

УДК 621.315.592

Кластеризация дефектов и примесей в гидрогенизированном монокристаллическом кремнии

© Х.А. Абдуллин[†], Ю.В. Горелкинский, Б.Н. Мукашев, С.Ж. Токмолдин

Физико-технический институт Министерства образования и науки Республики Казахстан, 480082 Алматы, Казахстан

(Получена 4 апреля 2001 г. Принята к печати 29 августа 2001 г.)

Проведен анализ полученных к настоящему времени результатов по исследованию особенностей процессов дефектообразования в гидрогенизированном монокристаллическом кремнии. Показано, что наряду с другими эффектами взаимодействие атомов водорода с радиационными дефектами и примесями приводит к формированию крупных кластеров трех основных типов: вакансионных, межузельных и примесных. Основное условие, приводящее к образованию таких кластеров, это одновременное наличие в образце пересыщенных растворов водорода и дефектов. Взаимодействие водорода с примесями и дефектами инициирует распад пересыщенного раствора дефектов и примеси с образованием преципитатов. Это приводит к формированию кластеров, которые не наблюдаются в отсутствие водорода. Обсуждаются механизмы образования кластеров и их структура.

1. Введение

Примесь водорода проявляет высокую подвижность и химическую активность в решетке кремния. Это приводит к комплексу разнообразных явлений, связанных с взаимодействием водорода с дефектами и примесями [1–3]. В результате такого взаимодействия образуются комплексы дефектов, содержащие атомы водорода. Обнаружены и идентифицированы комплексы атомов водорода с донорными атомами V группы и акцепторными атомами III группы [1,2], с некоторыми металлами [4,5], с атомами кислорода [6–8], с халькогенами [9] и другими примесями, а также с радиационными дефектами [2,10–14]. Во многих случаях взаимодействие водорода с примесью или дефектом приводит к подавлению их электрической активности. Пассивация донорных и акцепторных примесей связана с амфотерным поведением атомарного водорода, который может находиться как в положительном зарядовом состоянии, в центре Si–Si-связи, так и в отрицательном (в тетраэдрическом междоузлии) [14–15]. Пассивация дефектов обусловлена способностью водорода насыщать оборванные связи атомов кремния.

Кроме того, атомы водорода могут непосредственно не входить в структуру дефекта, однако в значительной степени контролировать все процессы, связанные с генерацией и диффузией дефектов. Характерным примером является влияние водорода на диффузию кислорода в кремнии. Как показано в ряде работ [16–18], присутствие водорода приводит к ускорению процесса преципитации кислорода и формированию кислородных термодоноров. Это может происходить из-за формирования метастабильных конфигураций с участием атомов кислорода и водорода, благодаря которым существенно понижается энергия активации для миграции атомов кислоро-

да [19,20]. Поэтому присутствие атомов водорода может сильно влиять на характер процессов распада пересыщенных твердых растворов примесей или дефектов и изменять структуру их преципитатов.

В настоящей работе обобщены данные по особенностям дефектообразования в гидрогенизированном кремнии. Мы рассмотрим литературные и собственные экспериментальные результаты, свидетельствующие о формировании кластеров вакансионной, межузельной и примесной природы, инициированных присутствием атомов водорода.

2. Методика эксперимента

В работе были использованы образцы монокристаллического кремния трех основных типов: образцы, полученные методом Чохральского (Cz-Si), т.е. вытягиванием из расплава, легированные бором, с удельным сопротивлением 1–2 Ом·см; образцы, полученные методом зонной плавки (FZ-Si), легированные алюминием, с удельным сопротивлением 0.2 Ом·см, а также высокочистые кристаллы FZ-Si с удельным сопротивлением 2 кОм·см.

Для введения водорода в образцы использовалось несколько различных способов. Во-первых, применялось облучение протонами с начальной энергией 30 МэВ через алюминиевый поглотитель толщиной ~ 4 мм. В результате ширина пространственного распределения водорода в объеме образца составляла ~ 100 мкм на половине высоты от максимума распределения. Для более равномерного распределения водорода применялись тонкие дополнительные фольги из алюминия. Доза имплантации соответствовала объемной концентрации $\sim (0.1–1) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Имплантация проводилась при температуре образцов ~ 80 К или близкой к комнатной. Во-вторых, для введения водорода применялась термообработка образцов при ~ 1250°C в течение 0.5–1 ч в запаянных кварцевых ампулах, содержащих ~ 1 мг

[†] E-mail: abdullin@sci.kz
Fax: +7(3272)545224

дистиллированной воды. Такая обработка приводит к примерно равномерному распределению водорода по толщине образца с концентрацией $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [18]. Также применялось введение водорода в приповерхностную область образцов путем обработки в водородной плазме при температурах 100–250°C.

Радиационные дефекты вводились облучением α -частицами с энергией 50 МэВ или протонами с энергией 30 МэВ до дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Облучение осуществлялось без поглотителя, поэтому имплантации атомов гелия или водорода в образец не происходило.

Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) осуществлялись при 77 К в Q -диапазоне (частота $\nu_0 \approx 37 \text{ ГГц}$) в режиме поглощения или дисперсии. Проводились также эксперименты по одноосному сжатию образцов до давления 200 МПа. Измерения инфракрасного (ИК) поглощения в диапазоне частот 300–4000 см^{-1} были выполнены на спектрометре SPECORD-80 в интервале температур $T = 80\text{--}300 \text{ К}$. Для измерений методом настационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) создавались барьеры Шоттки напылением алюминия или золота на образцы p - или n -типа проводимости соответственно. Измерения в методе DLTS проводились в интервале температур $T = 77\text{--}300 \text{ К}$ на спектрометре с рабочей частотой 10 МГц, для повышения разрешения использовался фильтр 3-го порядка.

3. Вакансионные кластеры

3.1. Центр Si-AA17

При изучении спектров ЭПР образцов $FZ\text{-Si}$, имплантированных при комнатной температуре протонами, наряду с наблюдением известных спектров (Si-P1, Si-P3, Si-P6, Si-A3, Si-A5) [21–23] был обнаружен новый спектр, обозначенный как Si-AA17 (рис. 1). Этот спектр наблюдается при 77 К после кратковременной подсветки образца. Спектр ЭПР AA17 может быть описан как возникающий от дефекта тригональной симметрии со спином $S = 1$. Установлено, что для формирования дефекта AA17 необходимо присутствие в кремнии как радиационных дефектов, так и атомов водорода. Действительно, при облучении исходных образцов α -частицами или протонами с энергией 30 МэВ (без имплантации протонов) центр AA17 не наблюдался. Однако при аналогичном облучении образцов, в которые водород был введен (10^{16} см^{-3}) путем предварительного отжига в парах воды при 1250°C в течение 30 мин с последующей закалкой до 300 К, центр AA17 дает уже заметный сигнал ЭПР. Оптимальными условиями, при которых концентрация дефектов AA17 была максимальной, являются имплантация водорода до концентрации 10^{17} см^{-3} и последующее облучение протонами напролет до дозы $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В таких образцах слабый сигнал спектра AA17 наблюдается сразу после облучения наряду с известными центрами. Концентрация центров AA17 значительно растет с отжигом, достигая максимума при

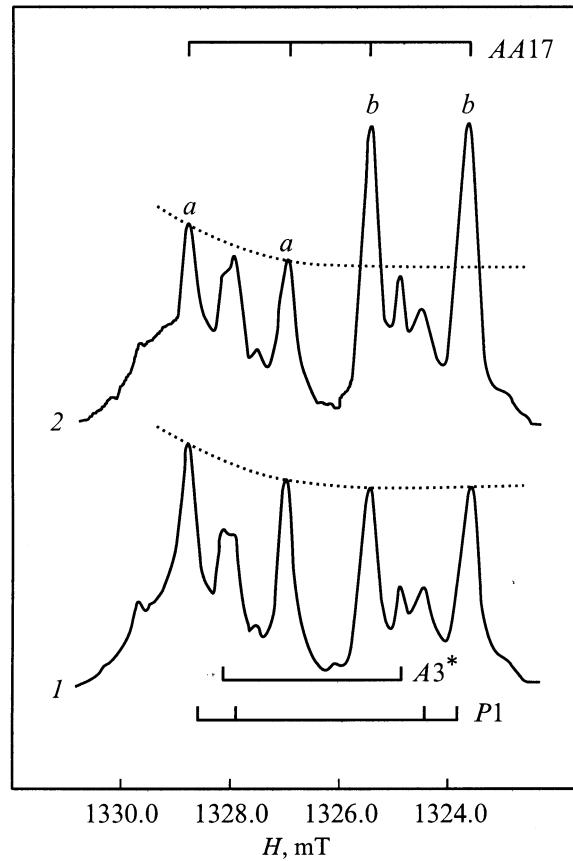


Рис. 1. Спектры ЭПР образца $FZ\text{-Si}$ высокой очистки, имплантированного водородом (доза соответствует объемной концентрации водорода $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). 1 — после отжига образца при $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$, 20 мин; 2 — после дополнительного отжига при $T_{\text{ann}} = 200^\circ\text{C}$, 1 ч под давлением 150 МПа вдоль оси $\langle 011 \rangle$ кристалла и последующего охлаждения до комнатной температуры под давлением. Спектры записаны при подсветке образца из области энергий вблизи ширины запрещенной зоны ($h\nu \approx E_g$) при $T = 77 \text{ К}$ в дисперсионной моде. $\nu_0 = 37.2 \text{ ГГц}$, магнитное поле $\mathbf{H} \parallel \langle 011 \rangle$.

температуре отжига $T_{\text{ann}} \approx 250^\circ\text{C}$. При этих условиях спектр AA17 является доминирующим по сравнению с другими (рис. 1). В образцах, имплантированных водородом до более высокой объемной концентрации, $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, интенсивность сигнала AA17 уменьшается.

Заметим, что центры AA17 наблюдались в высококачественных образцах $FZ\text{-Si}$, подвергнутых многократной зонной очистке. В образцах, выращенных методом Чохральского, при тех же условиях имплантации и облучения центры AA17 отсутствуют или имеются в незначительной концентрации, что свидетельствует о подавлении формирования центров в присутствии примеси кислорода.

Свойства дефекта AA17 свидетельствуют, что он является вакансионным комплексом.

1) Симметрия тонкого и сверхтонкого расщепления — тригональная (рис. 2). Амплитуда ($\sim 5\%$) наблюдаемых сверхтонких спутников в спектре AA17 от ядра ^{29}Si

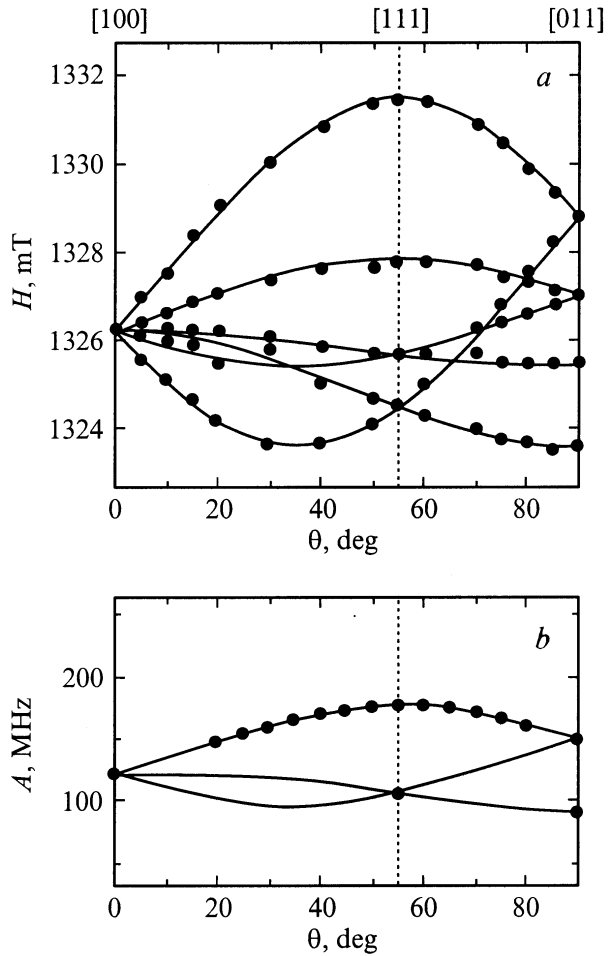


Рис. 2. Угловые зависимости спектра Si-AA17 (*a*) и сверхтонкой структуры (*b*). Точки — эксперимент, линии — расчет с использованием констант g - и D -тензоров. Температура измерения $T=77$ К, $\nu_0=37.2$ ГГц, магнитное поле \mathbf{H} в плоскости (011), $g_{\parallel}[111] = 2.0028$, $g_{\perp} = 2.0106 (\pm 0.0003)$, $D_{\parallel} = \pm 33.6$ МГц, $D_{\perp} = \mp 16.8 (\pm 0.5)$ МГц, $A_{\parallel} = 175.0 (\pm 1.0)$ МГц и $A_{\perp} = 89.0$ МГц.

($I_n = 1/2$, распространенность $\sim 4.7\%$) соответствует взаимодействию парамагнитного электрона с двумя эквивалентными атомами кремния с осью взаимодействия $\langle 111 \rangle$, поэтому симметрия дефекта — D_{3d} . Анализ сверхтонкого расщепления от изотопа ^{29}Si центра AA17 проводился так же, как это делалось для других дефектов в кремнии [22–24]. Было установлено, что экспериментальные значения констант сверхтонкого взаимодействия $A_{\perp} = 89.0$ МГц и $A_{\parallel} = 175.0 (\pm 1.0)$ МГц соответствуют степени локализации электронной волновой функции $\sim 31\%$ на одном атоме кремния. Соответственно суммарная локализация на двух эквивалентных атомах кремния составляет $\sim 62\%$. Вклад $3p$ -состояния — 91% , вклад $3s$ -состояния — 9% . Степень локализации и степень гибридизации волновой функции центра AA17 типичны для оборванной связи кремния в окрестности вакансионного дефекта [23–26].

2) Малая величина расщепления в нулевом поле ($D = 16.8$ МГц — наименьшее расщепление среди известных триплетных центров в кремнии) свидетельствует, что его причиной является магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Поэтому из величины тонкого расщепления можно вычислить расстояние R между парой взаимодействующих электронов. Мы провели сравнительный анализ параметра D (в приближении $D \propto R^{-3}$) дефекта AA17 с данными для известных спин-триплетных центров в кремнии, для которых имеются надежно установленные модели. Расстояние между парой взаимодействующих спинов дефекта AA17 оценивалось как $R_{17} \approx R_n(D_n/D_{17})^{1/3}$, где R_n и D_n — параметры известного центра. Было проведено сравнение с данными для дефектов, имеющих значения R и D , существенно отличающиеся от значений для AA17, таких как $V_1\text{O}$ (SL1), $V_2\text{O}$ (A14), $V_3\text{O}$ (P4), V_4 (P3) [24,27]. Результаты сравнения дают расстояние между парой спинов, формирующих состояние $S = 1$ в дефекте AA17, $R_{17} = (11.0 \pm 1.0)$ Å.

3) Эксперименты по одноосному сжатию дефекта AA17, проведенные при давлении до 200 МПа вдоль оси $\langle 011 \rangle$ кристалла при $\sim 200^\circ\text{C}$, показали, что приложенное давление вызывает преимущественное выстраивание дефектов AA17 и приводит к значительной величине поляризации P , где $P = (b - a)/(b + a)$, b и a — амплитуды соответствующих линий спектра AA17 на рис. 1. Процесс восстановления по времени t равновесного распределения центров по эквивалентным позициям следует простому экспоненциальному закону $P = P_0 \exp(-t/\tau)$, где $\tau^{-1}[\text{с}^{-1}] = 1.8 \cdot 10^{14} \exp(-1.61 \text{ эВ}/kT)$. Энергия активации процесса реориентации заметно превышает значения для известных дефектов вакансионной природы, что, по-видимому, обусловлено сложной структурой дефекта AA17, включающего Si–H-связи. Из величины отношения b/a можно вычислить единственную (в случае тригональной симметрии) независимую компоненту пьезоспектроскопического В-тензора [28,29]. Для $b/a = 1.89$, $T = 463$ К и давления 150 МПа было получено значение $V = +(13.2 \pm 0.5)$ эВ/(unit strain). Положительный знак означает, что энергия дефекта понижается, когда давление приложено вдоль его тригональной оси, т.е. на оси между взаимодействующими спинами располагается структура с упаковкой, менее плотной по сравнению с нормальной решеткой. Таким образом, экспериментальные данные задают жесткие рамки для построения модели дефекта AA17. Единственно возможными узлами, на которых могут быть локализованы оборванные связи, формирующие спин $S = 1$, являются атомы A и B, расположенные на оси [111] на расстоянии $R \approx 12$ Å, при этом оборванные связи на ближайших соседних атомах должны быть нейтрализованы (рис. 3, *a*). Соседние узлы, расположенные симметрично на оси $\langle 111 \rangle$, находятся на расстояниях ~ 16.5 или ~ 7.5 Å. Из параметров сверхтонкого взаимодействия с ядрами ^{29}Si и данных по одноосному сжатию образца следует, что внутренняя структура дефекта должна иметь вакансионную природу с симме-

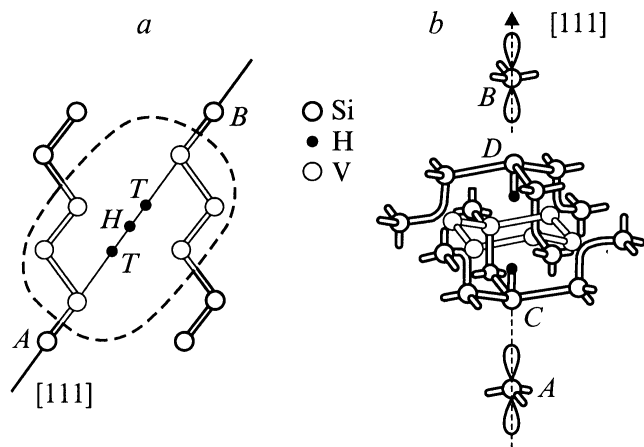


Рис. 3. *a* — полученное из экспериментальных данных расположение пары оборванных связей на атомах *A* и *B* в дефекте AA17; штриховой линией показана область, содержащая дефект вакансионного типа, *T* — тетраэдрическое междуузлие, *H* — гексагональное междуузлие. *b* — предлагаемая модель центра AA17, включающая две оборванные связи и центрированную между ними гексавакансию.

трией не ниже D_{3d} . Легко видеть, что наименьшим вакансионным кластером, отвечающим симметрии D_{3d} и заданному расположению оборванных связей ($\sim 12 \text{ \AA}$ по оси $\langle 111 \rangle$), является (111) -планарная гексавакансия, центрированная между атомами *C* и *D* (рис. 3, *b*).

Возникает вопрос — каким образом гексавакансия инициирует появление оборванных связей на атомах *A* и *B*? Согласно теоретическим расчетам [30], гексавакансия не создает глубоких уровней в запрещенной зоне, и до сих пор методом ЭПР не было обнаружено дефекта, который можно было бы идентифицировать как гексавакансию. Обязательное присутствие в образцах атомов водорода для формирования дефекта AA17 и необходимость нейтрализации соседних с *A*, *B* оборванных связей могут свидетельствовать о включении в дефект пары атомов водорода, расположенных на оси $\langle 111 \rangle$ симметрично относительно центра дефекта. В результате образуется регистрируемая в эксперименте пара оборванных связей на атомах *A* и *B*, при этом в нейтральном зарядовом состоянии сохраняется симметрия D_{3d} всего комплекса (рис. 3, *b*). Если это так, то отсутствие сверхтонкой структуры от ядер ^1H в спектре AA17 свидетельствует о большом расстоянии между оборванными связями и протонами. Поэтому расположение атомов водорода в позициях между атомами *A* (*B*) и *C* (*D*) маловероятно, так как в этом случае можно ожидать заметного сверхтонкого расщепления от протонов, как это имеет место для H в *BC*-позиции [14]. Наиболее подходящим, на наш взгляд, расположением атомов водорода являются позиции на антисвязи к атомам *C* и *D* (рис. 3, *b*). Если учесть релаксацию атомов *A* и *B* в направлении от

центра дефекта (о чем свидетельствует большая, $\sim 91\%$, вклад $3p$ -состояния в волновую функцию парамагнитных электронов) и релаксацию атомов *C* и *D* в направлении к центру дефекта (что вызвано релаксацией атомов, окружающих гексавакансию), то расстояние от оборванной связи до атома водорода может быть достаточно большим и приведет к малой величине дипольного взаимодействия электронных спинов со спинами ядер ^1H . При повышении концентрации водорода дефект AA17 исчезает, что можно объяснить насыщением атомами водорода оборванных связей гексавакансии, уменьшением релаксации атомов *C* и *D* и исчезновением предпосылок для образования оборванных связей на атомах *A* и *B*.

Следует отметить, что условия формирования и диапазон температурной стабильности центра ЭПР AA17 очень схожи с параметрами центра люминесценции B_{41} (1.1509 эВ) [31]. Центр люминесценции B_{41} возникает в гидрогенизированном кремнии, облученном электронами или нейтронами, от дефекта симметрии D_{3d} , содержащего два эквивалентных атома водорода (дейтерия) [32]. Недавно на основе данных эксперимента и теоретических кластерных расчетов *ab initio* была предложена модель дефекта B_{41} ($V_6\text{H}_2$) с симметрией D_{3d} [33]. Различие между моделями ЭПР-центра AA17 (рис. 3, *b*) и центра B_{41} заключается только в позициях атомов водорода. В модели B_{41} [33] оборванные связи при атомах *A* и *B* насыщены атомами водорода, тогда как оборванные связи при *C* и *D* формируют длинную ковалентную связь вдоль оси $[111]$. Теоретические вычисления показывают, что эта конфигурация имеет минимальную энергию и поэтому наиболее предпочтительна для центра люминесценции B_{41} [33]. Однако для формирования спинтриплетного состояния ($S = 1$) дефекта AA17 оборванные связи при атомах *A* и *B* ($R \approx 12 \text{ \AA}$) должны быть свободными, тогда как атомы водорода могут располагаться на антисвязях при *C* и *D* (рис. 3, *b*). Данные теоретических расчетов [34] показывают, что антисвязывающая конфигурация является нестабильной и релаксирует с формированием молекулы H_2 , расположенной вдоль оси $[111]$ в центре инверсии дефекта. С другой стороны, сама молекула H_2 в этой позиции является метастабильной с барьером диссоциации 0.23 эВ [34]. Поэтому мы не исключаем, что предлагаемая модель центра ЭПР AA17 отвечает метастабильному, но замороженному состоянию дефекта, который возникает в результате диссоциации молекулы H_2 , расположенной вдоль оси $[111]$ в центре инверсии дефекта. Ясно, что необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования для установления точных моделей центров AA17 и B_{41} , спектры которых, очень вероятно, возникают от одного и того же дефекта.

Таким образом, взаимодействие водорода с радиационными дефектами приводит к образованию вакансионного комплекса ЭПР AA17. Наиболее вероятно, что в состав комплекса входят $\{111\}$ -планарная гексавакансия и два атома водорода.

3.2. Полосы инфракрасного поглощения вакансионного кластера

При исследовании ИК поглощения образцов кремния, имплантированного водородом, в области частот валентных Si–H-колебаний $1800\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ наблюдается большое число полос поглощения [10,12,35]. Ранее было показано, что полосы с частотой $< 2000\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями Si–H в межузельных комплексах, а с частотой $> 2000\text{ см}^{-1}$ — в вакансионных комплексах [36]. Здесь мы рассмотрим полосы 2107 и 2122 см^{-1} . Свойства этих полос позволяют предположить [37], что они относятся к колебаниям комплекса V_6H_{12} .

1) Полосы 2107 и 2122 см^{-1} расположены в области частот колебаний Si–H в вакансионных дефектах.

2) Термическое поведение полос в области температур отжига $T_{\text{анн}} = 300\text{--}600^\circ\text{C}$ полностью коррелированное, следовательно, они принадлежат одному и тому же дефекту.

3) Частоты 2107 и 2122 см^{-1} близки к частотам колебаний дефекта VH_2 2121 и 2145 см^{-1} [38], что и должно наблюдаться в случае V_6H_{12} , поскольку этот комплекс состоит из 6 дефектов VH_2 , валентные моды которых слабо взаимодействуют друг с другом.

4) По этой же причине дублетная структура отражает локальную симметрию C_{2v} дефектов VH_2 , составляющих комплекс, и соответствует одной симметричной и одной антисимметричной модам колебаний.

5) Температура отжига полос 2107 и 2122 см^{-1} ($T_{\text{анн}} > 600^\circ\text{C}$) является весьма высокой по сравнению с температурой отжига для подавляющего большинства других наблюдаемых полос поглощения. Это согласуется с теоретически предсказываемой стабильностью гексавакансии [30].

6) Наконец, амплитуда полос сильно и аномально зависит от температуры — если при понижении температуры измерения от 300 до 80 K обычно наблюдается увеличение в $1.5\text{--}2$ раза поглощения в максимуме полос Si–H-колебаний и соответственное уменьшение ширины линии, то в случае полос 2107 и 2122 см^{-1} наблюдается обратный эффект — уширение полос и уменьшение их амплитуды. По-видимому, это происходит благодаря делокализации Si–H-колебаний из-за рассеяния свободных носителей на дефекте. Рассеяние на нейтральном центре растет при увеличении подвижности носителей и размеров дефекта. Поэтому делокализация колебаний при 2107 и 2122 см^{-1} при понижении температуры свидетельствует о значительных размерах соответствующего комплекса.

Таким образом, данные по ИК поглощению указывают на наличие в имплантированных водородом образцах протяженных дефектов, в структуру которых входят дефекты SiH_2 . Исходя из стабильности гексавакансии и свойств полос 2107 и 2122 см^{-1} можно отнести эти полосы к колебаниям комплекса Si_6H_{12} .

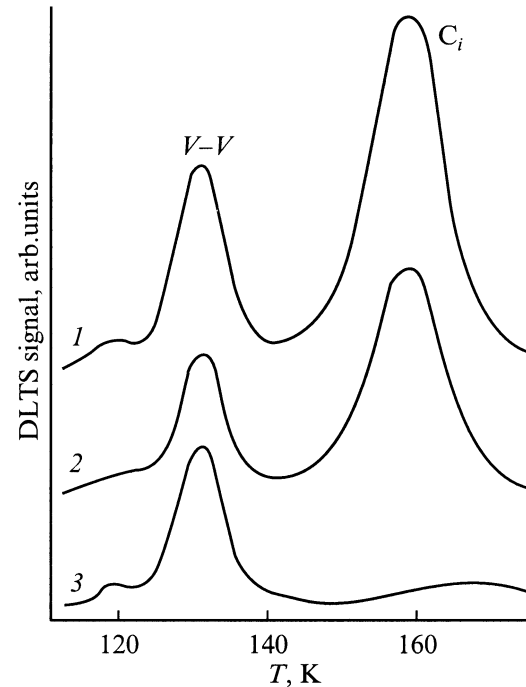


Рис. 4. Спектры DLTS образцов Cz-Si(B) *p*-типа проводимости, контрольного и обработанных в водородной плазме в режимах $150^\circ\text{C}/2\text{ ч}$ (2) и $230^\circ\text{C}/1\text{ ч}$ (3), затем облученных α -частицами при 0°C дозой $\sim 5 \cdot 10^9\text{ см}^{-2}$.

3.3. Центры селективного захвата собственных межузельных атомов

Ранее при исследовании радиационных дефектов в образцах кремния, обработанных в водородной плазме, было обнаружено, что введение водорода приводит к комплексу разнообразных эффектов: подавлению электрической активности дефектов, повышению радиационной стойкости материала, ускоренному термическому отжигу дефектов и т.д. [1–3]. Нами обнаружен еще один интересный эффект влияния водорода, введенного из плазмы, на поведение радиационных дефектов — образование электрически неактивных комплексов, вызывающих селективный захват собственных межузельных атомов.

Спектры радиационных дефектов в гидrogenизированных образцах кремния были исследованы методом DLTS. Обнаружено, что H-обработка в радиочастотной плазме при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ приводит к повышению радиационной стойкости, что совпадает с литературными данными [1,2]. На рис. 4 приведены спектры DLTS образцов *p*-Si, как контрольных, так и предварительно обработанных в плазме и затем облученных α -частицами при температуре $\sim 0^\circ\text{C}$ до дозы $\sim (0.5\text{--}1) \cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}$. Показаны две основные полосы $H1 = E_v + 0.20\text{ эВ}$ и $H2 = E_v + 0.29\text{ эВ}$, соответствующие дивакансии $V\text{--}V$ и углеродному центру C_i [39–41]. Из рисунка видно, что после H-обработки при 150°C падает скорость введения как дивакансий, так и C_i , что объясняет

ся радиационно-стимулированным распадом комплексов (мелкий акцептор)–водород и пассивацией дефектов высвобожденным водородом. Однако повышение температуры, при которой проводится предварительная H-обработка, до 230°C приводит к резкому отличию спектров DLTS от контрольных (рис. 4, кривая 3). Поскольку комплексы В–Н стабильны до 150–170°C [1,2], обработка при температуре 230°C не приводит к пассивации мелких акцепторов и вследствие этого последующее облучение не сопровождается радиационно-стимулированной пассивацией. Поэтому скорость введения дивакансий в этом случае такая же, как в контрольных образцах. В то же время наблюдается резкое подавление генерации межузельных комплексов C_i . Последующий отжиг образцов при комнатной температуре не приводит к появлению центров $(C-O)_i$ [39,42], т.е. полосы DLTS, соответствующей уровню $E_v + 0.38$ эВ. Центры C_i образуются в результате облучения по реакции замещения Уоткинса [43] $C_s + Si_i \Rightarrow C_i + Si_s$ (индексы s и i относятся к узловому и межузельному положению атома), т.е. реакции вытеснения собственными межузельными атомами Si_i узлового атома углерода C_s в межузельное положение. Уменьшение выхода реакции после обработки в водородной плазме является следствием уменьшения концентрации либо C_s , либо Si_i . Уменьшение C_s путем связывания углерода атомами водорода можно исключить, поскольку центры C–H нестабильны при комнатной температуре [44]. Поэтому уменьшение концентрации центров C_i и $(C-O)_i$ в гидрогенизированных при 230°C образцах может быть связано только с захватом атомов Si_i на ловушки, создаваемые плазменной H-обработкой. Таким образом, если в контрольном образце основными стоками для собственных межузельных атомов при данной температуре являются атомы углерода и после облучения наблюдается соответствующий центрам C_i интенсивный пик в спектрах DLTS, то в образцах, предварительно подвергнутых плазменной обработке при 230°C, большая часть собственных межузельных атомов захватывается ловушками, созданными плазменной обработкой. По-видимому, ловушки должны быть вакансионной природы. Поскольку концентрация заряженных центров, контролируемая по емкости диодов, не изменяется в процессе водородной обработки при 230°C, ловушки должны быть нейтральными. В случае точечных дефектов сечение захвата атомов Si_i на эти ловушки должно быть сравнимо с сечением захвата на атомы C_s . Поэтому эффективность захвата означает, что концентрация ловушек должна по крайней мере на порядок превышать концентрацию атомов C_s , т.е. составлять величину $> 10^{17} \text{ см}^{-3}$. По нашему мнению, маловероятно, что при низкоэнергетической плазменной обработке на глубину ~ 1 мкм вводится столь высокая концентрация нейтральных дефектов. Тогда мы должны допустить, что ловушки имеют большое сечение захвата атомов Si_i , т.е. ловушки представляют собой протяженные дефекты.

Возникает вопрос о природе столь эффективных ловушек собственных межузельных атомов. В качестве таких ловушек могли бы выступать дефекты, аналогичные формирующимся при водородной обработке протяженным плоским дефектам. Структура этих дефектов окончательно не установлена, однако экспериментальные данные [45–47] и теоретические расчеты [48,49] свидетельствуют, что, наиболее вероятно, они являются вакансионными конгломератами, причем вакансии полностью заполняют две ближайшие плоскости $\{111\}$, а оборванные связи пассивированы водородом в конфигурации H_2^* (один атом водорода в положении BC на связи Si–Si, второй — в положении на антисвязи AB). Вследствие вакансионной природы эти дефекты должны быть эффективными ловушками межузельных атомов. Хотя скорость введения таких дефектов зависит от положения уровня Ферми и низка в кремнии p -типа проводимости, чувствительность метода DLTS позволяет зарегистрировать их присутствие. К сожалению, пока нельзя ответить на вопрос о связи вакансионных дефектов, опосредованно наблюдаемых методом DLTS, со структурными дефектами, регистрируемыми, как было показано выше, методами ЭПР и ИК поглощения, а также электронной микроскопией [45,46].

4. Кластеры собственных межузельных дефектов

Как известно, образцы кремния, выращенные методом вытягивания из расплава (метод Чохральского), содержат атомы кислорода в высокой концентрации. Поскольку эта концентрация примерно равна пределу растворимости кислорода при температуре плавления кремния, а с понижением температуры растворимость примеси падает, в обычных условиях твердый раствор кислорода в кремнии находится в пересыщенном состоянии и защищен от распада низким коэффициентом диффузии кислорода. Поэтому нагрев до температур, при которых диффузия кислорода становится существенной, приводит к разнообразным явлениям, сопровождающим процесс формирования второй фазы [50]. Ранние процессы преципитации кислорода происходят при температурах $T_{\text{ann}} \approx 350\text{--}450^\circ\text{C}$ и, в частности, приводят к формированию термодоноров — двойных гелийподобных термодоноров TDD [18,50], которые образуются на ранних стадиях отжига. Их положительному зарядовому состоянию TDD^+ соответствует ЭПР-спектр Si–NL8 [51,52]. При более длительных термообработках образцов ($T_{\text{ann}} = 400\text{--}470^\circ\text{C}$) формируются мелкие водородоподобные доноры — STD , которым соответствует ЭПР-спектр Si–NL10 [53,54]. Вхождение атомов кислорода в структуру центров TDD и STD было доказано [54,55], так же как вхождение дополнительных атомов алюминия или водорода в состав некоторых центров STD [18,53]. Структура термодоноров до сих пор точно не установлена, однако процесс их формирования

(роста) строго коррелирован, на что указывает высокая симметрия (C_{2v}) дефектов TDD и STD .

При введении водорода методом ионной имплантации [56,57] или термообработкой в атмосфере водорода [58,59] с последующим облучением (нейтронами, протонами или α -частицами) после отжига образцов ($T_{\text{анн}} = 300\text{--}400^\circ\text{C}$) также образуются доноры, свойства которых очень близки к свойствам кислородных термодоноров.

1) Отжиг ($300\text{--}400^\circ\text{C}$, 20 мин) образцов кремния, имплантированных водородом, сопровождается движением уровня Ферми от середины запрещенной зоны к зоне проводимости независимо от типа проводимости образцов до имплантации. Одновременно наблюдается появление спектра ЭПР ($S = 1/2$) Si-AA1 с симметрией g -тензора C_{2v} . Спектр AA1 был идентифицирован как возникающий от двойного донора в положительном зарядовом состоянии HDD^+ с энергией ионизации ~ 160 мэВ [14,60]. Параметры g -тензора AA1 (рис. 5, *a*) практически такие же, как у спектра ЭПР кислородных термодоноров TDD^+ Si-NL8, полученных после ~ 100 -часовой термообработки образцов [51]. Ширина индивидуальной линии (~ 0.5 мТл) в спектрах AA1 и NL8 также одинакова. В том и другом спектре отсутствуют какие-либо сверхтонкие расщепления. Наконец, оба дефекта являются двойными донорами с близкими значениями энергий ионизации электронов. Однако заметим, что реакция центров AA1 и NL8 на одноосное сжатие образца существенно различна (рис. 5, *b*) [52,59], что определенно указывает на различие в микроскопическом строении центров.

2) Дальнейший отжиг ($T_{\text{анн}} = 350\text{--}450^\circ\text{C}$) приводит к исчезновению сигнала спектра HDD^+ AA1 и к ярко выраженному n -типу проводимости с донорным уровнем при $\sim E_c - (0.026 \div 0.035)$ эВ [56,60]. Концентрация мелких доноров SHD растет с увеличением дозы имплантации и при концентрации введенного водорода $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$ выходит на насыщение на уровне $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$. В таких образцах наблюдается ЭПР-спектр SHD [14,61], почти совпадающий со спектром Si-NL10 мелких кислородных термодоноров STD . По крайней мере часть из центров SHD обладает свойствами бистабильности [60,61].

3) В оптических измерениях регистрируется целое семейство мелких доноров, инициированных водородом — SHD . В работах [58,62] наблюдалось до семи различных доноров, в [63,64] наблюдались линии электронных переходов в области $400\text{--}500$ и $600\text{--}1100$ см $^{-1}$, спектр которых близок к спектру в случае кислородных термодоноров. Наблюдение изотопического сдвига при замене водорода дейтерием [62] указывает на присутствие атомов водорода в структуре доноров.

Таким образом, процессы, наблюдающиеся в имплантированном водородом кремнии при термообработке, в целом весьма схожи с явлениями, протекающими на ранних стадиях преципитации и кластеризации кислорода. Электронная структура доноров, индуцированных имплантацией водорода, и кислородных термодоноров

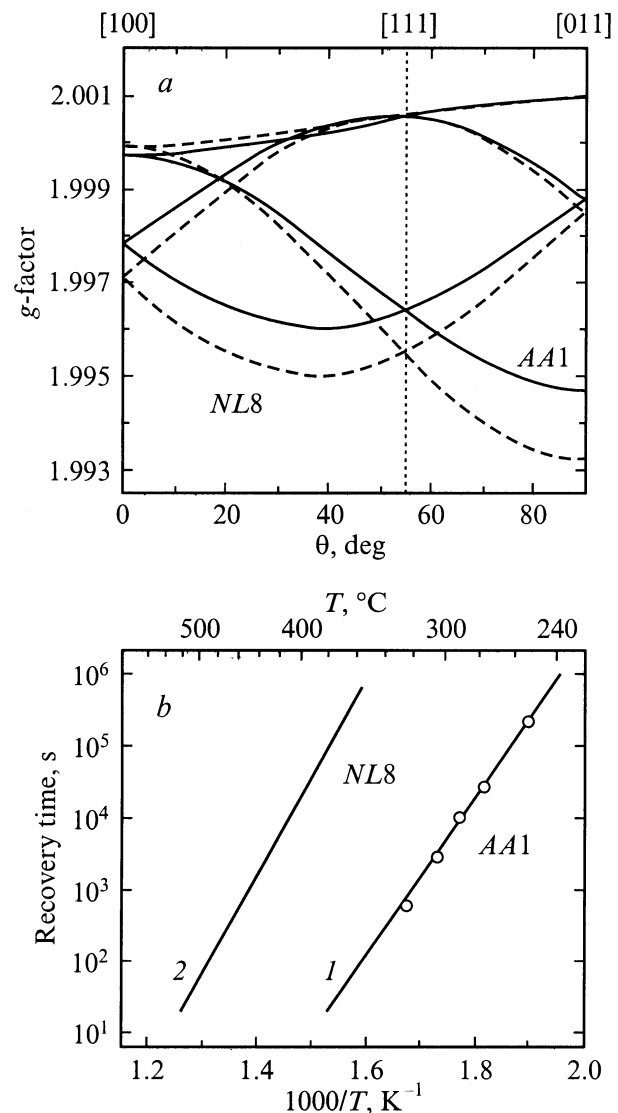


Рис. 5. *a* — угловая зависимость спектра ЭПР AA1; $T = 77$ K, магнитное поле \mathbf{H} в плоскости (011); $g_1[110] = 1.9947$, $g_2[111] = 2.0009$, $g_3[001] = 1.9997 (\pm 0.0003)$; для сравнения приведена угловая зависимость спектра Si-NL8 [51]. *b* — температурные зависимости времени атомной реориентации центров Si-NL8 [52] $\tau_{1/2}[\text{c}] = 2 \cdot 10^{-16} \exp(2.7 \text{ эВ}/kT)$ и Si-AA1 $\tau[\text{c}] = 3 \cdot 10^{-17} \exp(2.3 \text{ эВ}/kT)$.

почти одинакова. Однако имеются существенные различия. Так, максимальная концентрация SHD формируется отжигом при 450°C в течение 20 мин, тогда как для формирования STD необходима ~ 100 -часовая термообработка образцов. Участие кислорода в структуре центров HDD и SHD можно полностью исключить, поскольку индуцированные водородом доноры с концентрацией $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$ формируются в кремнии высокой очистки ($FZ\text{-Si}$) с низким содержанием кислорода ($< 10^{16}$ см $^{-3}$). Реакция спектров AA1 и NL8 на одноосное сжатие существенно различна [59], что также доказывает различную молекулярную структуру центров.

Таким образом, надежно установлено, что для формирования индуцированных водородом доноров необходимо присутствие в образце только водорода и собственных дефектов. Качественно процесс генерации микрокластеров собственных межузельных дефектов, ответственных за формирование мелких доноров, можно описать следующим образом. Известно [10,36,38], что в ионно-имплантированном водородом кремнии (или в облученном гидрогенизированном кремнии) атомы водорода заполняют оборванные связи, причем наиболее прочные Si–H-связи формируются с болтающимися Si-связями вблизи вакансионных дефектов [65]. Некоторые из Si–H-связей стабильны до $\sim 600^\circ\text{C}$ [10,36]. При нагревании образца до $300\text{--}400^\circ\text{C}$ большинство дефектов становятся подвижными, и свободные от водорода дефекты вакансионного и межузельного типов аннигилируют, в то время как в вакансионных дефектах, пассивированных атомами водорода, процесс аннигиляции заторможен. Таким образом, при отжиге образцов прочные Si–H-связи препятствуют аннигиляции дефектов и тем самым стимулируют процесс преципитации и кластеризации собственных межузлий. Кроме того, водород, заполняя оборванные связи, нейтрализует их электрическую активность.

Свойства индуцированных имплантацией водорода доноров свидетельствуют о том, что они возникают от дефектов межузельного типа. Так, в спектре AA1 (так же как и в спектре NL8) не наблюдается каких-либо сверхтонких взаимодействий, характерных для оборванной связи в окрестности вакансионных дефектов в кремнии. Кроме того, энергия атомной реориентации дефекта очень велика (2.3 эВ) (рис. 5) и намного превышает энергию реориентации всех известных вакансионных дефектов. Высокий частотный фактор процесса атомной реориентации ($\sim 10^{16}\text{ с}^{-1}$) намного превышает частоту локальных колебаний ($\sim 10^{13}\text{ с}^{-1}$) и характерен для протяженных дефектов. Данные пьезоспектроскопических исследований показывают, что структура дефекта AA1 имеет, по сравнению с нормальной решеткой кремния, более плотную упаковку вдоль оси [001] и также вдоль [110]. Сравнение величин компонентов пьезоспектроскопического тензора с таковыми для известных дефектов также свидетельствует о межузельной природе кластера [25,26].

Таким образом, мы приходим к выводу о формировании кластеров собственных дефектов межузельного типа в гидрогенизированном кремнии, содержащем радиационные дефекты, в процессе термообработки образца. Их электронная структура, отражающая внутреннее строение, очень близка к структуре известных кислородных термодоноров, однако примесь кислорода не участвует в их образовании, тогда как роль водорода является определяющей. Данные пьезоспектроскопических исследований и высокая симметрия (C_{2v}) центров HDD AA1 свидетельствуют о координированном росте кластера в процессе преципитации собственных межузлий. Структура такого кластера, возможно, представляет собой цепочку вдоль направления $\langle 011 \rangle$ [59] или

группу в плоскости {001} [66,67] из четырех расщепленных вдоль направления (001) собственных межузлий. Обе модели кластера удовлетворяют симметрии центра и данным пьезоспектроскопических измерений. Атомы водорода входят в состав кластеров (по крайней мере тех, которые создают мелкие донорные состояния SHD [62]), а также играют каталитическую роль в формировании кластеров из более мелких дефектов.

5. Примесные кластеры дефектов

Как было отмечено выше, раствор примеси кислорода в кремнии, выращенном методом вытягивания из расплава, находится в пересыщенном состоянии. Процессы преципитации кислорода, происходящие при температурах выше 450°C и вплоть до 1200°C , интенсивно изучаются на протяжении длительного времени. Было обнаружено, что присутствие атомов водорода значительно увеличивает коэффициент диффузии кислорода (в 200 раз при 300°C [16–18]) и ускоряет процесс образования термодоноров, а также кислородных димеров [18,68]. Теоретические расчеты [19,20] также свидетельствуют о понижении энергетического барьера для миграции межузельного кислорода в присутствии атома водорода в окрестности дефекта. Таким образом, в гидрогенизированном кремнии кислородные преципитаты формируются быстрее, однако их структура и свойства те же, что и в отсутствие водорода.

Примесные кластеры, отличные от известных ранее, образуются благодаря водородо-ускоренной миграции атомов Al в гидрогенизированном кремнии, легированном алюминием. Как известно, миграция межузельных атомов Al_i , образованных облучением, происходит при 200°C [43]. В условиях инъекции неосновных носителей миграция атомов Al_i происходит при комнатной температуре [69]. Весьма неожиданным было обнаружение нового спектра ЭПР Si-AA15 в образцах FZ-Si(Al):H [70]. Этот спектр (рис. 6, кривая I) наблюдался после низкотемпературной (80 K) имплантации водорода в образцы FZ-Si(Al), а также в образцах, прошедших высокотемпературную (1250°C) обработку в парах воды с последующим облучением протонами или α -частицами при 80 K и нагревом до $180\text{--}200\text{ K}$. При кратковременном нагреве до комнатной температуры спектр исчезал. Сверхтонкая структура спектра AA15 однозначно свидетельствует о присутствии дефектов, включающих два почти эквивалентных атома с ядерным спином $I = 5/2$. Такими ядрами в образцах FZ-Si(Al) могут быть только ядра ^{27}Al . Хотя при использованной концентрации алюминия ($\sim 10^{17}\text{ см}^{-3}$) уже в исходных образцах могут присутствовать пары Al–Al, их число не может быть большим по сравнению с общей концентрацией атомов Al. В то же время оценки показывают, что концентрация дефектов AA15 — одного порядка с концентрацией Al, т.е. существенная часть мелких акцепторов принимает участие в формировании пар.

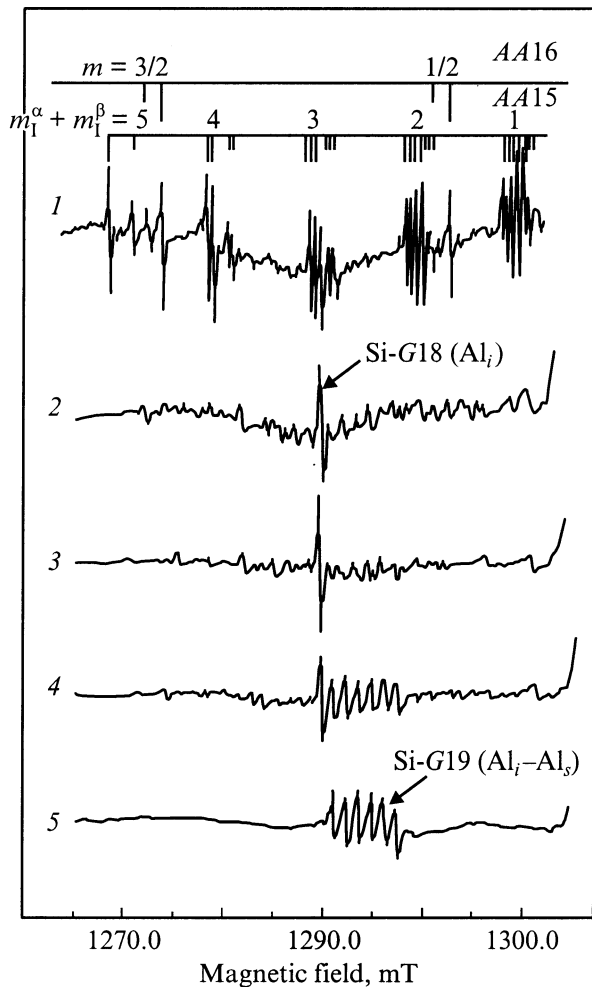


Рис. 6. Спектры ЭПР образцов FZ-Si(Al), имплантированных водородом при 80 К дозой $3 \cdot 10^{15}$ (1) и $1 \cdot 10^{16}$ см⁻² (2–5), после отжига в течение 10 мин при температуре 180 К (1), 195 К (2), 100°C (3), 160°C (4) и 185°C (5). Показаны 5 из 11 групп спектра AA15 со стороны низкого магнитного поля, 2 из 6 групп спектра AA16, 1 из 6 линий спектра G18 и 1 из 6 групп спектра G19, а также сложный спектр ЭПР, принадлежащий алюминиевым кластерам. Температура измерения $T = 77$ К, частота 37.2 ГГц, магнитное поле $\mathbf{H} \parallel \langle 100 \rangle$.

Поэтому пары могут образоваться только путем низкотемпературной миграции атомов Al. Не исключено, что миграция происходит в процессе облучения при температурах ~ 80 К, а нагрев до 200 К приводит к активации спектра ЭПР. Однако более вероятно, что миграция происходит при 180–200 К, когда возникает спектр Si-AA15, поскольку при этих температурах становятся подвижными атомы водорода [14], находящиеся после имплантации в BC-позиции.

Необходимость присутствия водорода для формирования пар Al–Al (центр AA15) свидетельствует о том, что атомы алюминия могут мигрировать в виде комплекса (Al–H)_i. В качестве хорошего кандидата на роль подвижного при 200 К комплекса (Al–H)_i может

рассматриваться ЭПР-центр AA16, который появляется одновременно с AA15, но имеет узкую температурную область стабильности [71]. Сверхтонкая структура спектра Si-AA16 свидетельствует о вовлечении в структуру дефекта одного атома с ядерным спином $I = 5/2$, расположенного вблизи точки с симметрией T_d и испытывающего тригональное возмущение. Возможной моделью дефекта AA16 (рис. 7, a) может быть атом Al, расположенный в T_d -междоузлии в зарядовом состоянии (++) , при этом тригональное возмущение может создаваться атомом H⁻, расположенным в соседнем T_d -междоузлии. Как известно из теоретических расчетов [72], атом Al_i мигрирует путем перескоков между тетрагональными и гексагональными междоузлиями. Наличие атома водорода может понижать энергетический барьер для перехода через гексагональное междоузлие и приводить к низкотемпературной подвижности комплекса (Al–H)_i. Такое объяснение водородо-ускоренной миграции атомов алюминия требует теоретических расчетов.

Концентрация пар Al–Al (ЭПР-центры AA15) растет с ростом дозы имплантации водорода в интервале от $1 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{15}$ см⁻². Однако при более высоких дозах имплантации водорода, $\sim 1 \cdot 10^{16}$ см⁻² (что соответствует объемной концентрации $\sim 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³), или при повторной имплантации образцов, содержащих дефекты AA15, интенсивность спектра AA15 значительно уменьшается или он не формируется. После низкотемпературной имплантации при 80 К и нагрева образцов до 195 К формируется сложный спектр ЭПР (рис. 6, кривая 2), который расположен в интервале магнитных полей 1270–1310 мТл (при частоте 37 ГГц). Центр масс спектра находится в области значений g-фактора ~ 2.04 . После кратковременного отжига при комнатной температуре спектр исчезает. Дальнейший отжиг приводит к появлению нового комплексного спектра (рис. 6, кривые 3–5), линии которого расположены в более широком интервале магнитных полей. Спектр претерпевает непрерывную модификацию вплоть до температуры отжига $\sim 200^\circ\text{C}$, при которой он исчезает. Одновременно с ним отжигается центр Al_i (Si-G18) и наблюдается формирование спектра ЭПР Si-G19, который идентифицирован как связанный с дефектом Al_i–Al_s [73]. Общим свойством наблюдаемых сложных спектров является отсутствие какой-либо четкой структуры (как, например, в AA15, G18, G19), а также то, что они регистрируются только в ориентации

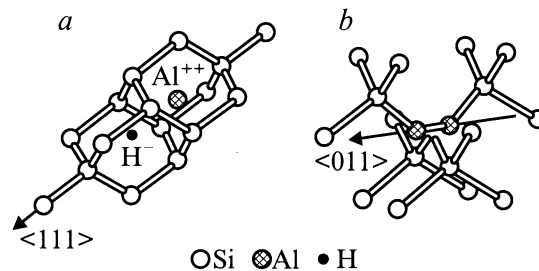


Рис. 7. Предлагаемые модели дефектов AA16 (a) и AA15 (b).

магнитного поля вдоль кристаллографического направления $\langle 001 \rangle$. При отклонении на $2-3^\circ$ от направления $\langle 011 \rangle$ спектры быстро размывались, в других главных направлениях спектры не регистрировались. Поэтому симметрия спектров не была определена, однако можно сделать вывод, что она низкая.

Свойства дефектов, обуславливающих появление сложных спектров ЭПР в имплантированном водородом FZ-Si(Al), позволяют предположить, что эти дефекты являются кластерами, содержащими более двух атомов алюминия. Действительно, твердый раствор алюминия в кремнии при концентрации $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и температуре, близкой к комнатной, находится в пересыщенном состоянии. Его распад ограничен низким коэффициентом диффузии алюминия. Поэтому при формировании подвижных дефектов $(\text{Al}-\text{H})_i$ создаются предпосылки для образования примесных межузельных микропреципитатов, обогащенных алюминием. Такие преципитаты должны иметь низкую симметрию. Кроме того, они должны быть стабильными до тех пор, пока атомы Al_i , входящие в состав кластеров, не станут подвижными. Ожидаемые характеристики для таких кластеров согласуются со свойствами наблюдаемых дефектов.

6. Заключение

Присутствие в кристаллическом кремнии примеси водорода значительно изменяет характер процессов диффузии и миграции атомов других примесей и дефектов и приводит к кластеризации вакансий, собственных межузельных и примесных атомов.

Кластеры вакансий, наблюдаемые методом ЭПР, характеризуются наличием расположенных вдоль оси $\langle 111 \rangle$ на расстоянии $\sim 12 \text{ \AA}$ двух эквивалентных атомов кремния с оборванными связями, между которыми находится $\{111\}$ -планарная гексавакансия. Данные по ИК поглощению свидетельствуют о присутствии протяженных дефектов, составленных из нескольких групп SiH_2 , наиболее вероятной моделью которых является полностью пассивированная гексавакансия Si_6H_{12} . Результаты исследований методом DLTS опосредованно показывают наличие в гидрогенизированных образцах кремния протяженных ловушек для собственных межузельных атомов, которыми могут быть плоские дефекты (platelets), наблюдавшиеся ранее методами электронной микроскопии и рамановской спектроскопии [45–47]. Не исключено, что различные методы исследования регистрируют один и тот же дефект на разных стадиях его формирования: при сравнительно низких концентрациях водорода наблюдается лишь частично пассивированный вакансионный дефект (AA17), при возрастании концентрации водорода дефект полностью пассивируется, а в условиях высокой концентрации водорода и дефектов образуются протяженные кластеры вакансий. Таким образом, вакансионные кластеры, наблюдаемые методами ЭПР и

ИК спектроскопии, могут быть предшественниками или фрагментами гигантских плоских дефектов [74,75].

В процессе преципитации собственных радиационных дефектов при $300-500^\circ\text{C}$ в гидрогенизированном кремнии наблюдается также формирование кластеров собственных дефектов межузельного типа. Их электронная структура, отражающая внутреннее строение, близка к структуре известных кислородных термодоноров, однако примесь кислорода не участвует в их образовании, тогда как роль водорода является определяющей. Атомы водорода входят в состав кластеров (по крайней мере тех, которые создают мелкие донорные состояния SHD), а также играют каталитическую роль в формировании кластеров из более мелких дефектов.

Присутствие водорода приводит к ускорению диффузии некоторых примесей в кремнии. О водородо-ускоренном процессе кислородной преципитации было известно ранее. Алюминий в кремнии — вторая примесь, диффузия которой ускоряется в присутствии водорода, однако в этом случае необходимо также присутствие радиационных дефектов. Отличительной особенностью является низкая температура ($\sim 180-200 \text{ K}$), при которой наблюдается ускоренная диффузия. В результате такой диффузии пересыщенный твердый раствор алюминия в кремнии распадается с образованием преципитатов, обогащенных атомами алюминия. Создание таких нанокластеров может пространственно модулировать проводимость образца, что может быть использовано на практике.

Таким образом, поведение водорода в кремнии весьма разнообразно. При создании пересыщенного раствора водорода во время низкотемпературной имплантации протонов можно наблюдать изолированный атом водорода, который уже при $\sim 200 \text{ K}$ начинает двигаться по решетке и взаимодействовать с примесными атомами и радиационными дефектами. В результате образуются "водородные преципитаты" в виде пассивированных комплексов. При повышении температуры процесс преципитации водорода продолжается, нестабильные конфигурации начинают исчезать, и водород ищет себе место для надежного закрепления на более термостабильных дефектах, например, сначала частично, а затем и полностью пассивируя гексавакансию или создавая межузельные донорные центры. При высоких температурах процесс преципитации водорода завершается путем формирования молекулы, собирания молекул в микропустоты, которые растут и при температурах $\sim 700-800^\circ\text{C}$ могут приводить к механическому разрушению образца. Этот эффект лежит в основе разработанной недавно Smart-технологии "кремний-на-изоляторе" [76].

Список литературы

- [1] *Hydrogen in Semiconductors*, ed. by J.I. Pancove, N.M. Johnson (San Diego, Academic Press, 1991).
- [2] S.J. Pearton, J.W. Corbett, M. Stavola. *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Springer Verlag, 1992).

- [3] *Hydrogen in Semiconductors II*, ed. by N.H. Nickel (San Diego, Academic Press, 1999).
- [4] S.J. Uffring, Michael Stavola, P.M. Williams, G.D. Watkins. *Phys. Rev. B*, **51**, 9612 (1995).
- [5] J. Weber. *Proc. 24th Int. Conf. Phys. Semicond.*, ed. by D. Gershoni (World Scientific, 1999) p. 209.
- [6] V.P. Markevich, M. Suezawa, K. Sumino. *Mater. Sci. Forum*, **196–201**, 915 (1995).
- [7] R.E. Pritchard, M.J. Ashvin, J.H. Tucker, R.C. Newman, E.C. Lightowers, M.J. Binns, S.A. McQuaid, R. Falster. *Phys. Rev. B*, **56**, 23 118 (1997).
- [8] R.E. Pritchard, M.J. Ashvin, J.H. Tucker, R.C. Newman, E.C. Lightowers, T. Gregorkiewicz, I.S. Zevenbergen, C.A.J. Ammerlaan, R. Falster, M.J. Binns. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 1404 (1997).
- [9] I.S. Zevenbergen, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan. *Phys. Rev. B*, **51**, 16 746 (1995).
- [10] H.J. Stein. *J. Electron. Mater.*, **4**, 159 (1975).
- [11] Yu.V. Gorelkinskii, Kh.A. Abdullin, B.N. Mukashev. *Physica B*, **273–274**, 171 (1999).
- [12] B.N. Mukashev, S.Zh. Tokmoldin, M.F. Tamendarov, V.V. Frolov. *Physica B*, **170**, 545 (1991).
- [13] M. Suezawa. *Physica B*, **273–274**, 224 (1999).
- [14] Yu.V. Gorelkinskii, N.N. Nevinnyi. *Physica B*, **170**, 155 (1991).
- [15] N.M. Johnson, C. Herring, C.G. Van de Walle. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 130 (1994).
- [16] R. Murray. *Physica B*, **170**, 115 (1991).
- [17] M.J. Binns, C.A. Londos, S.A. McQuaid, R.C. Newman, N.G. Semaltianos, J.H. Tucher. *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **7**, 347 (1996).
- [18] R.C. Newman. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, R335 (2000).
- [19] R. Jones, S. Öberg, A. Umerski. *Mater. Sci. Forum*, **83–87**, 551 (1992).
- [20] S.K. Estreicher. *Phys. Rev. B*, **41**, 9886 (1990).
- [21] Y.H. Lee, Y.M. Kim, J.W. Corbett. *Rad. Eff.*, **15**, 77 (1972).
- [22] Y.H. Lee, N.N. Gerasimenko, J.W. Corbett. *Phys. Rev. B*, **14**, 4506 (1976).
- [23] Y.H. Lee, J.W. Corbett. *Phys. Rev.*, **8**, 2810 (1974).
- [24] Y.H. Lee, J.W. Corbett. *Phys. Rev.*, **13**, 2653 (1976).
- [25] G.D. Watkins, J.W. Corbett. *Phys. Rev.*, **134**, A1359 (1964).
- [26] G.D. Watkins, J.W. Corbett. *Phys. Rev.*, **138**, A543 (1965).
- [27] K.L. Brower. *Rad. Eff.*, **8**, 213 (1971).
- [28] A.A. Kaplyanskii. *Opt. Spektrosk. (USSR)*, **16**, 329 (1964).
- [29] G.D. Watkins. *Phys. Rev. B*, **12**, 5824 (1975).
- [30] J.L. Hastings, S.K. Estreicher, P.A. Fedders. *Phys. Rev. B*, **56**, 10 215 (1997).
- [31] A.S. Kaminskii, E.V. Lavrov, V.A. Karasyuk, M.L.W. Thewalt. *Phys. Rev. B*, **50**, 7338 (1994).
- [32] A.N. Safonov, E.C. Lightowers. *Mater. Sci. Eng. B*, **58**, 39 (1999).
- [33] B. Hourahine, R. Jones, A.N. Safonov, S. Öberg, P.R. Briddon, S.K. Estreicher. *Physica B*, **273–274**, 176 (1999).
- [34] B. Hourahine, R. Jones, A.N. Safonov, S. Öberg, P.R. Briddon, S.K. Estreicher. *Phys. Rev. B*, **61**, 12 594 (2000).
- [35] N.N. Gerasimenko, M. Rolle, L.J. Cheng, Y.H. Lee, J.C. Corelli, J.W. Corbett. *Phys. St. Sol. (b)*, **90**, 689 (1978).
- [36] B.N. Mukashev, M.F. Tamendarov, S.Zh. Tokmoldin. *Mater. Sci. Forum*, **38–41**, 1039 (1989).
- [37] S.Zh. Tokmoldin, B.N. Mukashev, Kh.A. Abdullin, Yu.V. Gorelkinskii. *Physica B*, **273–274**, 204 (1999).
- [38] B.B. Nielsen, L. Hoffmann, M. Budde. *Mater. Sci. Eng. B*, **36**, 259 (1996).
- [39] L.C. Kimerling. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **31**, 221 (1977).
- [40] Y.H. Lee, K.L. Wang, A. Jaworowski, P.M. Mooney, L.J. Cheng, J.W. Corbett. *Phys. St. Sol. (a)*, **57**, 697 (1980).
- [41] L.C. Kimerling, M.J. Asom, J.L. Benton, P.J. Drevinsky, C.E. Cafer. *Mater. Sci. Forum*, **38–41**, 141 (1989).
- [42] П.В. Кучинский, В.М. Ломако, А.П. Петрунин. *ФТП*, **23**, 1625 (1989).
- [43] G.D. Watkins. *Mater. Sci. Forum*, **143–147**, 9 (1994).
- [44] A. Endrös, W. Krühler, J. Grabmaier. *Mater. Sci. Eng. B*, **4**, 35 (1989).
- [45] N.M. Johnson, F.A. Ponce, R.A. Street, R.J. Nemanich. *Phys. Rev. B*, **35**, 4166 (1987).
- [46] S. Muto, S. Takeda, M. Hirata. *Mater. Sci. Forum*, **143–147**, 897 (1994).
- [47] J.N. Heyman, J.W. Ager, E.E. Haller, N.M. Johnson, J. Walker, C.M. Donald. *Phys. Rev. B*, **45**, 13 363 (1992).
- [48] Ch.G. Van de Walle, P.J.H. Denteneer, Y. Bar-Yam, S.T. Pantelides. *Phys. Rev. B*, **39**, 10 791 (1989).
- [49] S.B. Zhang, W.B. Jackson. *Phys. Rev. B*, **43**, 12 142 (1991).
- [50] *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon*, ed. by R. Jones [NATO Book Series (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996)].
- [51] S.H. Muller, M. Sprenger, E.G. Sieverts, C.A.J. Ammerlaan. *Sol. St. Commun.*, **25**, 987 (1978).
- [52] J.M. Trombetta, G.D. Watkins, J. Hage, P. Wagner. *J. Appl. Phys.*, **81**, 1109 (1997).
- [53] R.C. Newman, J.H. Tucker, N.G. Semaltianos, E.C. Lightowers, T. Gregorkiewicz, I.S. Zevenbergen, C.A.J. Ammerlaan. *Phys. Rev. B*, **54**, R6803 (1996).
- [54] T. Gregorkiewicz, D.A. van Wezep, H.H.P.Th. Bekman, C.A.J. Ammerlaan. *Phys. Rev. B*, **35**, 3810 (1987).
- [55] J. Michel, J.R. Niklas, J.-M. Spaeth. *Phys. Rev. B*, **40**, 1732 (1989).
- [56] Y. Ohmura, Y. Zohta, M. Kanazawa. *Phys. St. Sol. (a)*, **15**, 93 (1973).
- [57] Yu.V. Gorelkinskii, V.O. Sigle, Zh.S. Takibaev. *Phys. St. Sol. (a)*, **22**, K55 (1974).
- [58] J. Hartung, J. Weber. *J. Appl. Phys.*, **77** (1), 118 (1995).
- [59] Yu.V. Gorelkinskii, N.N. Nevinnyi, Kh.A. Abdullin. *J. Appl. Phys.*, **84**, 4847 (1998).
- [60] Yu.V. Gorelkinskii, N.N. Nevinnyi. *Nucl. Instrum. Meth.*, **209/210**, 677 (1983).
- [61] Yu.V. Gorelkinskii. *Semicond. Semimet.*, **61**, 25 (1999).
- [62] J. Hartung, J. Weber. *Phys. Rev. B*, **48**, 14 161 (1993).
- [63] S.Zh. Tokmoldin, B.N. Mukashev, Kh.A. Abdullin, Yu.V. Gorelkinskii, B. Pajot. *Mater. Sci. Eng. B*, **71**, 263 (2000).
- [64] R.C. Newman, M.J. Ashwin, R.E. Pritchard, J.H. Tucker. *Phys. St. Sol. (b)*, **210**, 519 (1998).
- [65] Ch.G. Van de Walle, R.A. Street. *Phys. Rev. B*, **49**, 14 766 (1994).
- [66] M. Kohyama, S. Takeda. *Phys. Rev. B*, **60** (11), 8075 (1999).
- [67] B.J. Coomer, J.P. Goss, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon. *Physica B*, **273–274**, 505 (1999).
- [68] В.П. Маркевич, Л.И. Мурич, J.L. Lindstrom, M. Suezawa. *ФТП*, **34**, 1039 (2000).
- [69] J.R. Troxell, A.P. Chatterjee, G.D. Watkins, L.C. Kimerling. *Phys. Rev. B*, **19**, 5336 (1979).
- [70] Kh.A. Abdullin, B.N. Mukashev, Yu.V. Gorelkinskii. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1703 (1997).

- [71] Ю.В. Горелкинский, Б.Н. Мукашев, Х.А. Абдуллин. ФТП, **32**, 421 (1998).
- [72] G.A. Baraff, M. Schlüter. Phys. Rev. B, **30**, 3460 (1984).
- [73] G.D. Watkins. In: *Radiation Damage in Semiconductors* (Paris, 1964) p. 97.
- [74] J.N. Heyman, J.W. Ager, E.E. Haller, N.M. Johnson, J. Walker, C.M. Doland. Phys. Rev. B, **45**, 13 363 (1992).
- [75] N.H. Nickel, G.B. Anderson, N.M. Johnson, J. Walker. Phys. Rev. B, **62**, 8012 (2000).
- [76] M. Bruel. Electron. Lett., **31**, 1201 (1995).

Редактор Л.В. Шаронова

Clustering of defects and impurities in hydrogenated monocrystalline silicon

Kh.A. Abdullin, Yu.V. Gorelinskii, B.N. Mukashev,
S.Zh. Tokmoldin

Institute of Physics and Technology,
480082 Almaty, Kazakstan

Abstract A review of current observations on investigation of defect formation processes in hydrogenized monocrystalline silicon has been done. It is shown that in parallel with many complex phenomena the interaction of hydrogen atoms with radiation defects and impurities results in the creation of extended defects of three main types: vacancy-, interstitial- and impurity-related clusters. Simultaneous presence in the sample of supersaturated solutions of hydrogen and defects is the determining factor for the cluster formation. Interaction of hydrogen with both impurities and defects leads to decomposition of the supersaturated solution and induces the precipitate formation. As a result, defect clusters are created, which are not observed in the absence of hydrogen. The mechanisms of clusters formation and their structure are being discussed.