

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Метастабильные и бистабильные дефекты в кремнии

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

Анализируются известные к настоящему времени данные по свойствам и структуре метастабильных и бистабильных дефектов в кремнии. Рассматриваются первичные радиационные дефекты: вакансии, собственные междоузельные атомы и пары Френкеля, примесные комплексы, содержащие атомы кислорода, углерода, водорода и другие примесные атомы, а также дефекты с отрицательной корреляционной энергией.

PACS numbers: 61.72.-y, 61.72.Tt, 61.80.-x, 71.55.-i

Содержание

1. Введение (143).
 2. Метастабильные дефекты в кремнии (145).
 3. Бистабильные дефекты (149).
 - 3.1. Бистабильные примесные пары в кремнии.
 - 3.2. Центры с отрицательной корреляционной энергией.
 - 3.3. Центры типа D_X в полупроводниках.
 4. Заключение (154).
- Список литературы (154).

*Посвящается памяти
Виктора Сергеевича Вавилова*

1. Введение

Тридцать пять лет назад один из основоположников физики полупроводников — Виктор Сергеевич Вавилов — опубликовал в *УФН* обзор [1], в котором указал, что при облучении полупроводников возникает набор дефектов, более сложный, чем просто разделенные на различные межатомные расстояния вакансии и междоузельные атомы (пары Френкеля). В результате миграции компонентов пар Френкеля, а также их взаимодействия друг с другом и с примесями возникают вторичные дефекты (сложные собственные комплексы, междоузельные примеси, комплексы первичных дефектов с примесями и т.д. [2–4]), определяющие в конечном счете многие свойства кристаллов в равновесном состоянии. В дальнейшем проблема дефектов кристаллической структуры приобрела решающую роль в связи с развитием микроэлектроники, успехи которой во многом основаны на глубоком понимании фундаментальных свойств дефектов и приме-

сей в кремнии — основном материале современной микроэлектроники.

Поведение дефектов в полупроводниках оказалось гораздо сложнее и интереснее, чем предлагавшаяся ранее простая последовательность реакций между точечными дефектами. Например, в ковалентных и сложных полупроводниках были обнаружены новые фундаментальные свойства дефектов, такие как метастабильность и бистабильность. Эти физические явления в настоящее время детально исследуются [5–7]. Интерес к ним с практической точки зрения обусловлен возможностью использования явления бистабильности для создания ячеек памяти нового поколения. В настоящее время, благодаря возможности создания микрообъема вещества с заданной последовательностью распределений примесей и дефектов, технология вплотную приблизилась к конструированию на субмикронном уровне устройств различного функционального назначения, работающих на принципе одноэлектронного транспорта. Поэтому остро встает вопрос об активном элементе таких приборов. Это может быть молекулярный объект, основу которого составляет бистабильный центр. С научной точки зрения представляет интерес выяснение различных механизмов метастабильности и бистабильности на микроскопическом уровне. Один из этих механизмов — электрон-фононное взаимодействие — является наиболее общей физической основой бистабильности. Оно также является важным фактором в объяснении многих физических свойств твердого тела, например таких, как возникновение сверхпроводимости в металлах [8] или закрепление уровня Ферми в аморфных халькогенидных полупроводниках [9].

Аналогами основного и возбужденных состояний атомных систем в кристаллах с дефектами являются, соответственно, стабильные дефекты и метастабильные (или бистабильные) дефекты. Такое разделение в некоторых случаях довольно условно и не может быть введено строго, однако весьма полезно. Заметим здесь, что все радиационные дефекты являются термодинамически метастабильными, однако многие из них стабильны при комнатной температуре в течение практически неограни-

Б.Н. Мукашев, Х.А. Абдуллин, Ю.В. Горелкинский.
Физико-технический институт, 480082 Алматы, Казахстан
Тел. (3272) 54-68-12
Факс (3272) 54-52-24
E-mail: abdullin@sci.kz

Статья поступила 23 июля 1999 г.

ченного времени. Поэтому обычно под метастабильными дефектами подразумеваются нестабильные при нормальных условиях дефекты либо дефекты, концентрация которых превышает равновесную. В кристалле конфигурационная диаграмма дефектов, т.е. зависимость энергии дефекта от некоторой обобщенной координаты решетки, характеризующей взаимное расположение компонентов дефекта, всегда имеет набор локальных минимумов вблизи основного стабильного состояния (рис. 1а), причем разность энергий основного и побочных минимумов может быть большой, $\Delta E \gg kT$. Если при этом энергетический барьер для перехода в основное состояние при образовании дефекта также достаточно большой, $E_{\text{барьер}} \geq kT$, то возможна фиксация метастабильных состояний, т.е. появление метастабильных дефектов. Их неустойчивость приводит к тому, что они необратимо модифицируются в более устойчивые конфигурации или бесследно исчезают. Переход из метастабильного в стабильное состояние может происходить либо путем миграции компонентов, составляющих дефект, на один или несколько межатомных промежутков, либо путем локальной перестройки структуры дефекта. Интересные в практическом плане метастабильные дефекты характеризуются узкой областью устойчивости при температурах близких к комнатной. При переходе в основное состояние может также происходить необратимая перестройка дефекта, при которой неосновные (метастабильные) состояния исчезают (рис. 1б).

В отличие от метастабильных дефектов под бистабильными обычно подразумевают дефекты, которые имеют более одного устойчивого состояния и при

некоторых условиях могут обратимо переходить из одного состояния в другое, т.е. обратимо изменять свою пространственную и электронную структуру. Необходимым условием существования бистабильных состояний является наличие многоямного адиабатического потенциала для дефекта или примесного атома. Однако далеко не все системы с многоямным потенциалом проявляют свойство бистабильности. Например, дефект с симметрией ниже кубической будет ориентационно вырожденным, и хотя при достаточно высоких температурах будут осуществляться переходы между различными состояниями дефекта, бистабильность не будет наблюдаться. (Близкими примерами являются ян-теллеровские дефекты, нецентральные примеси в кубических кристаллах и т.п.) Поэтому необходимым условием для проявления бистабильности является наличие нескольких состояний центра с различными энергиями. Соответственно, конфигурационная диаграмма бистабильных дефектов (рис. 1в) имеет основной и по крайней мере один дополнительный минимум энергии и может быть получена из диаграммы для метастабильных дефектов путем сближения энергии основного и метастабильного состояний, разделенных энергетическим барьером, так что разность энергий становится незначительной, $\Delta E \sim kT$, и преодолевается за счет термического возбуждения. При некоторых значениях внешних параметров (температура образца, интенсивность внешнего освещения, ток инжекции и т.п.) устанавливается равновесное или квазиравновесное заполнение основного и метастабильного состояний. Если скачком изменить внешние условия, то из-за наличия барьера система не успеет перейти к новому равновесному распределению, поэтому ее состояние в новых условиях будет метастабильным. Такое резкое изменение условий особенно легко достигается путем электрической перезарядки центра, имеющего несколько зарядовых состояний. Четыре различных типа конфигурационных диаграмм для бистабильных дефектов приведены в [5]. Подавляющее большинство бистабильных центров, наблюдаемых в полупроводниках, имеет глубокие уровни в запрещенной зоне, поэтому электронное состояние сильно локализовано, что вызывает существенное искажение решетки. При перезарядке включаются движущие силы механизма бистабильности, которыми могут быть кулоновское взаимодействие между компонентами, составляющими дефект; неодинаковое изменение сил химического связывания для различных конфигураций дефекта при изменении зарядового состояния; электрон-электронное взаимодействие; интенсивная релаксация решетки (электрон-фононное взаимодействие). Сложность объяснения каждого случая бистабильности заключается в тесном переплетении указанных факторов, управляющих бистабильностью.

Для разных зарядовых состояний дефекта минимум энергии может соответствовать различным конфигурационным состояниям, и появляется возможность практически полной перестройки одной конфигурации дефекта в другую путем изменения зарядового состояния. Таким образом, система представляет собой микроскопический переключатель на несколько положений. Такая возможность является самым интригующим вопросом в проблеме бистабильности. Как справедливо заметил Барраф [7], при исследовании обычного дефекта нам надо ответить на вопрос "что это такое?", а в случае

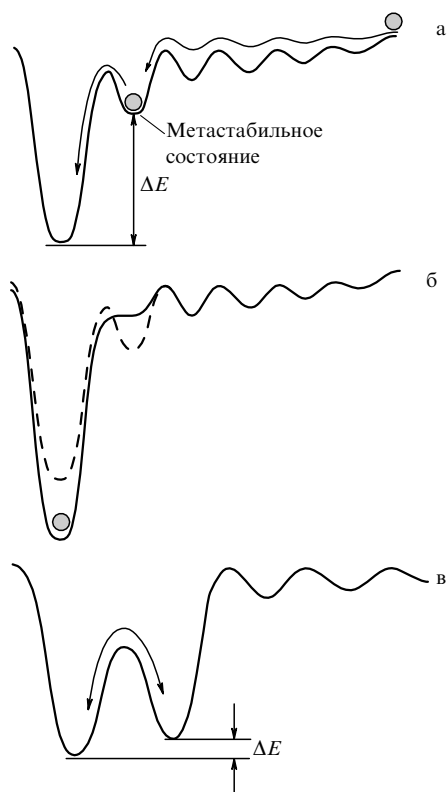


Рис. 1. Конфигурационные диаграммы метастабильного дефекта (а), метастабильного дефекта после перехода в основное состояние (б) и бистабильного дефекта (в).

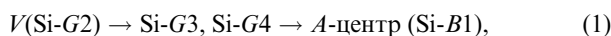
бистабильного дефекта — также на вопрос "как это работает?". Поэтому выяснение структуры бистабильного дефекта неотделимо от понимания механизма переключения, т.е. механизма бистабильности.

В последнее время благодаря интенсивным исследованиям с применением методик электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), инфракрасной спектроскопии, нестационарной емкостной спектроскопии (DLTS) и ряда других спектроскопических методов наблюдается значительный прогресс в понимании механизма бистабильности некоторых дефектов в полупроводниках. В настоящей статье приводится обзор экспериментальных данных по метастабильным и бистабильным дефектам, главным образом, в кремнии, поскольку со времени появления предыдущих обзоров [5–7], опубликованных достаточно давно, круг исследованных явлений значительно расширился. Вначале мы рассмотрим метастабильные центры, включая первичные дефекты — пары Френкеля, а затем бистабильные. Отдельно рассмотрим центры с отрицательной корреляционной энергией как важный случай бистабильных дефектов. Мы обсудим как имеющиеся в литературе, так и наши собственные данные, а также приведем некоторые оригинальные результаты наших недавних исследований.

2. Метастабильные дефекты в кремнии

Существует целый ряд дефектов, которые при возникновении имеют неустойчивую структуру, которая затем необратимо модифицируется в более стабильную. Таким образом, метастабильная структура может наблюдаться только на начальных стадиях образования этих дефектов.

Предшественники дефекта $V-O$ в кремнии. Это одни из первых метастабильных радиационных дефектов, обнаруженные в полупроводниках. После низкотемпературного (~ 20 К) облучения электронами кремния, выращенного методом вытягивания из расплава (далее мы будем обозначать этот материал как Cz-Si), Уоткинс [10] наблюдал одиночные вакансии V^+ (ЭПР-центры Si-G1) и V^- (Si-G2), которые в n-Si при температуре $\sim 50-70$ К мигрировали по решетке и захватывались атомами междоузельного кислорода, образуя центр $V-O$, так называемый A -центр. Однако A -центр образовывался не сразу при отжиге вакансии, а путем реакции



т.е. через промежуточные состояния (ЭПР-центры G3 и G4), по своей структуре очень близкие к одиночной вакансии, но испытывающие возмущение от близко расположенного дефекта. Особенно отчетливо это проявлялось в p-Si, где подвижность вакансий ниже. Наблюдение перехода "один к одному" центров G4 (G3) в A -центры свидетельствует, что таким дефектом является атом кислорода, который расположен в направлении $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ от вакансии для центров G3 и G4 соответственно. Недавно в диоде Шоттки на основе n-Cz-Si, облученном при 77 К под обратным смещением, методом DLTS наблюдался уровень $E_c - 0,25$ эВ (E_c — дно зоны проводимости) и регистрировались переходы



что позволило идентифицировать уровень $E_c - 0,25$ эВ как принадлежащий метастабильному предшественнику A -центра [11]. Существование дефекта-предшественника весьма характерно для радиационных дефектов и демонстрирует общее свойство наличия у дефектов в кристаллах дискретного набора метастабильных конфигураций, которые при высоких температурах имеют низкую заселенность, но в случае низкотемпературного дефектообразования их неравновесная заселенность может быть высока, что обеспечивает возможность наблюдения метастабильных состояний.

Метастабильный комплекс $(C-O)_i$. Создаваемые в результате облучения и реакции замещения [4] (индексы s и i обозначают положение атомов в узлах решетки и в междоузлиях, соответственно)



примесные междоузельные атомы углерода C_i в кремнии являются подвижными при комнатной температуре и в материале Cz-Si захватываются главным образом атомами кислорода, образуя комплексы $(C-O)_i$ (так называемые K -центры) [12–15]. В [16] было показано, что образование K -центров идет через промежуточное состояние. Однако исследование с использованием DLTS-спектрометра с повышенным разрешением показали [17], что отжиг центров C_i ($E_v + 0,29$ эВ, где E_v — потолок валентной зоны) сопровождается образованием почти равных концентраций K -центров в их стабильной ($E_v + 0,38$ эВ) и метастабильной (M) конфигурации ($E_v + 0,35$ эВ) (рис. 2а). Это позволяет предложить для метастабильного M -центра модель, которая отличается от стабильной конфигурации K -центра лишь переменной мест атомов Si_i и C_i (рис. 2б). При миграции атома C_i к атому кислорода будут образовываться статистически почти равные концентрации K - и M -центров, что согласуется с экспериментом. Энергия глубокого уровня K - и M -центров определяется главным образом р-орбиталью атома углерода, поэтому уровни дефектов будут иметь примерно равные глубины залегания в запрещенной зоне, при этом уровень M -центра должен лежать между донорным уровнем атома C_i [18, 19] и K -центра [16, 18], что также согласуется с экспериментом.

Метастабильный комплекс C_i-C_s . В образцах кремния, выращенных методом зонной плавки (далее он обозначается как FZ-Si) и содержащих низкую концентрацию кислорода, основными ловушками для атомов C_i являются сами атомы углерода, при этом образуются пары C_i-C_s , которым принадлежат ЭПР-центры Si-G11 [20], Si-G17, Si-L7 [21], G -линия фотолуминесценции [22, 23] и ИК полосы поглощения при 969 мэВ [24]. Однако при миграции атомов C_i при комнатной температуре и их захвате атомами C_s стабильные до $T \sim 200$ °С центры C_i-C_s образуются не сразу, а через фазу метастабильного состояния, которое вызывает появление линий ИК поглощения при 860 и 966 см^{-1} [25]. Формирование конечной структуры из метастабильного состояния происходит вблизи комнатной температуры в результате одного прыжка, о чем свидетельствует высокий частотный фактор перехода ($\sim 10^{-13}$ с $^{-1}$).

Водород-углеродный глубокий донор в кремнии. Этот центр также можно отнести к разряду метастабильных при комнатной температуре дефектов. Как было показано в [26, 27], в области пространственного заряда

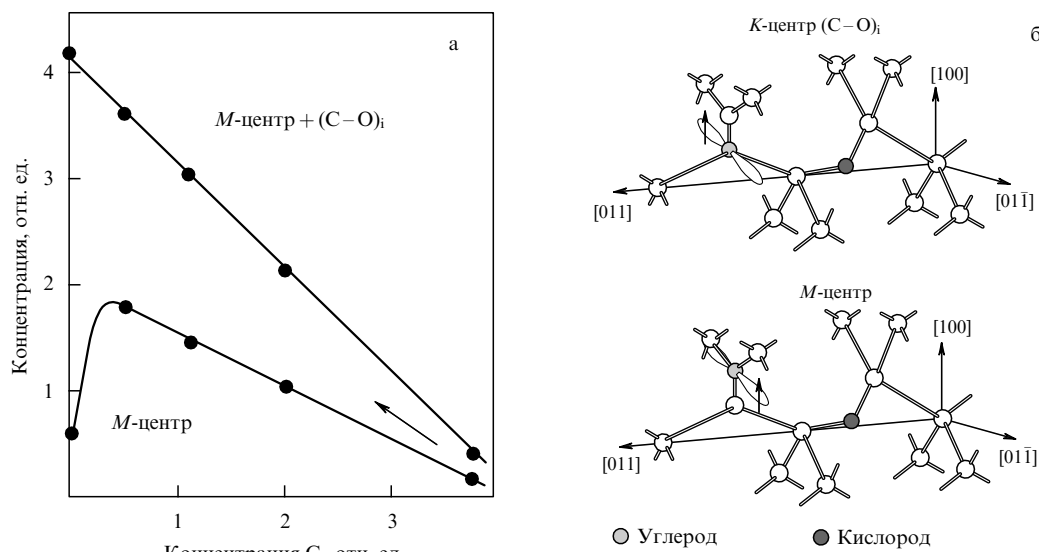


Рис. 2. Зависимость концентрации M -центра ($E_v + 0,35$ эВ) и суммы концентраций M - и K -центров от концентрации дефектов C_i в облученном образце p - Cz - Si при термическом отжиге в области $20-50^\circ C$ (а). Модели K -центра [14] и M -центра (б).

диодов Шоттки, или p^+ – n -переходов, содержащих примесные атомы водорода и углерода, после отжига при $T \sim 320$ К в течение 17 ч под обратным смещением -4 В наблюдается формирование доноров C_s-H_i с уровнем $E_c - 0,16$ эВ. Доноры возникают при эмиссии атомарного водорода H^0 с атомов фосфора, захвата дырки H^+ , миграции по кристаллу и захвата атомами углерода, которые вследствие большей электроотрицательности, чем у атомов кремния, приобретают в решетке небольшой отрицательный заряд. Центры нестабильны при комнатной температуре в n - Si , т.е. в нейтральном зарядовом состоянии $(C_s-H_i)^0$. Однако повторный отжиг образцов под обратным смещением снова приводит к формированию центров $(C_s-H_i)^+$, хотя и с меньшей концентрацией.

Атомы H также взаимодействуют с примесными атомами кислорода [28], что приводит к формированию метастабильного донора. Уровень этого донора близок к уровням дефекта C_s-H_i и состояния $N_{BC}(+/0)$ [29], что может свидетельствовать о слабом возмущении уровня атома водорода в BC -позиции при захвате на примеси C или O .

Метастабильные пары Френкеля. Как известно, в кремнии скорость введения радиационных дефектов при низких температурах много меньше расчетной [30–32]. Причина этого заключается в возникновении метастабильных пар Френкеля Si_i-V , большая часть которых затем аннигилирует. В n - Si пары Френкеля наблюдались после низкотемпературного (~ 10 К) электронного облучения [33], они оказываются стабильными примерно до 70 К и отжигаются, по-видимому, за счет движения вакансий, поскольку собственные междоузельные атомы становятся подвижными в n - Si при $T \sim 140$ К [34] (в высокоомном кремнии атомы Si_i начинают мигрировать при $T \sim 190$ К [35], а в p - Si — при 260 К [36]). В p - Si вакансии стабильны до более высоких температур ~ 160 К [37], поэтому ожидалось, что в этом случае пары Френкеля можно легко создать и исследовать. Однако пары Френкеля не наблю-

дались в p - Si после облучения электронами. Причиной этого является высокий уровень концентрации неравновесных носителей во время облучения, что приводит к атермической миграции [38, 39] атомов Si_i , входящих в состав пар, вследствие которой происходит либо аннигиляция пар Френкеля, либо высвобождение Si_i и образование примесных междоузельных комплексов замещения и вакансий. Однако при облучении протонами или α -частицами на каждый введенный дефект создается намного меньше электронно-дырочных пар. Поэтому большая часть пар Френкеля избегает рекомбинационно-ускоренной аннигиляции, и после облучения при 80 К малыми дозами протонов и α -частиц пары являются основными дефектами в p - Si [36]. В спектрах DLTS парам Френкеля принадлежит DLTS-уровень $E_v + 0,20$ эВ. Этот уровень наблюдался в [40, 41] и был предварительно идентифицирован как принадлежащий непереориентируемой дивакансии [34]. Однако подробное исследование свойств полосы $E_v + 0,20$ эВ показывает ее принадлежность к парам Френкеля как одиночным Si_i-V , так и кратным $n(Si_i-V)$. Об этом свидетельствуют следующие факты:

- аннигиляция большей части дефектов $E_v + 0,20$ при отжиге;
- появление вакансий, дивакансий и собственных междоузельных комплексов в результате отжига дефектов $E_v + 0,20$;
- зависимость скорости отжига $E_v + 0,20$ от уровня Ферми (так же, как в случае вакансии [37]);
- кинетика отжига полосы $E_v + 0,20$, наблюдение стадий отжига второго и третьего порядка, свидетельствующих о парной аннигиляции, и наличие коррелированно расположенных компонентов;
- способность дефектов $E_v + 0,20$ к низкотемпературному (77 К) инжекционному отжигу, появление в результате такого отжига вакансий и междоузельных атомов углерода (атомы C_i появляются в результате одновременного инжекционного отжига центров Si_i) (рис. 3а);

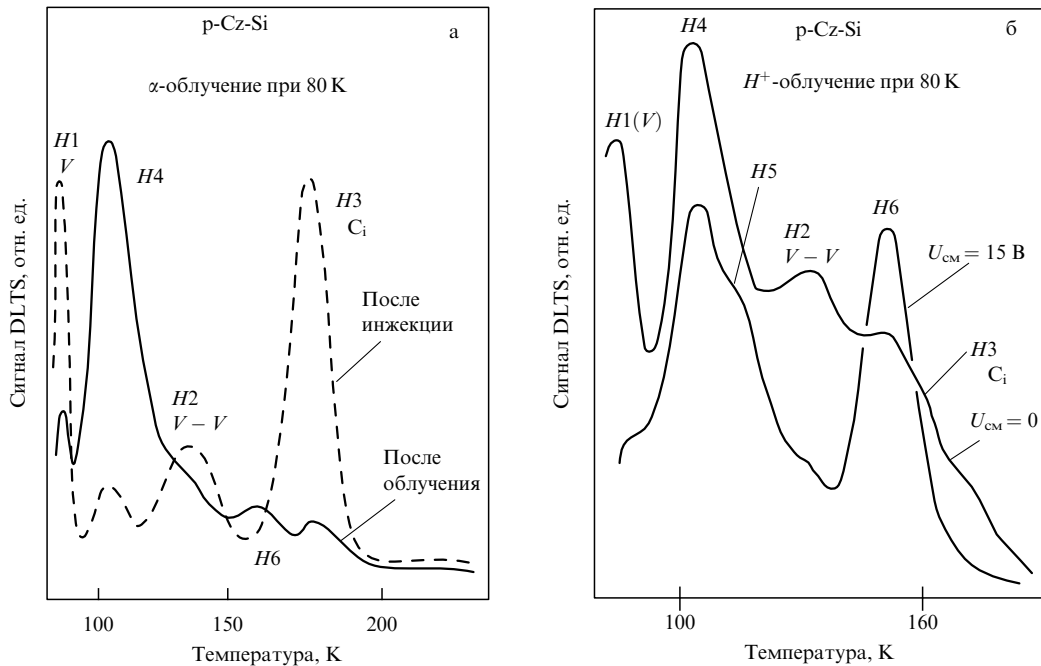


Рис. 3. Спектры DLTS образцов p-Cz-Si, облученных при $T = 77$ К: α -частицами (доза $\sim 5 \times 10^9 \alpha \text{ см}^{-2}$), сразу после облучения и после инжекционного отжига при 77 К (10 мин, ток $\sim 0,5 \text{ А см}^{-2}$) (а); после облучения протонами (доза $\sim 5 \times 10^{12} \text{ Н см}^{-2}$), при нулевом напряжении смещения на образце во время облучения и при обратном смещении 15 В во время облучения (б).

— размытый спектр полосы $E_v + 0,20$, неэкспоненциальный спад релаксационного сигнала DLTS, доказывающего, что в состав полосы $E_v + 0,20$ входит группа близких по энергиям дефектов;

— появление дополнительных полос $H5 = E_v + 0,21$ и $H6 = E_v + 0,28$ эВ при облучении под обратным смещением вследствие падения концентрации неравновесных носителей.

Наблюдение родственного комплексу $E_v + 0,20$ DLTS-дефектов $H5$ и $H6$, формируемых наряду с $E_v + 0,20$ при условии облучения под обратным смещением (рис. 3б), говорит о наличии нескольких типов устойчивых конфигураций пар, различающихся структурой оборванных связей, формирующих сложный электронный спектр дефектов, относящихся к метастабильным парам Френкеля. Это также находится в согласии с существованием набора метастабильных состояний дефекта, в данном случае, различающихся расстоянием между V и Si_i . Изменение условий при облучении и формировании этих дефектов при сохранении низкой температуры, не вызывающей обычной термической диффузии компонентов, приводит к заполнению тех или иных метастабильных состояний пар Френкеля в кремнии.

Подвижный при 200 К дефект, включающий атом алюминия. Как известно, в неравновесных условиях — при инжекции носителей — барьер для миграции междоузельного атома алюминия в кремнии понижается с 1,2 эВ до $\sim 0,3$ эВ, так что миграция может происходить при комнатной температуре [42]. В [43] было обнаружено явление низкотемпературной (< 200 К) водородо-ускоренной диффузии атомов алюминия как в образцах FZ-Si(Al), имплантированных протонами при 80 К, так и в FZ-Si(Al):H, облученных при 80 К. О происходящей длиннопробежной миграции атомов Al свидетельствует факт формирования центра ЭПР (обозначенного

как Si-AA15), включающего в свой состав два почти эквивалентных атома алюминия (рис. 4). Анализ сверхтонкой структуры от ядер ^{27}Al позволил идентифицировать AA15 как два атома Al, расположенных в $\langle 011 \rangle$ -расщепленном междоузлии. Центры AA15 появлялись в результате отжига при $T \sim 180\text{--}200$ К, одновременно с этим в этом же узком температурном диапазоне наблюдался центр ЭПР (обозначенный как Si-AA16), содержащий один атом алюминия (см. рис. 4). Сверхтонкая структура AA16 свидетельствует, что центр представляет собой атом Al, расположенный в междоузлии и смещенный по направлению $\langle 111 \rangle$ от T_d -положения. Поскольку пары $(\text{Al}-\text{Al})_i$ (ЭПР-центр AA15) наблюдались только в образцах, содержащих водород, а извест-

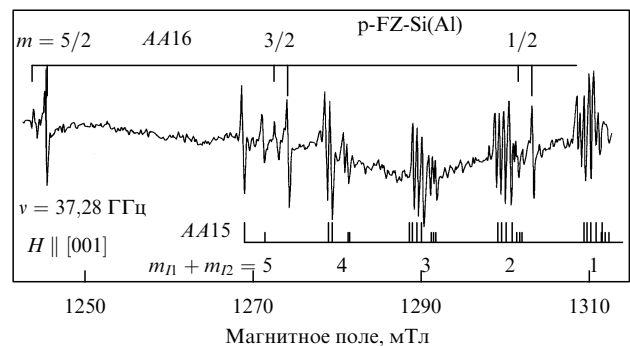
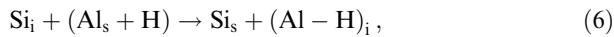


Рис. 4. Часть спектров ЭПР Si-AA15 и Si-AA16 со стороны низкого магнитного поля в образце p-FZ-Si(Al), имплантированном протонами с энергией 30 МэВ (доза $\sim 3 \times 10^{15} \text{ Н см}^{-2}$) при 80 К и затем отожженным при ~ 190 К. Значения проекции ядерного спина приведены в предположении, что константа сверхтонкого взаимодействия положительна. Температура измерения 77 К.

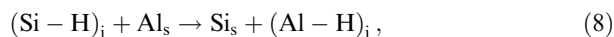
ные центры Al_i (ЭПР-центр Si-G18) отсутствовали, было сделано заключение [44], что реакция замещения



не является доминирующей, вместо этого при облучении образцов FZ-Si(Al) : H протекают реакции



либо



в результате которых формируется подвижный при $T \leq 180 - 200$ К междоузельный дефект $(Al - H)_i$. При его миграции и захвате вторым атомом Al:



происходит формирование пар $(Al - Al)_i$ — дефектов Si-A15. Заметим, что ЭПР-центр A16 является весьма вероятным кандидатом на роль подвижного дефекта $(Al - H)_i$.

Как известно, инжекция носителей вызывает ускоренную диффузию атомов Al_i [42]; механизм диффузии был теоретически рассмотрен в [45]. В случае водородо-ускоренной диффузии механизм ускорения диффузии атомов алюминия можно представить следующим образом. Подвижный дефект $(Al - H)_i$ может состоять из атомов Al и H, расположенных в соседних T_d -междоузлиях. Присутствие атома H может понижать барьер для миграции атома Al через гексагональное междоузлие, расположенное между атомами, благодаря электрон-фононному взаимодействию и кулоновскому притяжению между Al_i^{++} и $H_{T_d}^-$. Однако положение атома H в случае, когда оба атома оказываются в одном T_d -междоузлии, может оказаться неустойчивым. Одновременное воздействие этих двух факторов может привести к значительному понижению барьера для диффузии комплекса $(Al - H)_i$ даже в отсутствие инжекции неравновесных носителей. На рисунке 5а приведена модель такого дефекта, а на рис. 5б приведена модель пары Al-Al, расположенной вдоль $\langle 011 \rangle$, которая наилучшим образом согласуется со сверхтонкой структурой спектра Si-A15.

Заметим, что раствор легирующей примеси Al в кремнии находится при низких и комнатных температу-

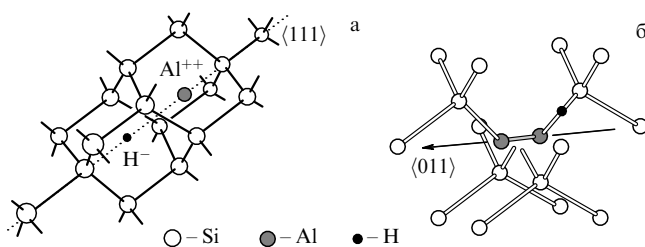


Рис. 5. Предварительные модели для ЭПР-центров Si-A16 (а) и Si-A15 (б).

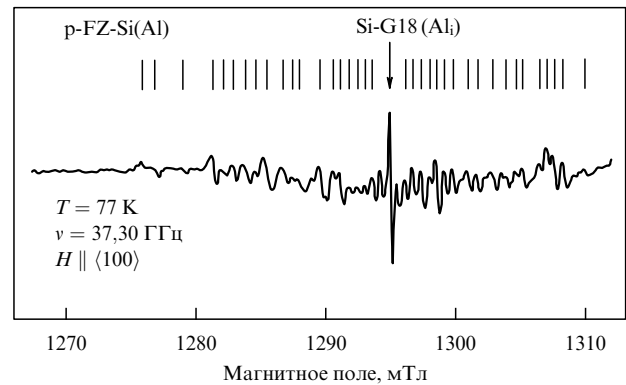


Рис. 6. Спектр ЭПР образца p-FZ-Si(Al), в котором наблюдались спектры Si-A15 и Si-A16 и который после отжига при комнатной температуре был повторно имплантирован протонами при 80 К дозой 3×10^{15} H cm^{-2} и отожжен при 200 К. Показана также одна из шести линий спектра Si-G18, соответствующая переходу с проекцией $m_l = 1/2$.

рах в пересыщенном, метастабильном состоянии, однако его распад лимитирован ограниченной диффузией атомов Al. При появлении возможности ускорения диффузии должна наблюдаться закономерная преципитация атомов Al и образование фазы, обогащенной примесными атомами. Пары Al-Al (центр A15) являются центрами зарождения новой фазы, в дальнейшем комплексы могут увеличиваться за счет присоединения дополнительных атомов Al. Действительно, при повторном проведении водородо-ускоренной диффузии в образцах, в которых наблюдается спектр A15, последний или не формируется, или присутствует с очень малой интенсивностью. Вместо него наблюдается сложный спектр (рис. 6), который может принадлежать дефектам, включающим несколько атомов алюминия. К сожалению, спектр появлялся только при направлении магнитного поля $H \parallel \langle 001 \rangle$, поэтому его угловая зависимость не была определена. Спектр может относиться к микроскопическим конгломератам фазы, обогащенной алюминием, и свидетельствовать о дальнейшей агрегации алюминия и выпадении второй фазы из пересыщенного раствора алюминия в кремнии.

Таким образом, путем проведения радиационно- и водородо-ускоренной диффузии возможно создание микро- и нанокластеров новой фазы, обогащенной атомами алюминия, в матрице кремния. Как известно, распад пересыщенного твердого раствора является одним из способов формирования нанокластеров [46]. Например, примесь кислорода в кремнии Cz-Si также находится в пересыщенном состоянии, отжиг при $T \sim 450 - 500$ °C приводит к преципитации кислорода. Эти микроскопические преципитаты в дальнейшем могут геттерировать (т.е. захватывать) примеси и дефекты, что приводит к очищению объема материала [47]. Не исключено, что кластеры, обогащенные атомами алюминия, также взаимодействуют с дефектами и примесями, и могут обладать другими интересными и неожиданными свойствами, поэтому необходимы дальнейшие исследования в этом направлении. Интересно также проверить существование водородо-ускоренной миграции примесей бора и галлия, которые имеют химические свойства, во многом сходные с алюминием.

3. Биcтабильные дефекты

3.1. Биcтабильные примесные пары в кремнии

Большое число бистабильных дефектов в кремнии связано с примесными парами. Для некоторых примесных пар обнаружена зависимость микроскопической структуры от зарядового состояния и полная воспроизводимая обратимость свойств под действием определенных факторов (температуры, подсветки, инжекции неравновесных носителей).

Бистабильный дефект C_i-C_s . Наиболее хорошо изучено поведение бистабильного центра углерод-кремний-углерод в облученном кремнии [21]. Для него обнаружено три ЭПР-спектра: симметрии C_{1h} (Si-G17 и Si-G11) и симметрии C_{3v} (Si-L7), которые принадлежат бистабильным конфигурациям комплекса $C_s-Si_i-C_s$ с двумя неэквивалентными и эквивалентными атомами углерода соответственно. Кроме того, методом DLTS обнаружены электронные уровни дефекта в образцах как n -, так и p -типа проводимости. Комбинация результатов ЭПР и DLTS позволила определить полный спектр комплекса и микроструктуру его состояний. Бистабильность структуры в данном случае обеспечивается переключением связей, при котором один из атомов углерода покидает узловое положение и занимает позицию, близкую к $\langle 100 \rangle$ -расщепленному междоузлию. Бистабильность возникает из-за неодинакового изменения интенсивности химических связей в различных микроскопических конфигурациях дефекта при изменении зарядового состояния, близости энергий этих различных конфигураций дефекта и небольшой высоты барьера между ними. В результате при перезарядке дефекта меняется координационное число одного из атомов углерода и атома Si_i , расположенного между двумя атомами углерода, т.е. происходит переключение химической связи. Поскольку минимум энергии различных зарядовых состояний достигается в различных микроскопических конфигурациях, путем изменения зарядового состояния возможна полная перекачка между метастабильными состояниями дефекта.

Бистабильные пары Fe_i-A_s (A — акцептор III группы). Хорошо изученным случаем бистабильных пар являются центры Fe_i-B_s , Fe_i-Al_s , Fe_i-Ga_s , Fe_i-In_s [48–51]. Бистабильность положения атома Fe_i возникает благодаря конкуренции между силами упругого отталкивания и кулоновского притяжения к акцептору. Для случая Fe_i-Al_s , изученного с помощью методов DLTS и ЭПР, обнаружено, что наблюдаются два типа пар: близкая пара ($r = 2,35 \text{ \AA}$) с осью симметрии $\langle 111 \rangle$, в которой атом Fe_i находится в T_d -междоузлии в первой координационной сфере атома, и более удаленная пара ($r = 2,72 \text{ \AA}$) с симметрией C_{2v} [52].

Бистабильные пары C_i-D_s (D — донор V группы). Эти пары также обнаруживают бистабильность структуры [53, 54]. Дефекту C_i-P_s соответствуют три ЭПР-центра ($L8, L9, L10$) и четыре DLTS-уровня. Природа бистабильности в данном случае заключена в слабой связи между атомами C_i и P_s и способности к миграции атома C_i при инжекции носителей. В результате в условиях инжекции при $\sim 240 \text{ K}$ атом C_i удаляется от P_s , и создается примесная пара с наибольшим удалением компонентов. Последующий отжиг приводит к ступенчатому сближению атомов с формированием ряда мета-

стабильных конфигураций, пока не образуется наиболее компактная и устойчивая пара, представляющая собой $\langle 100 \rangle$ -расщепленное междоузлие C_i-P_i .

Бистабильные пары медь-халькоген. Эти пары были обнаружены сравнительно недавно и менее исследованы. В [55–57] была обнаружена бистабильность свойств центров $Cu-S$ и $Cu-Se$ в кремнии. При длительной подсветке при низкой температуре 4,2 K стабильная конфигурация, наблюдаемая методами фотолюминесценции и оптически детектируемого магнитного резонанса, переходила в метастабильную, которая исчезала при нагреве до 40 K. Центр характеризуется низкой симметрией C_1 , точная структура не идентифицирована.

Комплекс $(Si-O)_i$ в облученном Cz-Si. Дефект $(Si-O)_i$ [33, 58–60] можно рассматривать как квазипримесную пару. Он образуется при низкотемпературном облучении образцов Cz-Si, во время которого подвижные собственные междоузлия захватываются атомами кислорода. Центр стабилен до $T \sim 250 \text{ K}$, после чего атомы Si_i вновь высвобождаются из ловушек. Таким образом, атомы кислорода, в отличие от примесей C, Al, B, Ga, являются центрами "прилипания" для Si_i . Более подробно процессы захвата и эмиссии атомов Si_i на примесных атомах кислорода мы рассмотрим далее. Однако весьма интересно, что сам дефект $(Si-O)_i$ является бистабильным и может находиться в двух различных конфигурациях A и B . Как показано в [59, 60], конфигурация A соответствует ЭПР-спектр Si-A18 (A^+ -состояние симметрии C_{1h}), конфигурация B — Si-AA13 (симметрии C_{3v}) и Si-AA14 (симметрии C_1). То есть дефект обладает тремя различными по симметрии структурами. Кроме того, дефект может находиться по крайней мере в двух различных ЭПР-неактивных конфигурациях, A^0 и B^0 . Возможные структуры состояний A и B приведены на рис. 7.

Совместный анализ данных ЭПР и DLTS показывает, что комплекс $(Si-O)_i$ образуется при прилипании атома Si_i к примеси кислорода O_i (например, при связывании с неподеленной электронной парой кислорода), при этом образуется B -конфигурация комплекса, которой соответствуют спектры AA13 (см. рис. 7) и AA14 [60]. Состояние

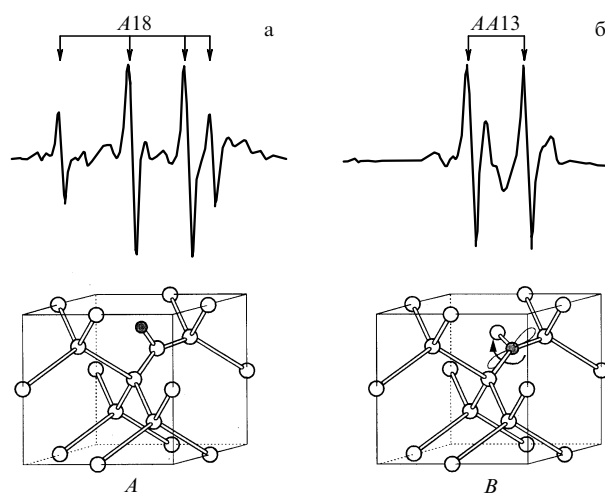


Рис. 7. Возможные модели бистабильного комплекса $(Si-O)_i$ в облученном при 80 K Cz-Si: A -конфигурация симметрии C_{1h} (A^+ соответствует ЭПР-спектр Si-A18) и B -конфигурация симметрии C_{3v} (спектр Si-AA13).

B является стабильным в зарядовом состоянии B^0 , однако в положительном зарядовом состоянии энергия системы меньше в состоянии A^+ , поэтому инжекция носителей либо подсветка при 77 К переводят комплекс в конфигурацию A (спектр $A18$). Нагрев до $\sim 160-180$ К приводит к ионизации $A^+ \rightarrow A^0 + h$ и к обратному переходу $A^0 \rightarrow B^0$ в стабильное нейтральное состояние. Такую перекачку между конфигурациями A и B можно проводить многократно без потери общего числа дефектов $(Si-O)_i$.

Дефект $(Si-O)_i$ также обладает свойствами, которые могут указывать на отрицательную корреляционную энергию. Об этом свидетельствует наблюдаемая нестабильность ЭПР-неактивного состояния B^{2+} , а также теоретические расчеты структуры дефекта $(Si-O)_i$. В теоретической работе [61] дефект IO (где I — собственный междоузельный атом), полностью аналогичный B -конфигурации (см. рис. 7), рассматривался в качестве простейшего термодонора, и было предсказано его бистабильное поведение. Предполагается, что такой дефект, а также комплекс IO_2 может играть роль центра преципитации атомов O_i при формировании кислородных термодоноров.

3.2. Центры с отрицательной корреляционной энергией

Отрицательная корреляционная энергия центра, имеющего несколько зарядовых состояний E_n, E_{n+1}, E_{n+2} , означает, что выполняется соотношение

$$E_n + E_{n+2} < 2E_{n+1}, \quad (10)$$

где n — число электронов на центре, т.е. состояние с $n+1$ электронами неустойчиво и распадается на состояния E_n и E_{n+2} . Это возможно в случае сильного электрон-фононного взаимодействия, которое понижает энергию дефекта E_{n+2} и компенсирует кулоновское отталкивание электронов (корреляционную энергию U), приводя к отрицательной эффективной энергии. Первоначально концепция $U < 0$ была разработана для объяснения стабилизации уровня Ферми в аморфных халькогенидных полупроводниках [9], однако вскоре дефекты с $U < 0$ были обнаружены в кремнии и в других полупроводниках. Хотя состояние E_{n+1} неустойчиво, оно может быть отделено энергетическим барьером, и при низких температурах центры с $U < 0$ будут бистабильными дефектами.

Центры V и B_i . Как было показано в [62, 63], вакансии и междоузельный атом бора в кремнии являются центрами с $U < 0$. Это приводит к нестабильности состояний V^+ и B_i^0 и их распаду посредством реакций



но ЭПР-активные метастабильные состояния V^+ и B_i^0 могут наблюдаться при возбуждении светом или при инжекции носителей и могут быть заморожены в таком метастабильном состоянии при низких температурах. Это свидетельствует о том, что распад метастабильного состояния идет через энергетический барьер. Существование энергетического барьера обусловлено электрон-фононным взаимодействием, которое возникает на центре с двумя электронами и приводит к значительной релаксации решетки [64]. В результате релаксации, которая может сопровождаться изменением симметрии

и перестройкой химических связей, энергия центра E_{n+2} понижается, и несмотря на кулоновское отталкивание электронов (дырок в случае V^{2+}), выполняется соотношение (10). Такая ситуация характерна для всех систем с $U < 0$.

Собственные междоузельные атомы. Первичные дефекты Si_i также могут быть центрами с отрицательной корреляционной энергией. Об этом свидетельствуют как экспериментальные, так и теоретические данные. Как известно, при низкотемпературном электронном облучении p -Si атомы Si_i подвижны и мигрируют в условиях облучения даже при 4,2 К [20]. Миграция происходит по одному из рекомбинационно-ускоренных механизмов, вероятнее всего атермически, и в результате все атомы Si_i захватываются примесными атомами. В n -Si подвижность атомов Si_i гораздо ниже, о чем свидетельствует отсутствие примесных междоузельных дефектов после низкотемпературного облучения. Только после отжига при $T \sim 140$ К наблюдается появление примесных атомов C_i [34], что указывает на миграцию либо эмиссию атомов Si_i из ловушек при этих температурах. Однако облучение протонами или α -частицами, которое дает значительно более низкий уровень концентрации неравновесных носителей на один создаваемый дефект, не приводит к существенной атермической диффузии атомов Si_i в p -Si, о чем свидетельствует низкая концентрация примесных междоузельных атомов. В этих условиях атомы Si_i были зарегистрированы емкостными методами и ЭПР [17, 36, 60]. В спектрах DLTS атомам Si_i соответствует уровень $E1 = E_c - 0,39$ эВ (рис. 8а), который наблюдался в широком наборе облученных при 77 К образцов p -Si с различной концентрацией примесей C, O, B, Al, Ga методами DLTS, оптически стимулированной DLTS и термостимулированной емкости. Во всех случаях инжекционный отжиг дефекта $E1$ при 77 К вызывал синхронное появление известных примесных междо-

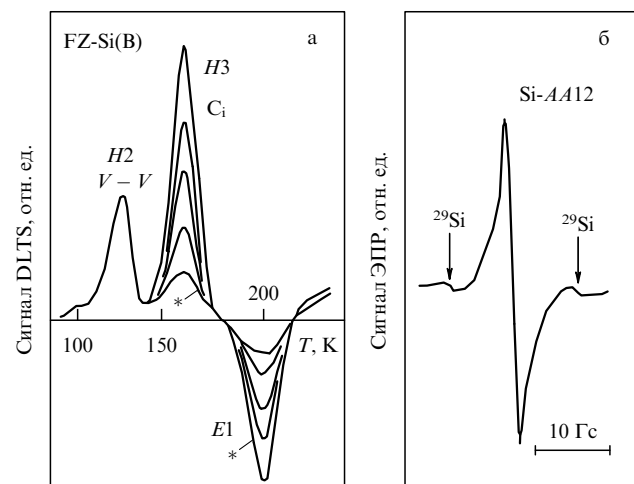


Рис. 8. (а) Спектр DLTS образца p -FZ-Si(B), облученного α -частицами при 250 К (доза $\sim 5 \times 10^9$ α см $^{-2}$). Спектры были записаны при низком уровне инжекции, позволяющем регистрировать полосу $E1$, но не вызывающем ее быстрого отжига. Кривая, отмеченная звездочкой (*), была записана сразу после облучения. Перед каждой последующей записью спектров проводилась кратковременная (~ 1 с) инжекция при 77 К. (б) Спектр ЭПР Si-AA12 в образце p -FZ-Si, облученном протонами при 80 К и отожженном при 250 К. Спектр записан при 77 К, $H \parallel (001)$, $\nu = 37,15$ ГГц.

узельных комплексов C_i и Al_i . Высокое сечение захвата электронов на уровень $E_c - 0,39$ эВ (сравнимое с сечением захвата на уровни $(+/++)$ в кремнии, например, примеси серы) позволяет заключить, что переход соответствует захвату электрона на дважды положительно заряженном центре. Отсутствие полосы $E_c - 0,39$ в n-Si свидетельствует об инверсном расположении уровней $(0/+)$ и $(+/++)$, что полностью соответствует теоретическим выводам об отрицательной корреляционной энергии электронов на центре Si_i [4, 65, 66]: уровень $(+/++)$, согласно расчетам, расположен при $E_c - 0,40$ эВ (что превосходно совпадает с нашими экспериментальными данными [36, 60]), а уровень $(0/+)$ лежит вблизи валентной зоны либо совпадает с ее краем.

В спектрах ЭПР дефекту $E_c - 0,39$ соответствует ЭПР-центр Si-*AA12* (рис. 8б). Об этом свидетельствует полное совпадение свойств дефектов *E1* и *AA12*:

— Дефекты *E1* и *AA12* наблюдаются в самых различных образцах кремния, и их формирование не зависит от примесного состава образцов.

— Электронные уровни обоих дефектов (0,39 эВ) совпадают в пределах ошибки.

— Оба дефекта подвержены низкотемпературному (77 К) инжекционному отжигу.

— Температурная область стабильности и характер отжига (отсутствие четко выраженной стадии отжига до $T \sim 350$ К и более быстрый отжиг в Cz-Si по сравнению с FZ-Si) совпадают.

— В результате отжига (термического или инжекционного) дефектов *E1* и *AA12* появляются известные, ранее идентифицированные примесные дефекты (C_i , Al_i).

Как отмечено выше, наблюдаются частично обратимые реакции захвата дефектов *E1* и *AA12* междуузельными атомами O_i . На рисунке 9а показаны DLTS-результаты. Видно, что инжекционный отжиг при 77 К приводит к трансформации дефектов *E1* в центры C_i и $(Si-O)_i$, последующий термический отжиг приводит к исчезновению $(Si-O)_i$ (уровень $E_v + 0,13$) и частичному восстановлению центров *E1*. Аналогично в ЭПР-измерениях комплекс $(Si-O)_i$ (спектры *A18* и *AA13*, рис. 9б) отжигается при $T \sim 225$ К с образованием спектра *AA12*, который при засветке образца при 77 К вновь приводит к формированию комплекса $(Si-O)_i$. Наблюдаемые обратимые реакции отражают происходящие процессы захвата атомов Si_i на примесь кислорода и их реэмиссию.

Таким образом, имеются веские основания отождествить дефекты *E1* и ЭПР-центры *AA12* с одним и тем же собственным междуузельным дефектом. Дефект *E1* (*AA12*) является наиболее вероятным кандидатом на роль центра Si_i , который, несмотря на многочисленные исследования, до сих пор не наблюдался экспериментально. Бистабильность атома Si_i была показана теоретически: минимуму энергии состояния Si_i^{++} соответствует расположение в T_d -междоузлии, Si_i^+ — в BC -положении, Si_i^0 — в X [65, 66]. Экспериментальные данные по низкотемпературной миграции Si_i также свидетельствуют о расположении атома Si_i в различных позициях в решетке в зависимости от зарядового состояния; перезарядка центра (путем инжекции носителей при низких температурах) либо термический отжиг при $T \sim 140$ К в n-Si, при $T \sim 190$ К в i-Si и при $T \sim 280$ К в p-Si вызывает миграцию атома Si_i по решетке.

Атомарный водород в Si. Поведение водорода в полупроводниках весьма разнообразно [67]. Атомарный

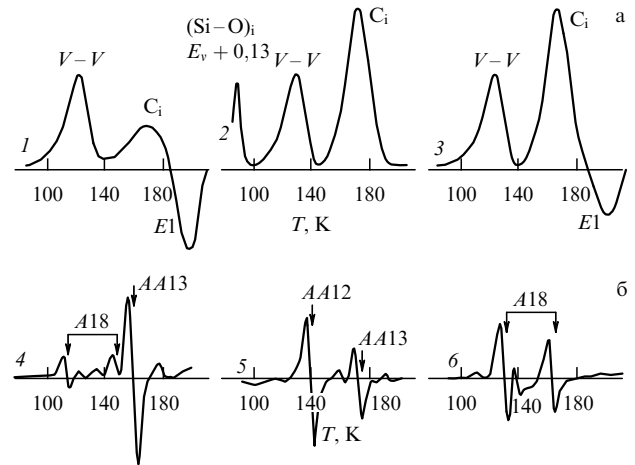


Рис. 9. (а) Спектры DLTS образца p-Cz-Si, облученного α -частицами при 265 К. Кривая 1 — сразу после облучения концентрация центров C_i низкая, доминирующей является полоса *E1*. Амплитуда *E1* значительно увеличивается при увеличении амплитуды инжектирующего импульса, однако при этом происходит ее быстрый отжиг. Поэтому уровень инжекции при записи спектра DLTS выбирался низким. Кривая 2 — быстрый рост концентрации дефектов $E_v + 0,13$ и C_i при инжекционном отжиге *E1* при 77 К. Кривая 3 — частичное восстановление *E1* при отжиге $E_v + 0,13$ при нагреве до 180 К. (б) Спектры ЭПР образца Cz-Si, облученного при 80 К. Кривая 4 — сразу после облучения доминирует дефект $(Si-O)_i$ (спектры *A18* и *AA13*). Кривая 5 — после отжига комплекса $(Si-O)_i$ при 225 К появляется собственный дефект *AA12*. Кривая 6 — дефект *AA12* снова исчезает при инжекционном оптическом отжиге при 77 К с одновременным восстановлением $(Si-O)_i$.

водород взаимодействует со многими примесями в кремнии, германии, сложных полупроводниках и практически со всеми радиационными дефектами в кремнии, формируя комплексы. При этом изменяются структура, свойства и электрическая активность комплексов. Во многих случаях изменение электрической активности носит характер полной нейтрализации и удаления глубоких уровней дефектов и примесей из запрещенной зоны, т.е. пассивации. Этот факт обусловил пристальное внимание к примеси водорода в кремнии и других полупроводниках. Атомы водорода могут входить в объем кремния из пленки SiO_2 , вызывая деградацию приборов [67]. Интерес подогревается также обнаружением остаточного, но заметного количества атомов водорода в кремнии, выращенном промышленным способом и не легированном специально водородом [68].

Водород может находиться в кремнии в нескольких формах: атомарной, молекулярной и связанной на дефектах. Атомарный водород в кремнии является бистабильной системой с $U < 0$ [29, 69, 70]. Об этом же свидетельствуют и данные для аналога водорода — мюония [71]. Водород в BC -положении (т.е. на середине связи $Si-Si$) создает донорное состояние, уровень $H_{BC}(+/0)$ расположен при $E_c - 0,16$ эВ, тогда как водород в T_d -междоузлии создает глубокое акцепторное состояние. Соответствующий уровень $H_{T_d}(-/0)$ расположен при $E_c - 0,56$ эВ, т.е. вблизи середины запрещенной зоны. Поэтому расположение донорного и акцепторного электронных уровней инверсное. Путем изменения зарядового состояния можно управлять расположением атома водорода в решетке. Размер T_d -междоузлия

достаточно большой, и, по-видимому, из-за малого искажения решетки состояние H^0 в T_d не создает локального минимума, время жизни парамагнитного состояния H^0 в T_d -положении после перехода



мало, и состояние H^0 в T_d -междоузлии до сих пор не наблюдалось в ЭПР, в отличие от μ SR-исследований. Напротив, состояние H_{BC}^0 , хоть оно и является метастабильным в высокоомном кремнии, хорошо наблюдается в ЭПР при подсветке образца (центр Si-A49 [72]).

Ранние кислородные доноры. Как известно, при отжиге образцов кремния, выращенного из кварцевых тиглей, в области температур 450–550 °С формируется семейство двойных донорных центров (термодоноров $nTDD$, где n изменяется от 1 примерно до 16) [73–75]. Как оказалось [76–78], первые три члена ряда, возникающие в Cz-Si на ранних стадиях отжига при $T \sim 400$ °С, являются дефектами с отрицательной корреляционной энергией и могут находиться в двух конфигурациях — A (глубокий донор) и B (мелкий двойной донор). Наблюдается также остаточная фотопроводимость. Эти свойства делают их очень сходными с известными D_X -центрами в сложных полупроводниках [79]. Концентрация центров $nTDD$ может быть сделана достаточно высокой с тем, чтобы эти доноры определяли положение уровня Ферми. При понижении температуры растет заселенность состояния $A(0)$, при повышении — состояния $B(++)$, так что в некотором интервале температур и концентраций свободных носителей уровень Ферми стабилизируется примерно посередине между глубоким $E_n(0/+)$ и мелким $E(++++) = E_c - 0,16$ эВ уровнями, имеющими инверсное расположение. Обмен электронами между глубоким состоянием A и мелким состоянием B идет через значительный энергетический барьер Δ_n [78]. Обнаружено три типа ($n = 1, 2, 3$) ранних перестраивающихся доноров, для них получены параметры $E_1(0/+) = E_c - 0,75$ эВ, $E_2(0/+) = E_c - 0,48$ эВ, $E_3(0/+) = E_c - 0,29$ эВ, величина барьера составляет $\Delta_1 = 0,29$ эВ, $\Delta_2 = 0,42$ эВ, $\Delta_3 = 0,58$ эВ. Из-за большой величины барьера Δ_n стабилизация уровня Ферми наблюдается при достаточно высоких температурах ~ 300 К. При температурах ниже комнатной энергетический барьер преодолевается с трудом, вследствие этого наблюдаются долговременные релаксации проводимости образца, связанные со смещением уровня Ферми в равновесное положение. При дальнейшем понижении температуры барьер становится непреодолимым, стабилизация уровня Ферми затрудняется и происходит за очень длительное время, поэтому концентрацию центров B можно заморозить и сделать значительно выше равновесной. В этих условиях (в состоянии B) $nTDD$ ведут себя как обычные двойные гелиоподобные доноры с нормально расположенными уровнями

$$E(0/+) = E_c - (0,06 - 0,07) \text{ эВ}$$

и

$$E(++++) = E_c - (0,15 - 0,16) \text{ эВ}.$$

Им принадлежит ЭПР-спектр Si-NL8 [80] и серии линий ИК поглощения, обусловленные электронными перехо-

дами, в области $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ (переход $D^0 \rightarrow D^+ + e$) и $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ ($D^+ \rightarrow D^{++} + e$). Наблюдается до 16 серий, причем энергии линий уменьшаются с ростом n [81]. Основное состояние имеет двухдолинную структуру [82], чем отличается от других доноров в кремнии, описываемых теорией эффективной массы [83].

Доноры, формирующиеся при продолжительном отжиге, не проявляют свойств бистабильности и отрицательной корреляционной энергии. Этого и следует ожидать, если аппроксимировать зависимости $E_n(0/+)$ и Δ_n для ранних термодоноров [76, 77] в область $n > 3$. Дальнейший отжиг при ~ 500 °С приводит к формированию мелких одинарных термодоноров (STD), которым принадлежит ЭПР-спектр Si-NL10 [80] и линии ИК поглощения в области $\sim 200 - 350 \text{ см}^{-1}$ [84]. Предполагается, что одинарные доноры STD формируются из центров TDD путем присоединения примесного атома с нечетным порядковым номером, например, водорода [85]. Как показано в [86], помимо кислорода и собственного дефекта в структуру STD входят дополнительные атомы примеси (водорода или алюминия и, возможно, азота).

Сделаем здесь еще одно замечание о центрах с $U < 0$, которое может относиться как к кислородным TDD, так и к водородным мелким донорам (о них пойдет речь ниже). Рассмотрим дефекты с $U < 0$, которые имеют зарядовые состояния d^+ , d^0 и d^- , так что $E(d^+) + E(d^-) < 2E(d^0)$, и предположим, что центры d располагаются попарно и формируют при этом дефект D . Тогда возможны два типа нейтральных пар: $D1^0 = d^+ + d^-$ и $D2 = d^0 + d^0$ [87]. При этом энергия дефекта $D1^0$ будет меньше энергии $D2^0$ согласно (10). Поэтому в системе парных дефектов, в которых каждый компонент пары является дефектом с $U < 0$, естественным образом появляются два одинаковых зарядовых состояния центра, имеющих различную энергию, что может быть основой бистабильности таких пар. Заметим, что двухцентровая модель для термодоноров была предложена в работе [88]. Она позволяет понять особенности электронной структуры TDD.

Мелкие водородные доноры. Еще один класс мелких доноров связан с дефектами, возникающими после имплантации протонов и последующего кратковременного (~ 20 мин) отжига при $T \sim 350 - 550$ °С. В этом случае, как и при формировании кислородных термодоноров, происходят процессы распада пересыщенного раствора примеси (водорода) в кремнии с одновременным взаимодействием с радиационными дефектами, что приводит к формированию различных семейств дефектов. На ранних этапах отжига и при относительно низких концентрациях водорода формируются более глубокие, возможно, двойные доноры HDD, более высокотемпературный отжиг и высокая концентрация водорода приводит к образованию мелких ($E_c - 0,035$ эВ) водородных доноров (SHD) [89–91]. С центрами HDD⁺ связан спектр ЭПР Si-A41 [91], по параметрам практически идентичный спектру Si-NL8, принадлежащий кислородным центрам $nTDD^+$ [80]. Поскольку атом кислорода не входит в состав центра A41 и пьезоспектроскопический тензор и параметры атомной реориентации центров A41 и NL8 существенно отличаются [92], то можно утверждать, что эти центры имеют различную микроскопическую структуру, а их сходство может быть обусловлено близостью электронного спектра двойных гелиоподоб-

ных доноров. Бистабильное поведение центров HDD не обнаружено.

Центры SHD также имеют сходство с кислородными центрами STD, им принадлежит серия полос ИК поглощения в области $200 - 350 \text{ см}^{-1}$ [93]. Однако, в отличие от кислородных центров STD, центры SHD, появляющиеся на ранних стадиях отжига, являются бистабильными [94, 95].

В этом случае уровень Ферми в образце стабилизирован в широком интервале температур и доз имплантации. Из данных по эффекту Холла, приведенных в [95], следует, что уровень Ферми стабилизируется при $\sim E_c - 0,30 \text{ эВ}$. Выравнивание уровня Ферми при небольшом изменении температуры происходит с еще более низкой скоростью, чем в случае кислородных TDD, и долговременные релаксации проводимости наблюдаются при температурах выше комнатной $T \sim 100 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$, а при более низких температурах процесс выравнивания уровня Ферми практически замораживается. Выдержка при $90 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к концентрации свободных носителей $n \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$, т.е. к удалению мелкого состояния $E_c - 0,035 \text{ эВ}$, а закалка от $250 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к его формированию и доминированию с концентрацией $n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Налицо ярко выраженный бистабильный характер поведения. Переход между бистабильными состояниями может быть многократно повторен без сколько-нибудь заметной потери концентрации водородных доноров. В [95] возможность отрицательной корреляционной энергии для SHD не обсуждалась. Однако существование предельной концентрации SHD ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$), которая не может быть превышена путем повышения дозы имплантированного водорода, стабилизация уровня Ферми и бистабильное поведение дефектов позволяют предположить, что, как и в случае ранних кислородных доноров, бистабильные SHD являются центрами с $U < 0$. Для более строгого доказательства необходимы дальнейшие исследования.

В образцах кремния, содержащих кислород, после их насыщения водородом, облучения электронами и отжига при $300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, был обнаружен дефект с $U < 0$ [96]. Этот дефект не наблюдался как в образцах с низким содержанием кислорода, так и в образцах без специально введенного водорода или не облученных электронами. Поэтому был сделан вывод, что в состав дефекта входят примесные атомы кислорода, водорода и радиационный дефект. Донорное состояние расположено при $E_c - 0,043 \text{ эВ}$, акцепторное — при $E_c - 0,11 \text{ эВ}$, т.е. расположение уровней инверсное. Исследование функции заполнения центров показало, что она соответствует центрам с отрицательной корреляционной энергией.

Таким образом, процессы преципитации примесей кислорода и водорода и их взаимодействия с собственными дефектами в кремнии имеют схожие черты и приводят к формированию различных семейств доноров, при этом центры, образующиеся на начальных стадиях, могут проявлять свойство бистабильности и отрицательной корреляционной энергии.

Общим свойством систем с $U < 0$ является наличие двух стабильных (E_n и E_{n+2}) и одного нестабильного (E_{n+1}) состояний, разделенных энергетическим барьером. При низких температурах барьер становится труднопреодолимым, и, как правило, система проявляет свойство бистабильности.

3.3. Центры типа DX в полупроводниках

В настоящее время имеется значительный объем информации относительно бистабильных дефектов в сложных полупроводниках. Здесь мы коротко остановимся лишь на имеющих сходную природу DX-центрах и на EL2-дефекте в GaAs [79, 97].

Центру EL2 посвящено очень большое число исследований. Поскольку этот центр является доминирующим дефектом в GaAs, понимание его природы весьма важно для применений этого материала. В стабильном состоянии (A) дефект EL2 имеет глубокий уровень $E_c - 0,75 \text{ эВ}$. Оптическое возбуждение с энергией $\sim 1,15 \text{ эВ}$ при $T < 120 \text{ K}$ переводит центр EL2 в возбужденное состояние $EL2^*(B)$, которое не детектируется оптическими методами и ЭПР. Для объяснения были предложены две модели центра EL2: атом As в узле Ga (As_{Ga}) и пара $As_{Ga} - As_i$ [5]. Обе модели находили свое подтверждение в экспериментальных данных, поэтому выбор между ними был затруднен. Однако в последнее время путем сравнения с экспериментом формы сигнала ЭПР, полученной теоретически для двух моделей, были получены свидетельства в пользу модели центра EL2 как дефекта As_{Ga} [98]. Кроме того, появились данные электрических измерений [99], показывающие, что состояние $EL2^*$ соответствует мелкому донорному состоянию при $E_c - (40 \pm 10 \text{ мэВ})$, связанному с минимумом в точке L зоны Бриллюэна, и является возбужденным состоянием центра EL2. Метастабильность состояния $EL2^*$ обусловлена тем, что обратный переход в основное состояние должен сопровождаться изменением электронной локализации вокруг дефекта (переходом из точки L в точку Г), а следовательно, изменением атомной конфигурации вокруг дефекта. Это создает барьер для перехода из возбужденного в основное состояние и является причиной наблюдаемого перехода глубокий уровень — мелкое состояние. Существуют также указания [100] на то, что термин "EL2-центр" не может использоваться для обозначения дефекта со строго определенной структурой, а относится к целому классу близких по структуре дефектов, в которых атом As_{Ga} играет важную роль.

Центры DX, образующиеся при легировании материалов $A^{III}B^V$ донорными примесями [101], также демонстрируют переход глубокий уровень — мелкое состояние, подобно EL2 в GaAs. Доноры DX наблюдаются также в полупроводниковых системах $A^{II}B^{VI}$ [102], близкое поведение обнаруживают элементы III группы в $A^{IV}B^{VI}$ [103]. Во всех случаях концентрация DX-центров приблизительно пропорциональна концентрации донорной примеси, и появление DX-центров связано с существованием нескольких различных микроскопических конфигураций донорного атома. Наиболее полно исследованы свойства DX-центров в $Al_xGa_{1-x}As$. Хотя детальное понимание пока отсутствует, имеются теоретические результаты [102] и прямые экспериментальные [104] данные, свидетельствующие о том, что за создание глубокого состояния ответствен двухэлектронный процесс. В соединениях $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, когда координационное число принимает свое обычное значение 4, создается мелкое водородоподобное состояние. Носитель может перейти с мелкого уровня на глубокий благодаря сильному электрон-фононному взаимодействию и релаксации решетки (в направлении $\langle 111 \rangle$ или более сложной [102]), при этом координационное число примесного атома (или соседнего атома металла) по-

нижается. Акцепторное действие DX -центра в материале n -типа проводимости свидетельствует в пользу отрицательной корреляционной энергии электронов, локализованных на глубоком уровне. Это подтверждают и теоретические расчеты

Заметим, что существует по крайней мере внешнее сходство между свойствами DX -центров и ранних кислородных и водородных доноров в кремнии. Это сходство может быть проявлением того, что наблюдаемые в этих случаях явления бистабильности близки по своей природе. Исследование природы центров TDD и SHD в кремнии осложняется процессами преципитации примеси (кислорода или водорода). Отделение проявлений процессов преципитации и изучение собственно природы бистабильности мелких донорных уровней в кремнии является актуальной задачей будущих исследований.

4. Заключение

Таким образом, бистабильность дефектов является одним из интригующих вопросов физики твердого тела. Основным условием существования бистабильных состояний является наличие многоямого адиабатического потенциала для дефекта или примесного атома. Из приведенных выше примеров ясно, что в отличие от статических явлений бистабильность является сложным и разноплановым динамическим процессом, зависящим от тонкого баланса различных факторов. Однако можно выделить несколько основных взаимодействий, приводящих к бистабильности в полупроводниках:

— Кулоновское взаимодействие между компонентами, составляющими дефект. Характерным примером является комплекс $Fe_1^+ - Al_1^-$ в Si.

— Изменение химического взаимодействия для различных конфигураций дефекта. Пример — комплекс $C_i - C_s$ в Si, в котором может изменяться конфигурационное число атома углерода.

— Электрон-электронное взаимодействие. По-видимому, характерным примером является $EL2$ -центр в GaAs.

— Электрон-фононное взаимодействие играет важную роль во всех известных примерах. Кроме того, оно может приводить к самозахвату носителя, переходу из мелкого электронного состояния в глубокое. В ряде случаев сильное электрон-фононное взаимодействие может компенсировать отталкивание между электронами, приводя к отрицательной корреляционной энергии электронов, локализованных на дефекте (центры V_i , V_i , ранние термодоноры в Si, DX -центр).

Объяснение каждого случая бистабильности требует учета всех указанных факторов, создающих различные метастабильные состояния и управляющих переключением между ними.

Список литературы

1. Вавилов В С *УФН* **84** 431 (1964)
2. Емцев В В, Машовец Т В *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках* (М.: Радио и связь, 1981)
3. Ланно М, Бургуэн Ж *Точечные дефекты в полупроводниках* Т. 2 (М.: Мир, 1985)
4. Watkins G D *Mater. Sci. Forum* **143–147** 9 (1994)
5. Watkins G D *Mater. Sci. Forum* **38–41** 39 (1989)
6. Chantre A, in *Defects in Electronic Materials* (Mater. Res. Proc., Vol. 104, Eds M Stavola, S J Pearton, G Davies) (Pittsburgh, Pa.: Materials Research Society, 1988) Ch. 7
7. Barraff G A *Mater. Sci. Forum* **10–12** 377 (1986)
8. Шриффер Дж *Теория сверхпроводимости* (М.: Наука, 1970)
9. Anderson P W *Phys. Rev. Lett.* **34** 953 (1975)
10. Watkins G D *Inst. Phys. Conf. Ser.* (23) 1 (1975)
11. Абдуллин Х А, Мукашев Б Н *ФТП* **29** 335 (1995)
12. Литвиненко А Г и др. *ФТП* **14** 776 (1980)
13. Murin L I *Phys. Status Solidi A* **101** K107 (1987)
14. Trombetta J M, Watkins G D *Appl. Phys. Lett.* **51** 1103 (1987)
15. Берман Л С и др. *ФТП* **24** 2186 (1990)
16. Кучинский П В, Ломако В М, Петрунин А П *ФТП* **23** 1625 (1989)
17. Abdullin Kh A et al. *Phys. Lett. A* **166** 40 (1992)
18. Kimerling L C, Blood P, Gibson W M, in *Defects and Radiation Effects in Semiconductors. Inst. Phys. Conf. Ser.* (46) 273 (1978)
19. Mooney P M et al. *Phys. Rev. B* **15** 3836 (1977)
20. Watkins G D, in *Radiation Damage in Semiconductors* (New York, London: Academic Press, 1965) p. 97
21. Song L W et al. *Phys. Rev. B* **42** 5765 (1990)
22. Юхневич А В, Мудрый А В *ФТП* **7** 1215 (1977)
23. Davies G, Lightowlers E C, do Carmo M C J. *Phys. C* **16** 5503 (1983)
24. O'Donnell K P, Lee K M, Watkins G D *Physica B* **116** 258 (1983)
25. Chappell S P et al. *Mater. Sci. Forum* **38–41** 481 (1989)
26. Endrös A *Phys. Rev. Lett.* **63** 70 (1989)
27. Yoneta M, Kamiura Y, Hashimoto F *Appl. Phys. Lett.* **59** 3165 (1991)
28. Nielsen K B, Nielsen B B, Hansen J *Mater. Sci. Forum* **258–263** 271 (1997)
29. Holm B, Nielsen K B, Nielsen B B *Phys. Rev. Lett.* **66** 2360 (1991)
30. Вавилов В С, Ухин Н А *Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах* (М.: Атомиздат, 1969)
31. Коноплева Р Ф, Литвинов В Л, Ухин Н А *Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий* (М.: Атомиздат, 1971)
32. Витовский Н А, Мустафакулов Д, Чекмарева А П *ФТП* **11** 1747 (1977)
33. Емцев В В, Машовец Т В, Назарян Е Х *ФТП* **16** 687 (1982)
34. Harris R D, Watkins G D, in *Proc. 13th Intern. Conf. Defects in Semiconductors* (Eds L C Kimerling, J M Parsey, Jr) (Warrendale: AIME, 1985) p. 799
35. Bech Nielsen B, Andersen J U *Phys. Rev. B* **35** 2732 (1987)
36. Абдуллин Х А, Мукашев Б Н *ФТП* **28** 1831 (1994)
37. Watkins G D, Troxell J R, Chatterji A P *Inst. Phys. Conf. Ser.* (46) 16 (1978)
38. Bourgoin J C, Corbett J W *Phys. Lett. A* **38** 135 (1972)
39. Оксенгендлер Б Л, в сб. *Метод радиационных воздействий в исследовании структуры и свойств твердых тел* (Под ред. О Р Ниязовой) (Ташкент: Фан, 1971) с. 16
40. Londo C A *Phys. Rev. B* **35** 7511 (1987)
41. Кучинский П В, Ломако В М, Петрунин А П *ФТП* **25** 448 (1991)
42. Troxell J R et al. *Phys. Rev. B* **19** 5336 (1979)
43. Abdullin Kh A, Mukashev B N, Gorelkinskii Yu V *Appl. Phys. Lett.* **71** 703 (1997)
44. Горелкинский Ю В, Мукашев Б Н, Абдуллин Х А *ФТП* **32** 421 (1998)
45. Baraff G A, Schluter M *Phys. Rev. B* **30** 3460 (1984)
46. Мильвидский М Г, Чалдышев В В *ФТП* **32** 513 (1998)
47. Weber E R, in *Impurity Diffusion and Gettering in Silicon* (Eds R B Fair, C W Pearce, J Washburn) (Pittsburgh, Pa.: Materials Research Society, 1985)
48. Chantre A, Bois D *Phys. Rev. B* **31** 7979 (1985)
49. Chantre A, Kimerling L C *Mater. Sci. Forum* **10–12** 387 (1986)
50. Gehlhoff W et al. *Phys. Rev. B* **41** 8560 (1990)
51. Kimerling L C et al. *Mater. Sci. Forum* **38–41** 141 (1989)
52. Van Kooten J J, Weller G A, Ammerlaan C A J *Phys. Rev. B* **30** 4564 (1984)
53. Song L W, Benson B W, Watkins G D *Phys. Rev. B* **33** 1452 (1986)
54. Zhan X D, Watkins G D *Mater. Sci. Forum* **83–87** 345 (1992)
55. Beckett D J S, Nissen M K, Thewalt M L W *Phys. Rev. B* **40** 9618 (1989)
56. Frens A M et al. *Phys. Rev. B* **46** 12316 (1992)
57. Jeyanathan L et al. *Mater. Sci. Forum* **143–147** 1167 (1994)
58. Brelot A, Charlemagne J *Rad. Effects* **8** 161 (1971)
59. Abdullin Kh A et al. *Mater. Sci. Engin. B* **36** 77 (1996)

60. Abdullin Kh A, Mukashev B N, Gorelkinskii Yu V *Semicond. Sci. Technol.* **11** 1696 (1996)
61. Deak P et al. *Mater. Sci. Forum* **83–87** 395 (1992)
62. Watkins G D, Chatterjee A P, Harris R D *Inst. Phys. Conf. Ser.* (59) 199 (1981)
63. Watkins G D, Troxell J R *Phys. Rev. Lett.* **44** 593 (1980)
64. Baraff G A, Kane E O, Schlüter M *Phys. Rev. B* **21** 3563 (1980)
65. Car R et al. *Phys. Rev. Lett.* **52** 1814 (1984)
66. Bar-Yam Y, Joannopoulos J D *Phys. Rev. B* **30** 1844 (1984)
67. Pearton S J, Corbett J W, Stavola M *Hydrogen in Crystalline Semiconductors* (Berlin: Springer-Verlag, 1992)
68. McQuaid S A et al. *Mater. Sci. Forum* **143–147** 963 (1994)
69. Johnson N M, Herring C, Van de Walle C G *Phys. Rev. Lett.* **73** 130 (1994)
70. Токмолдин С Ж, Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук (Алматы: Физико-технический институт, 1998)
71. Lichti R L, Schwab C, Estle T L *Mater. Sci. Forum* **196–201** 831 (1995)
72. Горелкинский Ю В, Невинный Н Н *Письма в ЖТФ* **13** 105 (1987)
73. Fuller C S et al. *Phys. Rev.* **96** 833 (1954)
74. Kaiser W, Frisch H L, Reiss H *Phys. Rev.* **112** 1546 (1958)
75. *Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon* (NATO ASI Series, Partnership Sub-Series 3, High Technology, Vol. 17, Ed. R Jones) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996)
76. Ткачев В Д и др. *ФТП* **18** 526 (1984)
77. Макаренко Л Ф, Маркевич В П, Мурин Л П *ФТП* **19** 1935 (1985)
78. Makarenko L F, Murin L I *Phys. Status Solidi B* **145** 241 (1988)
79. Mooney P M *J. Appl. Phys.* **67** R1 (1990)
80. Muller S H et al. *Solid State Commun.* **25** 987 (1978)
81. Götz W, Pensl G, Zulehner W *Phys. Rev. B* **46** 4312 (1992)
82. Stavola M et al. *Phys. Rev. Lett.* **54** 2639 (1985)
83. Kohn W, Luttinger J M *Phys. Rev.* **98** 915 (1955)
84. Navarro H et al. *Solid State Commun.* **58** 151 (1986)
85. Newman R C et al. *Phys. Rev. B* **54** R6803 (1996)
86. Pritchard R E et al. *Semicond. Sci. Technol.* **12** 1404 (1997)
87. Lebedev A I, Abdullin Kh A *Phys. Status Solidi A* **91** 225 (1985)
88. Макаренко Л Ф *ФТП* **28** 1434 (1994)
89. Ohmura Y, Zohta Y, Kanazawa M *Solid State Commun.* **11** 263 (1972)
90. Gorelkinskii Yu V, Sigle V O, Takibaev Zh S *Phys. Status Solidi A* **22** K55 (1974)
91. Gorelkinskii Yu V, Nevinnyi N N *Physica B* **170** 155 (1991)
92. Gorelkinskii Yu V, Nevinnyi N N, Abdullin Kh A *Appl. Phys.* **84** 4847 (1998)
93. Hartung J, Weber J *Phys. Rev. B* **48** 14161 (1993)
94. Горелкинский Ю В, Невинный Н Н *Письма в ЖТФ* **7** 1044 (1981)
95. Gorelkinskii Yu V, Nevinnyi N N *Nucl. Instrum. Methods* **209/210** 677 (1983)
96. Markevich V P et al. *Mater. Sci. Forum* **196–201** 945 (1995)
97. Martin G M, Makram-Ebeid S, in *Deep Centers in Semiconductors: A State of the Art Approach* (Ed. S T Pantelides) (New York: Gordon and Breach, 1986)
98. Wirbeleit F, Niklas J R *Mater. Sci. Forum* **258–263** 987 (1997)
99. Bourgoin J C *Mater. Sci. Forum* **258–263** 993 (1997)
100. Dobaczewski L, Kaczor P, Peaker A R *Mater. Sci. Forum* **142–147** 1001 (1994)
101. Lang D V, in *Deep Centers in Semiconductors: A State of the Art Approach* (Ed. S T Pantelides) (New York: Gordon and Breach, 1986) p. 489
102. Chadi D J, Park C H *Mater. Sci. Forum* **196–201** 285 (1995)
103. Белогорохов А И и др. *ФТП* **32** 679 (1998)
104. Baj M et al. *Mater. Sci. Forum* **143** 1019 (1994)

Metastable and bistable defects in silicon

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

Institute of Physics and Technology,

480082 Almaty, Kazakstan

Tel. (7-3272) 54-68 12

Fax (7-3272) 54-52 24

E-mail: abdullin@sci.kz

Existing data on the properties and structure of metastable and bistable defects in silicon are analyzed. Primary radiation-induced defects (vacancies, self-interstitial atoms, and Frenkel pairs), complexes of oxygen, carbon, hydrogen and other impurity atoms, and defects with negative correlation energy are considered.

PACS numbers: **61.72.-y**, **61.72.Tt**, **61.80.-x**, **71.55.-i**

Bibliography — 104 references

Received 23 July 1999