соответствующих  $m_I = 4, 3$  и 2. В случае эквивалентных ядер расщепление внутри каждой группы возникало бы за счет снятия вырождения для линий с различными значениями суммарного ядерного момента  $I$ , линии внутри групп не были бы эквидистантны и сдвиг каждой линии был бы пропорционален  $I(I+1) - m^2$ . В нашем случае положения линий спектра удовлетворительно описываются формулой, учитывающей поправку 2-го порядка [12] отдельно для ядер  $\alpha$  и  $\beta$ :

$$g\beta H \cong h\nu_0 - \sum_{j=\alpha,\beta} \left\{ A_j m_j + (\langle A_j \rangle^2 / 2g\beta H) \times [I_j(I_j + 1) - m_j^2] \right\} \quad (2)$$

(где  $\beta$  — магнетон Бора,  $\nu_0$  — частота СВЧ поля), поэтому расщепление внутри групп обусловлено различием в тензорах СТВ —  $A_\alpha$  и  $A_\beta$ . Из анализа экспериментальных угловых зависимостей спектра AA15 были определены главные значения и оси тензоров  $g$ ,  $A_\alpha$  и  $A_\beta$ , приведенные на рис. 3 и в таблице. Все три тензора имеют симметрию  $C_{1h}$ . Максимальное расхождение между вычисленными (рис. 2, б) и экспериментальными угловыми зависимостями спектра AA15 наблюдается для  $\mathbf{H} \parallel \langle 111 \rangle$  и составляет  $\sim 0.3 \text{ мТл}$ . Вычисленные с использованием констант  $g$  и  $A$ -тензоров угловые зависимости  $g$ -фактора и сверхтонкого расщепления для различных эквивалентных позиций центра AA15 приведены на рис. 4. Максимальные значения  $A_\alpha$  и  $A_\beta$  лежат на оси  $\langle 011 \rangle$ , т. е. соответствующие молекулярные орбитали ориентированы перпендикулярно плоскости симметрии дефекта.

Данные СТВ анализировались так же, как это делалось для других дефектов в кремнии [13], в при-



**Рис. 2.** *a* — спектры ЭПР Si-AA15 в образце FZ-Si(Al), имплантированного протонами при температуре  $\sim 80 \text{ K}$  и подвергнутого отжигу при  $200 \text{ K}$  в течение 10 мин. Показаны группы линий с проекцией суммарного ядерного спина  $m_i = 5$  и  $4$  (часть спектра со стороны низкого магнитного поля) и  $-5$ ,  $-4$  (часть спектра со стороны высокого магнитного поля) для трех ориентаций образца. Температура измерения  $77 \text{ K}$ . Указаны значения проекции ядерного спина в предположении, что константа СТВ положительна. *b* — экспериментальные значения (точки) и расчетные угловые зависимости (сплошные кривые) положений линий спектра AA15 с  $m_i = 5$  и  $-5$  (при расчете использованы константы  $g$ - и  $A$ -тензоров из таблицы). *c* — общий вид спектра для ориентации  $H \parallel \langle 100 \rangle$ , полученный с использованием параметров из таблицы.

Параметры ЭПР спектров AA15 и AA16 и коэффициенты молекулярной ВФ ( $\alpha^2$  — изотропная часть,  $\beta^2$  — анизотропная часть СТВ и  $\eta^2$  — степень локализации ВФ)

Спектр ЭПР	$g(\pm 0.0003)$	A, МГц	$\alpha^2$	$\beta^2$	$\eta^2$
AA15	$g_1 = 2.0008$ $g_2 = 2.0025$ $g_3 = 2.0035$ $\Theta = 70 \pm 1^\circ$	$^{27}\text{Al}_\alpha$ $A_1 = 276.8$ $A_2 = 318.0$ $A_3 = 290.1$ $\Theta = 20 \pm 1^\circ$	0.35	0.65	0.18
		$^{27}\text{Al}_\beta$ $A_1 = 267.3$ $A_2 = 285.5$ $A_3 = 277.5$ $\Theta = 33 \pm 1^\circ$			
AA16	$g = 2.0035$	$^{27}\text{Al}$ $A_{\parallel} = 823$ $A_{\perp} = 836$	0.80	0.20	0.29

ближении метода линейной комбинации ( $3s$ ,  $3p$ ) орбиталей для волновой функции (ВФ) парамагнитного электрона центра AA15. С учетом параметров ВФ атома алюминия:  $|\psi_{3s}(0)|^2 = 20.4 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$  и  $\langle r_{3p}^{-3} \rangle = 8.95 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$  [13] было вычислено, что степень локализации ВФ на ядрах  $\alpha$  и  $\beta$  составляет примерно 18 и 10% соответственно, и вклад  $3s$ -состояния составляет  $\sim 50\%$  (см. таблицу).

Спектр ЭПР AA16 состоит из шести групп линий, что указывает на присутствие в структуре этого дефекта одного атома алюминия. На рис. 5 показаны две из шести групп линий со стороны низкого и высокого магнитного поля. Для спектра AA16 было обнаружено, что  $g$ -фактор имеет слабую анизотропию со средним значением  $g = 2.0035$ ; тензор СТВ имеет тригональную симметрию (см. таблицу). Степень локализации ВФ на ядре Al составляет  $\sim 30\%$ , а доля  $3s$ -состояния  $\sim 80\%$ .

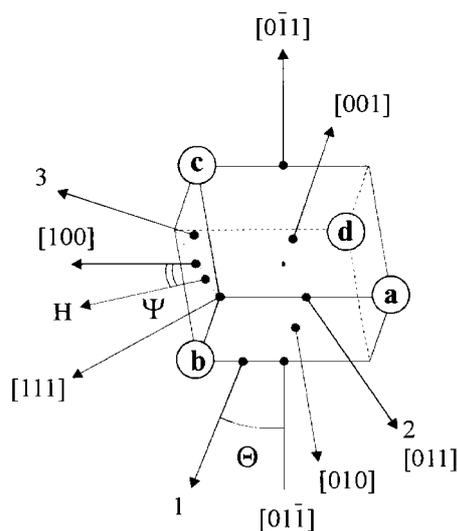


Рис. 3. Главные значения и направления осей  $g$ -,  $A_\alpha$ - и  $A_\beta$  — тензоров для одной из эквивалентных позиций ( $cb$  на рис. 4) дефекта AA15.

Отношение сигнал/шум для спектров AA15 и AA16 было недостаточным чтобы зарегистрировать запрещенные переходы и учесть вклад квадрупольного взаимодействия для ядер  $^{27}\text{Al}$ . По-видимому, игнорирование этого вклада в гамильтониан приводит к заметному ( $\sim 0.3$  мТл) расхождению для вычисленных и экспериментальных угловых зависимостей спектров AA15 и AA16. Однако, если принять во внимание, что при направлении магнитного поля, например, вдоль оси [111] в плоскости (011) кристалла спектр AA15 распадается на 108 линий, то оказывается, что интенсивность спектра AA15 является доминирующей по сравнению с другими дефектами. Амплитуда спектра не изменяется до температуры отжига 300 К. После отжига при комнатной температуре спектр AA15 исчезает. Отметим, что как в легированных водородом, так и в контрольных образцах спектр Si-G18 ( $\text{Al}_i$ ) появляется после отжига образцов при 260–280 К, и не обнаружено корреляции в поведении центров Si-AA15 и Si-G18. Как отмечено выше, спектр AA16 появляется после отжига при 200 К одновременно с AA15. Однако повторный нагрев образца до 200 К приводит к необратимому исчезновению спектра. Такая узкая температурная область существования дефекта может свидетельствовать о том, что центр AA16 является промежуточным или метастабильным состоянием дефекта при формировании пар Al–Al (центр AA15).

## Обсуждение результатов

Формирование дефекта AA15, включающего в свою структуру два примесных атома Al, является доказательством того, что произошла миграция атома Al на расстояние более чем сто постоянных решетки при температуре ниже 200 К. Экспериментальные данные свидетельствуют о важной роли атомов водорода в этом процессе. Действительно, хотя при бомбардировке образца частицами высоких энергий происходит генерация неравновесных электронов и дырок, наблюдаемая нами длиннопробежная миграция атомов алюминия не может

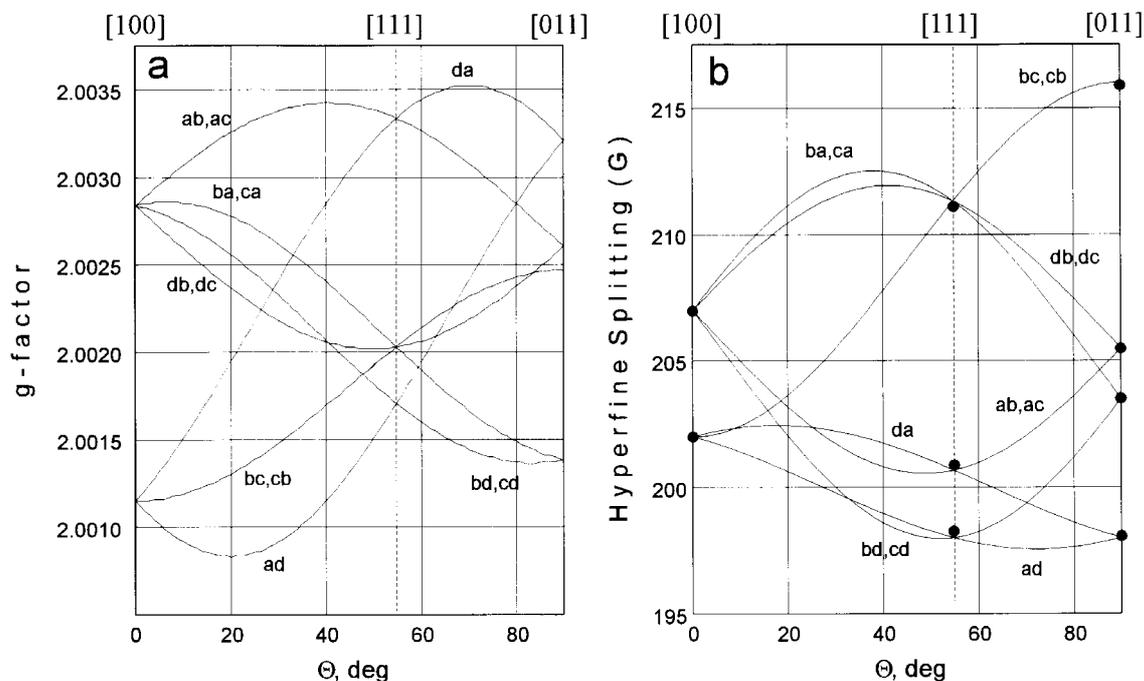


Рис. 4. Расчетные угловые зависимости  $g$ -фактора (а) и сверхтонкого расщепления ( $A = A_\alpha + A_\beta$ ) (b) для центра AA15.

быть инжекционно-ускоренной. Даже в предположении, что при облучении достигаются условия насыщения скорости отжига центров  $Al_i$  по уровню инжекции, характерное время отжига межузельных атомов алюминия, согласно данным работы [2], составит  $\sim 10^9$  ч при

$\sim 80$  К. С другой стороны, характерное время, в течение которого может происходить инжекционно-ускоренная диффузия, не может превосходить время облучения, т. е. в нашем случае  $\sim 1$  ч. Следовательно, инжекционно-ускоренный механизм не может быть причиной диффузии атомов алюминия. Диффузия также не может быть радиационно-ускоренной, поскольку центр AA15 не наблюдался в контрольных образцах, облученных  $\alpha$ -частицами или протонами. Возникает вопрос о том, какой механизм приводит к ускоренной диффузии примеси алюминия.

Как известно, примесные пары  $Al_i-Al_s$  (центры G19 и G20 [1]) образуются в результате вытеснения собственными межузельными атомами ( $Si_i$ ) узельных атомов  $Al_s$  в  $T_d$ -междоузлия по реакции замещения [6]



и последующей миграции и захвата центров  $Al_i$  узловыми атомами Al при температурах  $\sim 500$  К. В нашем случае температура, при которой образуются примесные пары Al-Al (дефект AA15), существенно ниже (рис. 1). Структура дефекта AA15 также кардинально отличается от известных центров G19 и G20, поскольку включает почти эквивалентные атомы алюминия. Дефекты  $Al_i$ , которые всегда предшествуют появлению известных примесных пар  $Al_i-Al_s$ , не наблюдаются. Необходимость присутствия атомов водорода свидетельствует о водородо-ускоренном механизме миграции атомов алюминия. Диффузия происходит, по-видимому, в виде комплекса Al + H. Известно, [14] что водород может захватываться акцепторами третьей группы (B, Al, Ga),

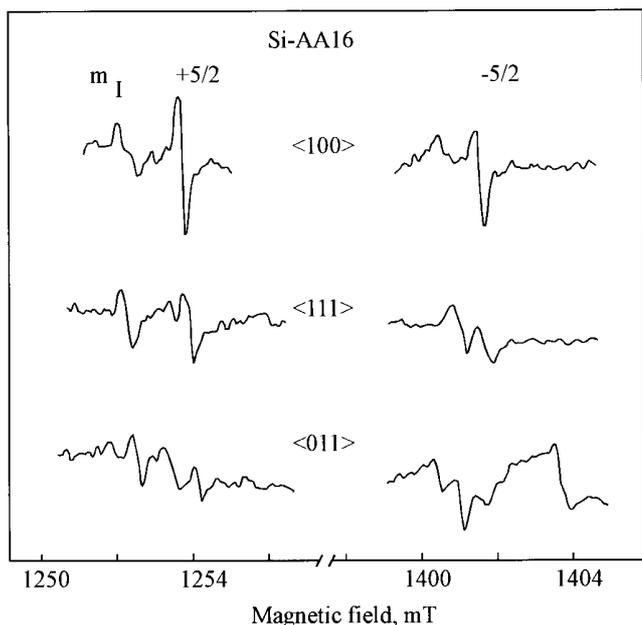
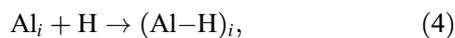
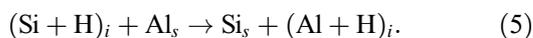


Рис. 5. Высоко- и низкочастотные части спектра Si-AA16 для образца FZ-Si(Al), имплантированного протонами при 80 К и отожженного при 190 К. Указаны значения проекции ядерного спина в предположении, что константа СТВ положительна.

находящимися в узлах решетки, и пассивировать их электрическую активность, образуя комплексы  $Al_s + H$ . Однако в литературе нет сообщений о способности комплексов  $Al_s + H$  к диффузии. Поэтому очевидно, что диффузия алюминия происходит по межузельным позициям. В этом случае водород, по-видимому, связывается с межузельным атомом алюминия, образуя комплекс  $Al_i + H$ . Отсутствие межузельных атомов  $Al_i$  (спектр G18) приводит нас к необходимости предположить, что комплекс AA15 формируется не в два этапа, т.е. после реакций (3) и



а непосредственно в результате реакции



Как известно,  $Si_i$  обладают очень высокой подвижностью в  $p$ -Si в условиях электронного облучения [1], и примесные межузельные дефекты  $Al_i$ ,  $V_i$ ,  $C_i$  наблюдаются непосредственно после низкотемпературного (4.2 К) облучения. Однако при использовании протонов или  $\alpha$ -частиц центры  $Al_i$  и  $C_i$  контролируемые методами ЭПР и релаксационной спектроскопии глубоких уровней (DLTS), появляются только после отжига образцов  $p$ -Si при  $\sim 280$  К [15,16]. Это не означает, что атомы  $Si_i$  неподвижны в условиях протонного и  $\alpha$ -облучения, поскольку, как показано нами [16], сразу после протонного облучения при  $\sim 80$  К наблюдаются центры  $(Si-O)_i$  в образцах как  $p$ -, так и  $n$ -типа, что свидетельствует о миграции дефектов  $Si_i$ . Очевидно, что для образования примесных межузельных дефектов необходимо выполнение двух условий — не только возможности миграции собственных междоузлий, но и преодоления энергетического барьера при выталкивании примесного атома в межузельное положение. Сильное различие в поведении примесных межузельных центров может быть следствием энергетического барьера для реакции замещения. Энергетический барьер зависит от химической природы примеси и от ее зарядового состояния, т.е. от уровня Ферми. Подтверждением этому могут служить результаты исследований образцов  $FZ$ -Si, облученных электронами, где межузельные атомы углерода ( $C_i$ ) появляются в процессе низкотемпературного облучения в образцах  $p$ -типа, тогда как в образцах  $n$ -типа лишь после отжига при 160 К [15,17]. Заметим, что уровень инжекции, который различен при разных видах облучения (например, при электронном и протонном) и зависит от энергии и интенсивности пучка, также может влиять на распределение дефектов по зарядовым состояниям и через это — на эффективность образования примесных межузельных центров.

Таким образом, в отсутствие атомов водорода реакция замещения (3) происходит при 260–280 К в условиях протонного облучения и облучения  $\alpha$ -частицами, но водород катализирует реакцию и существенно понижает

температуру, при которой образуются центры  $Al_i$ . Однако в результате реакции (5) центры  $Al_i$  оказываются связанными с водородом в комплекс  $(Al + H)_i$ . Эта реакция может происходить в процессе имплантации при  $\sim 80$  К. Однако более вероятно, что она протекает во время термического отжига при  $\sim 200$  К. Как известно [18], при этих температурах атомы водорода, занимающие положения на связи ( $BC$ ), становятся подвижными и, следовательно, могут образовывать комплексы с дефектами и примесями. Для объяснения факта формирования пар  $Al-Al$  (центр AA15) необходимо предположить, что комплексы  $(Si-H)_i$  и  $(Al-H)_i$  также подвижны при этих температурах.

Следует заметить, что центр AA16 является хорошим кандидатом на роль дефекта  $(Al-H)_i$ . Различная ширина линий спектра AA16 для различных эквивалентных позиций дефекта (рис. 5) может быть следствием слабого СТВ на ядре водорода. Характер СТВ на ядре  $^{27}Al$  для центра AA16 показывает, что степень локализации ВФ парамагнитного электрона на атоме  $Al$  близка к случаю центра  $Al_i$  в  $T_d$ -междоузлии ( $Si-G18$ ) и ВФ имеет преимущественно  $3s$ -характер. Таким образом, атом  $Al$  в дефекте AA16 находится в зарядовом состоянии  $Al^{++}$ , так же как в дефектах G18–G20 [1]. Незначительный вклад состояния  $3p$  свидетельствует о том, что существует возмущение, смещающее атом  $Al$  от  $T_d$ -междоузлия. Такое возмущение может создавать, например, отрицательный ион водорода  $H^-$ , расположенный в ближайшем  $T_d$ -междоузлии. Заметим, что дефект  $(Al-H)_i$  может эффективно образовываться благодаря дальнедействующему кулоновскому притяжению между компонентами, формирующими этот комплекс. Отсутствие сильного СТВ на ядре  $H$  может быть вызвано слабой локализацией ВФ на атоме водорода. В данной модели необходимо объяснить способность этого дефекта к миграции. Теоретические исследования процесса ускоренной миграции атомов  $Al_i$  [19] показывают, что энергетический барьер для диффузии уменьшается от 1.3 эВ для зарядового состояния  $Al^+$  до 0.5 эВ для  $Al^-$ . Поэтому инжекция электронов приводит к перезарядке центров  $Al_i$  и существенному ускорению процесса миграции. Очевидно, данный механизм не применим в нашем случае. Дальнейшие исследования будут направлены на более тщательное изучение дефекта AA16 и процесса ускоренной диффузии с участием водорода.

Обсудим возможную модель центра AA15. Известные ЭПР центры G19 и G20, идентифицированные как пары  $Al_i-Al_s$ , имеют значительно отличающуюся степень локализации ВФ на атомах  $Al_i$  и  $Al_s$ . На атоме алюминия, расположенном в  $T_d$ -междоузлии, локализация ВФ составляет  $\sim 38\%$ , тогда как на узловом атоме алюминия степень локализации ВФ составляет  $\sim 3-4\%$ . Таким образом, в центре G19 и G20 ясно проявляются существенно различные позиции атомов  $Al$ , вовлеченных в пару  $Al-Al$ . В случае центра AA15 атомы  $Al$  почти эквивалентны и имеют одинаковую симметрию СТВ

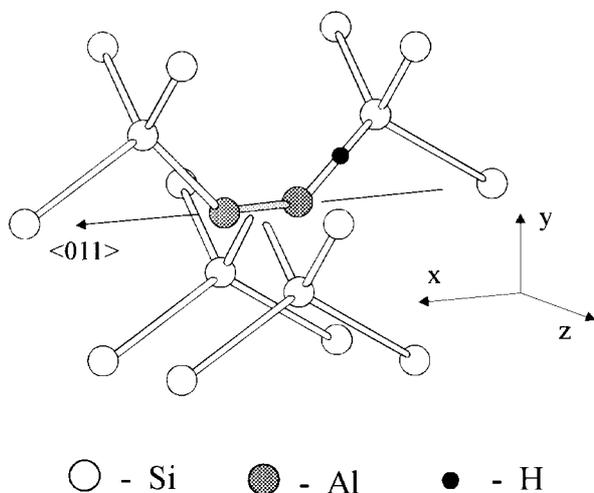


Рис. 6. Возможная модель центра AA15-(011)-расщепленное междуузлие.

( $C_{1h}$ ). Можно предположить, что атомы алюминия находятся в положениях, которые в неповрежденной решетке являются эквивалентными, а понижение симметрии от  $C_{2v}$  до  $C_{1h}$  обусловлена либо эффектом Яна-Теллера, либо присутствием какого-то дополнительного дефекта, находящегося на периферии структуры центра AA15. (Хотя сверхтонкого расщепления от водорода в спектре AA15 не обнаружено, нельзя полностью исключить участие атома водорода в структуре дефекта.) Кроме того, оба атома Al должны лежать симметрично плоскости  $C_{1h}$  {011}. Поэтому возможные межузельные варианты модели комплекса AA15 ограничиваются центрами на основе двух типов расщепленных междуузлий: {011} и {001}, симметрия которых понижена до  $C_{1h}$  дополнительным возмущением.

В случае {001}-расщепленного междуузлия следует ожидать, что парамагнитный электрон будет локализован главным образом на  $3p$ -орбитали. Это следует из сравнения с центрами  $C_i$  (Si-G12),  $C_s$ -Si-G11 и  $C_i$ -O<sub>i</sub> (Si-G15) [20–22], в которых парамагнитный электрон находится на молекулярной орбитали, составленной на ~ 95% из  $2p$ -орбитали атома углерода. Поэтому модель {001}-расщепленного междуузлия плохо согласуется с данными СТВ для AA15. Напротив, в случае модели {011}-расщепленного междуузлия (рис. 6) легко составить молекулярную орбиталь из смеси  $3s$ - и  $3p_z$ -орбиталей атомов алюминия. При этом орбитали  $s$  и  $p_x$  образует связь Al-Al,  $p_x$  и  $p_y$ -связи с соседними атомами кремния, а  $E$  орбиталь, образованная из  $p_z$  и  $s$ -состояния, принимает парамагнитный электрон. Поэтому СТВ в направлении, перпендикулярном плоскости симметрии дефекта, будет максимальным, что согласуется с экспериментом. На рис. 6 представлена одна из возможных моделей центра AA15, в структуру которого вовлечена пара атомов Al. Симметрия ( $C_{2v}$ ) такого центра может быть понижена до  $C_{1h}$  присутствием

атома водорода на периферии дефекта или искажением Яна-Теллера (если водород не вовлечен в структуру дефекта). Заметим, что наблюдаемая для центра AA15 симметрия СТВ с двумя почти эквивалентными атомами алюминия также может быть получена в модели комплекса, ядром которого является вакансия с двумя узловыми атомами алюминия либо пара атомов Al в  $T_d$ -междуузлии. Симметрия таких комплексов ( $C_{2v}$ ) может быть понижена до  $C_{1h}$  дополнительным возмущением. Однако для формирования такого комплекса требуется взаимодействие друг с другом более чем одного радиационного дефекта, что делает малой вероятность его образования. Для установления точной структуры центра AA15 требуются дополнительные исследования.

Заметим, что теоретические расчеты [23] дают близкие значения энергии дефекта в случае тригональных [1,2] пар Al<sub>i</sub>-Al<sub>s</sub> и орторомбических пар, не наблюдаемых в эксперименте. С другой стороны, обнаруживаются два вида тригональных пар, а именно G19 и G20. Все это может свидетельствовать об особенностях электронной структуры дефектов с участием атомов алюминия и наличии нескольких близких по глубине энергетических минимумов в конфигурационной диаграмме, что приводит к многообразию наблюдаемых структур для примесных пар Al-Al.

## Заключение

Обнаружено явление низкотемпературной водородно-ускоренной диффузии примесных атомов Al. О происходящей диффузии свидетельствует образование примесных пар Al-Al в кремнии, легированном водородом, в который вводились радиационные дефекты при ~ 80 К. Формирование пар Al-Al происходит при низкой температуре (< 200 К) и не зависит от способа введения водорода в образцы — ионным легированием или высокотемпературным (~ 1200°C) отжигом в парах воды. Предположительно, что миграция примесных атомов алюминия происходит в виде комплекса (Al-H)<sub>i</sub> (ЭПР спектр AA16). Для ЭПР центра AA15 наилучшее согласие с экспериментом достигается для модели {110}-расщепленного междуузлия (Al-Al)<sub>i</sub>.

## Список литературы

- [1] G.D. Watkins. Mater. Sci. Forum **143–147**, 9 (1994).
- [2] G.D. Watkins. *Radiation Damage in Semiconductors* (Dunod, Paris, 1964) p. 97.
- [3] J.R. Troxell, A.P. Chatterjee, G.D. Watkins, L.C. Kimerling. Phys. Rev. B, **19**, 5336 (1979).
- [4] J.R. Troxell, G.D. Watkins. Phys. Rev. B, **22**, 921 (1980).
- [5] L.C. Kimerling, P. Blood, W.M. Gibson. Inst. Phys. Conf. Ser. N 46, 273 (1978).
- [6] Kh.A. Abdullin, B.N. Mukashev, M.F. Tamendarov. ФТП, **25**, 684 (1991).

- [7] R.C. Newman. *20th Int. Conf. Phys. Semicond.*, ed. by E.M. Anastassakis, J.D. Joannopoulos (World Scientific, Singapore, 1991) v. 1, p. 332.
- [8] S.A. McQuaid, C.A. Londos, M.J. Binns, R.C. Newman, J.H. Tucker. *Mater. Sci. Forum*, **143–147**, 963 (1994).
- [9] R. Jones, S. Öberg, A. Umerski. *Mater. Sci. Forum*, **83–87**, 551 (1992).
- [10] S. Estreicher. *Phys. Rev. B*, **141**, 9886 (1990–I).
- [11] M.J. Binns, S.A. McQuaid, R.C. Newman, E.C. Lightowers. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 1908 (1993).
- [12] E.L. Elkin, G.D. Watkins. *Phys. Rev.*, **174**, 881 (1968).
- [13] G.D. Watkins. *J.W. Corbett. Phys. Rev.*, **134**, A1359 (1964).
- [14] S.J. Pearton, J.W. Corbett, M. Stavola. *Springer Ser. Mater. Sci.*, **16** (1992).
- [15] Х.А. Абдуллин, Б.Н. Мукашев. *ФТП*, **28**, 1831 (1994).
- [16] Kh.A. Abdullin, B.N. Mukashev, Yu.V. Gorelkinskii. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 1696 (1996).
- [17] R.G. Harris, G.D. Watkins. *13th Int. Conf. Def. in Semicond.* (Coronado, 1985) p. 799.
- [18] Yu.V. Gorelkinskii, N.N. Nevinnyi. *Physica B*, **170**, 155 (1991).
- [19] G.A. Baraff, M. Schluter. *Phys. Rev. B*, **30**, 3460 (1984).
- [20] G.D. Watkins, K.L. Brower. *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 1329 (1976).
- [21] K.L. Brower. *Phys. Rev. B*, **9**, 2607 (1974).
- [22] J.M. Trombetta, G.D. Watkins. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1103 (1987).
- [23] M. Hagen, H. Overhof. *Mater. Sci. Forum*, **143–147**, 1197 (1994).

*Редактор В.В. Чалдышев*

## Observation of low-temperature diffusion of aluminum impurity atoms in a hydrogen-implanted silicon

Yu.V. Gorelkinskii, B.N. Mukashev, Kh.A. Abdullin

Physical Technical Institute  
of the Ministry of Science — Academy of Sciences  
of the Republic Kazakstan,  
480082 Almaty, Kazakstan

**Abstract** Samples of monocrystalline silicon  $p$ -Si(Al), doped with hydrogen and bombarded with proton at  $\sim 80$  K were studied by EPR. Two new EPR spectra labeled AA15 and AA16 have been observed. Hyperfine structure of the spectra reveals unambiguously that two and one aluminum atoms are incorporated in the AA15 and AA16 defects, respectively. Observation of Al–Al pairs (AA15 defect) is an evidence in favour of long-range migration of aluminum atoms. The migration that occurred in the experiment at  $T \leq 200$  K cannot be a normal or recombination-enhanced diffusion and apparently is an atomic process activated by hydrogen. Tentative models including Al–Al interstitial pairs as well as a mechanism of hydrogen-enhanced migration have been discussed.

E-mail: yuvg@satsun.sci.kz