

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Лошаченко Антон Сергеевич

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ДИСЛОКАЦИОННЫМИ СЕТКАМИ СРАЩЕННЫХ  
ПЛАСТИН КРЕМНИЯ

специальность  
01.04.10. – физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук,  
проф. Вывенко О.Ф.

Санкт-Петербург  
2018

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	5
<b>1. Электронные дислокационные уровни</b> .....	12
<b>1.1 Дефекты в кристалле</b> .....	12
<b>1.2 Дислокации. Основные понятия</b> .....	12
<b>1.3 Основные типы дислокации в структуре алмаза. Дислокации в кремнии</b> .....	13
<b>1.4 Структура ядра дислокации в кремнии. Реконструкция ядра. Солитоны</b> .....	16
<b>1.5 Электронные состояния в кремнии связанные с дислокациями</b> .....	16
1.5.1 Мелкие дислокационные уровни. Одномерные (1D) дислокационные зоны .....	17
1.5.2 Глубокие уровни в дислокационном кремнии.....	18
<b>2. Водород в кремнии</b> .....	21
<b>2.1. Общие сведения</b> .....	21
<b>2.2 Гидрогенизация</b> .....	21
<b>2.3 Детектирование водорода</b> .....	24
<b>2.4 Водород в кристаллической решётке кремния</b> .....	26
2.4.1 Молекулярный водород.....	27
2.4.2 Атомарный водород в собственном кремнии.....	29
2.4.3 Атомарный водород на разорванных связях.....	32
2.4.4 Атомарный водород в легированном кремнии.....	36
<b>2.5 Энергия связи водорода в ВСК</b> .....	38
2.5.1 Точечные дефекты .....	38
2.5.2. Водород вблизи протяжённых дефектов .....	39
<b>2.6 Диффузия водорода в Si</b> .....	41
2.6.1 Диффузия изолированного атома водорода .....	41
2.6.2 Диффузия различных зарядовых форм водорода .....	43
2.6.3 Влияние примеси на диффузию водорода в кремнии. ....	44
2.6.4 Диффузия водовода в присутствии протяжённых дефектов .....	45
2.6.5 Влияние водовода на диффузию примеси и миграцию дефектов в кремнии .....	46
<b>2.7 Энергетические уровни в кремнии, связанные с водородом</b> .....	46
2.7.1 Собственные водородные ГУ в кремнии.....	46
2.7.2 Влияние водорода на ГУ различной примеси и дефектов.....	47
<b>Выводы к главе 2</b> .....	48
<b>3. Образцы и методы</b> .....	50

3.1 Сращенные пластины кремния .....	50
3.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) .....	51
3.2.1 Образцы для ПЭМ.....	53
3.2.2 Структура дислокационной сетки СП и особенности ПЭМ контраста. ....	54
3.3 Жидко-химическое травление/водородизация в растворе HF. ....	56
3.4 Изготовление Шоттки-диодов. ....	58
3.5 Теория ОПЗ. Барьер Шоттки. ВФХ-профилирование .....	60
3.6 Нестационарная спектроскопия глубоких уровней (DLTS) .....	62
3.6.1 Случай одиночного равномерно распределённого глубокого уровня.....	62
3.6.2 Случай одиночного локализованного глубокого уровня.....	65
3.6.3 Реализация DLTS метода. Корреляционная процедура .....	66
3.7 RBA-процедура.....	67
3.8 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	68
4. Особенности низкотемпературной миграции водорода через интерфейс сращенных пластин (СП).....	70
4.1 Водородизация. Демонстрация процесса. ....	70
4.2 Эволюция ВФХ-профилей после проведения RBA-процедур («Моно-RBA» эксперимент) ....	72
4.3 Зарядовое состояние водорода на СП интерфейсе .....	76
4.4 Влияние предварительных отжига на количество, выявляемого в результате RBA-процедуры водорода.....	79
4.5 Последовательные RBA-процедуры с различными обратными смещениями («Мульти-RBA» эксперимент) .....	83
4.6 Оценка энергии связи водорода с дислокациями .....	84
4.6.1 Контрольные образцы .....	85
4.6.2 Образцы с СП интерфейсом. Случай «слабого» поля.....	87
4.6.3 Образцы с СП интерфейсом. Случай «сильного» поля.....	90
Выводы к главе 4 .....	91
5. Спектроскопия комбинационного рассеяния образцов, содержащих СП интерфейс.....	93
5.1 Объёмные образцы .....	93
5.2 Тонкие ПЭМ плёнки. Пик $2000\text{ см}^{-1}$ .....	95
5.2.1 Зависимость профиля интенсивности пика $2000\text{ см}^{-1}$ по толщине ПЭМ фольги .....	97
5.2.2 Моделирование профиля интенсивности пика $2000\text{ см}^{-1}$ .....	99
5.3 Влияние высокотемпературного отжига на интенсивность пика $2000\text{ см}^{-1}$ .....	107
Обсуждения и выводы к главе 5 .....	108

<b>6. Глубокие уровни в кремнии с интерфейсом СП</b> .....	111
<b>6.1 ГУ приповерхностной области контрольных образцов</b> .....	112
<b>6.2 ГУ на интерфейсе СП</b> .....	113
<b>6.3 Низкотемпературные отжиги ГУ на интерфейсе СП</b> .....	116
<b>6.4 Отжиги ГУ на интерфейсе СП</b> .....	117
<b>Выводы к главе 6</b> .....	120
<b>Обсуждение результатов</b> .....	121
<b>Заключение</b> .....	126
<b>Ссылки:</b> .....	128

## ***Введение***

Мультикристаллический кремний является основным материалом в производстве элементов солнечных батарей. Эффективность мультикристаллического кремния ограничивается повышенной рекомбинацией носителей на дефектах структуры и, прежде всего, на дислокациях. Рекомбинационная активность последних обусловлена глубокими уровнями, привносимыми примесями переходных элементов, которые сегрегируют на ядрах дислокаций в процессе роста кристаллов. С другой стороны, дислокационные структуры имеют огромный потенциал и перспективу широкого применения в полупроводниковых приборах нового поколения. В первую очередь, это касается создания кремниевых светоизлучающих элементов, совместимых с существующими технологиями и обеспечивающих оптическую передачу данных за счёт дислокационной люминесценции, а также разработки полевых транзисторов с каналом повышенной проводимости вдоль дислокационных линий. В связи с чем, возникает необходимость в технологиях, позволяющих «брать» от дислокации лучшее.

Одним из промышленных приёмов, который уменьшает негативное действие дислокаций, является внедрение в материал водорода, который либо нейтрализует рекомбинационно активные дефекты, либо образует менее активные комплексы. Процесс взаимодействия водорода с дислокациями, в свою очередь, можно разделить на несколько этапов: движение по регулярной решётке после внедрения в кристалл, затягивание в область упругих напряжений дислокаций и, наконец, достижение области вблизи ядра дислокации, где водород вступает в реакции с интересующими электронными состояниями примесей и самой дислокации.

В доступных нам работах, посвящённых изучению взаимодействия водорода с дислокациями, как правило, регистрировались изменения рекомбинационной активности протяжённых дефектов или спектров ассоциированных с ними глубоких уровней, а также производилась оценка количества водорода при его экстракции. При этом было установлено, что для протекания указанных выше реакций на последней стадии требуется термическая активация при температурах 300°C и выше, а экстракция водорода происходит при ещё более высоких температурах.

Детали же процесса начальной стадии взаимодействия с дислокациями при относительно низких температурах, при которых водород уже имеет заметную подвижность

в решётке кремния, и способен попасть в область упругих напряжений дислокации, но ещё не взаимодействует с её ядром, остались вне поля зрения исследователей. Такая ситуация обусловлена во многом невозможностью проследить пространственное перемещение водорода вблизи ростовых дислокаций или дислокаций, введённых пластической деформацией, при использовании последних в качестве объекта исследований.

Относительно недавно была разработана технология сращивания пластин кремния, которая позволяет получать регулярные дислокационные сетки, локализованные параллельно поверхности на столь малой глубине, что они попадают в область пространственного заряда Шоттки-диодов. Помимо хорошо определённой дислокационной структуры интерфейса сращенных пластин не содержит каких-либо заметных загрязнений переходными металлами, поскольку её формирование происходит в сверхчистых условиях современного микроэлектронного производства. Наличие подобных объектов позволяет перенести некоторые приёмы, которые ранее с успехом применялись для исследований взаимодействия водорода с точечными дефектами, на дислокации, а в перспективе даёт возможность развивать новые подходы в экспериментальных исследованиях свойств дислокаций.

### *Актуальность работы*

Вопрос распространения и накопления водорода в твёрдых телах является актуальным, начиная с середины 50-х годов прошлого века, и, прежде всего, это было продиктовано интересами металлургии. Позже с развитием кремниевых технологий активно началось исследование взаимодействия водорода с поверхностными и объёмными дефектами.

К настоящему времени установлено, что электрическая активность большинства точечных дефектов нейтрализуются при взаимодействии с водородом. Достоверно определены основные конфигурации и параметры образованных комплексов. Аналогичная ситуация и в случае взаимодействия водорода с ненасыщенными кремниевыми связями на поверхности.

Однако в случае дислокаций ситуация несколько иная. Экспериментально установлено, что дислокации провоцируют аккумуляцию водорода в окрестности ядра; ассоциированные с дислокационными глубокими уровнями подвержены нейтрализации, что приводит к росту интенсивности дислокационной и зон-зонной люминесценции, определён

целый спектр характерных энергий (1,6-3,5 эВ) связи водорода на дислокациях. При этом все экспериментальные данные получены в результате высокотемпературных обработок (свыше 100°C) и следующих за ними измерений. Стоит отметить, что большинство этих работ объединяет одно, то, что в качестве объекта исследования, как правило, выступали образцы со сложной дислокационной структурой на основе пластически деформированного и поликристаллического кремния.

Низкотемпературные же измерения (ниже 100°C), которые способны отобразить процессы начала пассивации: миграцию водорода в кристаллической решётке кремния в поле упругих напряжений ядра дислокации и захват на них были бесосновательно обделены вниманием. Восполнению именно этих пробелов и призвана настоящая работа.

### ***Цели и задачи работы***

Целью настоящей работы является установление основных закономерностей взаимодействия водорода с дислокациями в диапазоне температур 300-400 К, когда водород сохраняет свою подвижность, но не вступает в реакции с состояниями вблизи ядра дислокаций.

Задачами исследования состояли в следующем:

-методом вольт-фарадного профилирования в интервале температур 300-400 К получить данные об особенностях процесса взаимодействия водорода, введённого из водных растворов слабых кислот, в образцы с сетками дислокаций, созданных методом сращивания пластин кремния

-получить данные по аккумуляционной способности дислокаций в отношении водорода

-изучить кинетики процесса проникновения водорода через дислокационные сетки, оценить энергию связи водорода с дислокациями и определить его зарядовое состояние

-поиск и применение методики, позволяющей повысить чувствительности метода комбинационного рассеяния света для регистрации колебательных мод водорода на дислокациях

-изучить влияние высокотемпературных отжигов на локальные дислокационные уровни в запрещённой зоне и положение водорода в решётке кремния.

### **Научная новизна**

1. Обнаружено, что дислокационные сетки на интерфейсах сращенных пластин кремния являются эффективным препятствием для диффузии водорода в объем кристалла. Впервые показано, что миграция водорода через дислокационную сетку возможна только при наличии внешнего электрического поля.
2. Впервые проведены оценки энергии связи водорода с дислокациями при низких температурах и обнаружено наличие слабосвязанного водорода в окрестности дислокаций, характеризующегося энергией активации процесса его экстракции менее 1 эВ, что во много раз меньше сообщённых ранее величин, полученных в экспериментах при высоких температурах.
3. Предложена новая методика измерения слабых сигналов комбинационного рассеяния от захороненных в объёме материала слоёв, основанная на использовании оптического интерференционного усиления в комбинации с применением методов просвечивающей оптической и электронной микроскопий.
4. Впервые показано, что водород вблизи дислокаций является нейтральным и стабилизируется в моноатомной форме в центре кремниевых связей кристалла.
5. Впервые установлено отсутствие влияния водорода на мелкие дырочные дислокационные уровни.

### **Научная и практическая ценность**

Научная и практическая значимость результатов проведённых исследований состоит в следующем:

1. Была предложена оригинальная методика измерений слабых сигналов комбинационного рассеяния, которая может быть использована для исследований свойств тонких захороненных слоёв в самых различных материалах.
2. Было получено экспериментальное подтверждение существования нейтрального моноатомного водорода в центре  $Si-Si$  связи кристаллической решётки кремния в полях упругих деформаций дислокаций, что полностью подтверждает высказанные ранее теоретические положения.
3. В результаты исследований были получены данные о характере и параметрах низкотемпературного (300-400 К) взаимодействия водорода с дислокациями, которые расширяют общие фундаментальные представления о свойствах протяжённых дефектов в



полупроводниках и могут быть использованы для моделирования технологических процессов при создании элементов и приборов на основе кремния.

### ***Положения, выносимые на защиту***

1. Дислокационная сетка, образованная сращенными пластинами кремния является эффективным препятствием для диффузии водорода при низких температурах (до 400 К). Миграция водорода через интерфейс сращенных пластин может быть стимулирована приложением внешнего затягивающего электрического поля.
2. Окрестность интерфейса сращенных пластин кремния характеризуется повышенным коэффициентом сегрегации ( $K \approx 20-100$ ) водорода. Водород в этой области находится в нейтральном состоянии и локализован в центре связей между атомами кремния ( $H_{BC}^0$ ).  $H_{BC}^0$  в области упругих напряжений дислокационной сетки относительно стабилен и данная конфигурация частично сохраняется вплоть до температур 500°C.
3. Новая методика измерения слабых сигналов комбинационного рассеяния от захороненных в объёме материала слоёв, основанная на использовании оптического интерференционного усиления в комбинации с применением методов просвечивающих оптической и электронной микроскопий позволяет обнаружить колебательную моду моноатомного водорода на дислокационных сетках в кремнии.
4. Энергия активации процесса экстракции слабосвязанного водорода с дислокационных сеток имеет широкий набор значений от 0,9 до 1,7 эВ, что объясняется его расположением в полях упругих напряжений дислокаций и разной удалённостью от их ядер. На основании экспериментальных данных предложена энергетическая диаграмма, объясняющая процесс миграции водорода в окрестности винтовой дислокации.

### ***Личный вклад автора***

Изготовление и исследование Шоттки диодов методами ёмкостной спектроскопии, составление и выполнение всей программы экспериментальной части работы проводилось либо автором, либо студентами под его руководством. Изготовление фольг для просвечивающей электронной микроскопии, исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и анализ структуры дислокационной сетки сращенных пластин кремния, проводилось автором на базе МРЦ «Нанотехнологии». Измерения спектров комбинационного рассеяния проводилось на базе РЦ «Оптические и лазерные методы

исследования вещества» Борисовым Е.В и РЦ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» Ревегуком З.В. Исходные сращенные пластины кремния предоставлены компанией Soitec.

Предложенные подходы к изучению взаимодействия водорода с интерфейсом сращенных пластин, модели и выводы – результат обсуждения результатов автора с научным руководителем профессором Вывенко О.Ф.

### ***Достоверность полученных результатов***

Достоверность экспериментальных результатов подтверждает их воспроизводимость для большого числа образцов, совпадением экспериментальных данных для контрольных образцов с литературными данными, хорошим качественным согласием экспериментальных результатов для структур с дислокационной сеткой с теоретическими предсказаниями и численным моделированием, а также внутренней согласованностью результатов, полученных различными использованными в работе экспериментальными методами.

### ***Апробация работы***

Материалы настоящей диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. XVI Международная конференция по протяжённым дефектам в полупроводниках (EDS-2012) (Салоники, Греция 2012)
3. XV Международная Конференция: «Геттерирование и инженерия дефектов в полупроводниковой технологии» (GADEST-2013) (Оксфорд, Великобритания 2013)
4. XVII Международная конференция по протяжённым дефектам в полупроводниках (EDS-2014) (Гёттинген, Германия 2014)
5. XXVIII Международная конференция по дефектам в полупроводникам (ICDS-2015) (Эспоо, Финляндия 2015)
6. XVI Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия 2014)
7. XVII Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, Россия 2015)
8. V Международная научная конференция «Современные тенденции научных исследований нанообъектов искусственного и природного происхождения» (STRANN-2016) (Санкт-Петербург, Россия 2016)
9. XV Международная конференция по межкристаллическим и межфазным границам в веществе (iib-2016) (Москва, Россия 2016)

**Основные работы, включённые в диссертацию**

1. **A.S. Loshachenko**, A. Bondarenko, O. Vyvenko, O. Kononchuk, *Impact of hydrogen on electrical levels and luminescence of dislocation network at the interface of hydrophilically bonded silicon wafers* // Physica status solidi (c) 2013, 10(1), p. 36-39
2. **A. Loshachenko**, O. Vyvenko, O. Kononchuk, *Kinetics of Hydrogen Motion via Dislocation Network in Hydrophilically* // Solid State Phenomena, 2014, v. 205-206, p. 341-345.
3. N. Vysotskii, **A. Loshachenko**, E. Borisov, O. Vyvenko, *Raman spectroscopy of monoatomic Hydrogen at dislocations in Silicon* // Journal of Physics: Conference Series, 2016, 690 (1)
4. Н.В. Высотский, **А.С. Лошаченко**, О.Ф. Вывенко, *Атомная конфигурация и зарядовое состояние водорода на дислокациях в кремнии* // ФТП 2017, т. 51, вып. 3, с. 305-310  
Vysotskii, N.V., **A.S. Loshachenko**, O.F. Vyvenko. *Atomic configuration and charge state of Hydrogen at dislocations in Silicon* // Semiconductors, 2017, 51 (3), p. 293-298.

## 1. Электронные дислокационные уровни

### 1.1 Дефекты в кристалле

Идеальная кристаллическая решётка – это бесконечная периодическая структура, полученная многократным повторением элементарных кристаллических ячеек. Идеальная решётка является математической абстракцией, которая не встречается в природе. Реальные же кристаллы имеют конечные размеры, кроме того, для них характерно большое количество внутренних дефектов, вызывающих нарушение периодичности расположения атомов структуры.

Дефекты кристаллической структуры могут быть классифицированы различными способами: по размерности, по количеству атомных позиций, по происхождению или способу введения, а также по термодинамическим свойствам. Наиболее наглядной является классификация по размерности, согласно которой различают нульмерные дефекты (0D): собственные точечные дефекты (СТД), межузельные примесные атомы, примесь замещения, антиструктурные дефекты и прочее; одномерные (1D) или протяжённые: дислокации и ряды атомов; двумерные (2D) или границы раздела: границы раздела зёрен (ГРЗ), поверхность, дефекты упаковки, двойники, гетерограницы и прочее; трёхмерные (3D): поры, включения инородной фазы (преципитаты) и прочее.

Наличие дефектов оказывает существенное влияние на физические и химические свойства исходного материала, что может иметь как положительный, так и отрицательный эффект с точки зрения их практического применения.

### 1.2 Дислокации. Основные понятия

Дислокация – это устойчивый одномерный дефект кристаллической решётки. Трансляционная симметрия структуры данного дефекта сохраняется вдоль линии дислокации ( $\vec{l}$ ), но нарушается в поперечном направлении. Дислокационная линия не может неожиданно оборваться в объёме кристалла, она либо пронизывает объём кристалла насквозь, выходя на поверхность; либо замыкается сама на себя, образуя дислокационную петлю.

Основным параметром, характеризующим дислокацию, является, так называемый, вектор Бюргерса ( $\vec{b}$ ). Несоответствие между решётками идеального кристалла и кристалла,

содержащего дислокацию, легко обнаружить, если провести в первом замкнутый контур и перенести это построение на второй, так чтобы ядро дислокации попало внутрь этого контура. Вектор, отображающий несоответствие начала и конца (разрыв) полученного контура, и будет вектором Бюргера. Таким образом, вектор Бюргера – это мера искажений решётки, обусловленных присутствием дислокации.

Дислокации различают по абсолютной величине вектора  $\vec{b}$  и его взаимному расположению относительно линии дислокации. Так, для простейшего случая кубической решётки различают два основных типа дислокаций: винтовую, где  $\vec{b} \parallel \vec{l}$ , и краевую, где  $\vec{b} \perp \vec{l}$ . Величина  $|\vec{b}|$  в обоих случаях равна постоянной решётки  $a$  (совершенные дислокации). В остальных случаях, когда угол ( $\alpha^*$ ) между  $\vec{b}$  и  $\vec{l}$  не равен  $0^\circ$  или  $90^\circ$ , говорят о смешанных дислокациях.

Неполными/несовершенными дислокациями называют дислокации, вектор Бюргера которых нельзя представить как суперпозицию базисных векторов решётки с целочисленными коэффициентами. Дислокации данного типа возникают в результате дислокационных реакций или в процессе образования дефектов упаковки.

Внутренняя энергия дислокации пропорциональна её длине и квадрату вектора Бюргера, поэтому с энергетической точки зрения более выгодны дислокации с наименьшим  $|\vec{b}|$ . Как результат, имеет место условие расщепления полной дислокации на частичные, которое носит название «критерий Франка»:

$$\vec{b} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2, \text{ если}$$

$$|\vec{b}|^2 > |\vec{b}_1|^2 + |\vec{b}_2|^2$$

Причём частичные дислокации  $\vec{b}_1$  и  $\vec{b}_2$  всегда являются неполными [1].

### ***1.3 Основные типы дислокации в структуре алмаза. Дислокации в кремнии***

Структуру решётки алмаза, присущую полупроводникам IV группы (германию и кремнию), по классификации Бравэ определяют как гранецентрированную кубическую решётку (ГЦК). При этом ГЦК решётка алмаза имеет sdвоенный базис, что можно представить в виде двух ГЦК подрешёток, смещённых на  $\frac{1}{4}$  постоянной решётки  $a$  вдоль

направления  $[111]$  друг относительно друга. В случае ГЦК решётки линия совершенной дислокации располагается вдоль одного из эквивалентных направлений  $[110]$ , и минимальный вектор Бюргера для неё  $\frac{1}{2}\bar{a}\cdot[110]$ , величина которого соответствует  $\frac{a}{\sqrt{2}}$ . Данным требованиям удовлетворяют совершенные винтовые и  $60^\circ$ -дислокации (шестидесятиградусные дислокации, где  $\alpha^*=60^\circ$ ). Плоскостями скольжения для данных дислокации является плоскости плотнейшей упаковки атомов  $(111)$ . В зависимости от ближайшего окружения различают  $(111)$  плоскости скользящего и перетасованного наборов. Скользящим набором называют пару близко расположенных  $(111)$  плоскостей, атомы которых характеризуются тремя ковалентными связями друг с другом. Перетасованный набор, напротив, имеет дальнее расположение  $(111)$  плоскостей и только одну ковалентную связь между соответствующими атомами. Дислокации, относящиеся к различным наборам, имеют различную структуру ядра.

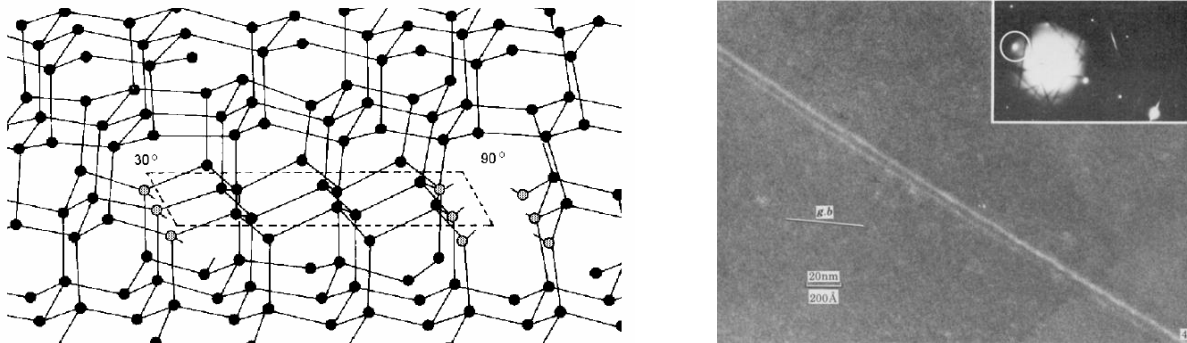


Рис.1 Расщепление  $60^\circ$ -дислокации скользящего набора на  $30^\circ$ - и  $90^\circ$ - частичные дислокации с образованием дефекта упаковки. а) схема расщепления в модельной кристаллической решётке, б) ПЭМ изображение расщепленной  $30^\circ$ -дислокации, полученное в режиме слабого пучка [2].

Дислокации в реальных кристаллах, как правило, подвергаются расщеплению [2] и в дальнейшем существуют в некоторой расширенной конфигурации, включающей в себя пару частичных дислокаций и ограниченный ими дефект упаковки. Для  $60^\circ$ - (Рис.1) и винтовой дислокации скользящего набора, которые преобладают в кремнии, характерны следующие реакции [3]:

$$\vec{b}_{60^\circ} \rightarrow \vec{b}_{30^\circ} + \vec{b}_{90^\circ}, \text{ где } \vec{b}_{60^\circ} = \frac{1}{2}\vec{a} \cdot [100], \vec{l} = [10\bar{1}]$$

$$\vec{b}_{90^\circ} \rightarrow \vec{b}_{30^\circ} + \vec{b}_{30^\circ}, \text{ где } \vec{b}_{90^\circ} = \frac{1}{2}\vec{a} \cdot [110], \vec{l} = [110]$$

или

$$\frac{1}{2}\vec{a} \cdot [110] \rightarrow \frac{1}{6}\vec{a} \cdot [121] + \frac{1}{6}\vec{a} \cdot [21\bar{1}]$$

где  $\vec{b}_{30^\circ}$  и  $\vec{b}_{90^\circ}$  вектора Бюргерса соответственно частичных  $30^\circ$ - и  $90^\circ$ -дислокаций Шокли.

Поскольку на образование дефекта упаковки, также необходимо затратить некоторую энергию, то в равновесном состоянии существует оптимальная величина расщепления, которая равна  $65\text{\AA}$  и  $40\text{\AA}$  для  $60^\circ$  и винтовой дислокации соответственно [4].

«Расщеплённые дислокации», принадлежащие различным плоскостям из системы плоскостей (111), могут вступать в реакцию друг с другом и образовывать новый вид дислокационных конфигураций (V-образные дислокации Ломер-Коттрелла), которые не способны к дальнейшему движению ни в одной из плоскостей.

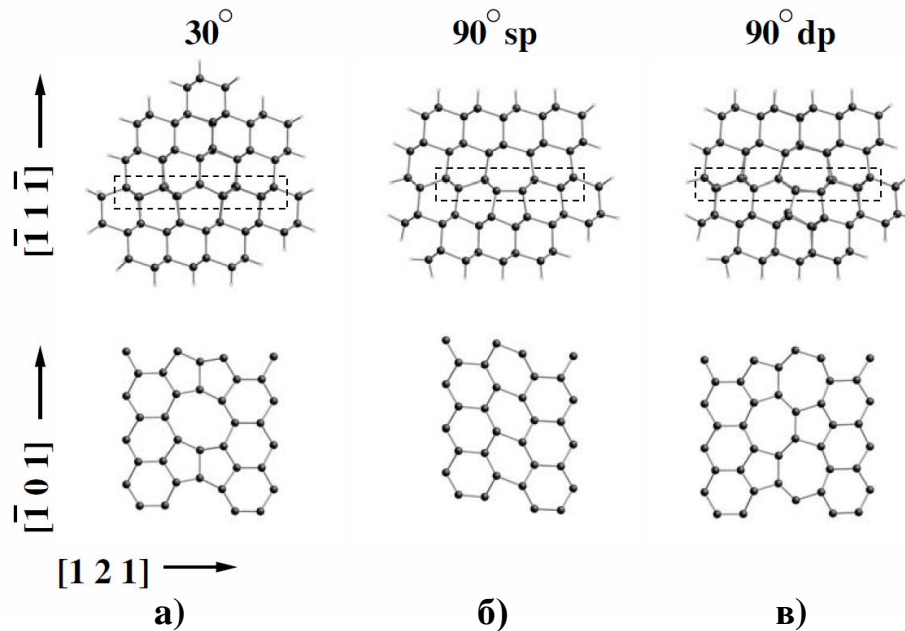


Рис.2 Примеры реконструкции ядра в проекциях на  $(\bar{1}01)$  и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  плоскости [5] для а)  $30^\circ$ -частичной дислокации, б)  $90^\circ$ -частичной дислокации с сохранением периода трансляции кристаллической решётки (sp) и в)  $90^\circ$ -частичной дислокации с увеличением периода трансляции кристаллической решётки в два раза (dp).

#### **1.4 Структура ядра дислокации в кремнии. Реконструкция ядра. Солитоны**

Ранее мы не акцентировали внимание на структуре ядра дислокации, которую в самом простом случае можно представить, как одномерную цепочку оборванных болтающихся  $Si$  связей. Однако с энергетической точки зрения наличие неспаренных связей в ядре дислокации является невыгодным, как результат происходит реконструкция ядра, что было подтверждено как экспериментально [6], так и многочисленными теоретическими расчётами [7; 8]. Расчёты предсказывают многообразие вариантов конфигураций для ядер частичных  $30^\circ$ - и  $90^\circ$ -дислокаций в  $Si$ , некоторые характерные из их числа изображены на Рис.2. Отметим, что в отличие от  $90^\circ$ - дислокации,  $30^\circ$ - может существовать как в реконструированном, так и нереконструированном [9] виде.

При перестройке ядра могут возникать дефекты реконструкции – солитоны [10]. Солитоны представляют собой неспаренную связь  $Si$  изолированную на ядре дислокации. Данный дефект с лёгкостью передвигается вдоль ядра дислокации и при встрече другим подобным дефектом аннигилирует. Предполагается, что солитоны способствуют образованию и распространению перегибов (kink) ядра дислокации, что приводит её к скольжению в плоскости (111) [10].

#### **1.5 Электронные состояния в кремнии связанные с дислокациями**

Дефекты кристаллической решётки, вне зависимости от их природы способны приводить к образованию энергетических уровней в запрещённой зоне (ЗЗ) полупроводника и дислокации, в этом плане, не являются исключением. Многообразие дислокационных конфигураций, особенности взаимодействия дислокаций друг с другом и примесью обеспечивает возможность появления большого количества различных энергетических уровней и даже узких 1D зон. Отметим, что экспериментальное определение положения дислокационных энергетических уровней в ЗЗ сопряжено с проблемой их корректной локализации на энергетической шкале, поскольку, в отличие от точечных дефектов, в случае протяжённых дефектов необходимо учитывать взаимодействие носителей, захваченных дефектом, между собой.



### 1.5.1 Мелкие дислокационные уровни. Одномерные (1D) дислокационные зоны

Расчёты предсказывают [11; 12; 13], что наличие дефекта упаковки расширенной дислокации, приводит к появлению дважды вырожденного мелкого уровня вблизи валентной зоны. При этом на положение данного уровня не влияет ни тип частичных дислокаций, ни структура их ядер, оно зависит только от величины расщепления. В предельном случае бесконечного расщепления, связанное с дефектом упаковки состояние локализовано в положении  $E_V+0,075$  эВ. При уменьшении расстояния между частичными дислокациями происходит перекрытие их деформационных полей и уровень смещается вверх от края валентной зоны и при  $23\text{\AA}$  соответствует  $E_V+0,21$  эВ. Для характерных величин расщепления в  $60\text{\AA}$  расчёты предсказывают энергию мелкого состояния вблизи  $E_V+0,1$  эВ.

Кроме того, согласно теоретическим расчётам наличие сильной деформации кристаллической решётки в окрестности ядра дислокации может приводить к отщеплению от краёв 33 узких 1D зон [14]. Распределение плотности состояний таких 1D дислокационных зон изображено на Рис.3, где максимум распределения для электронов и дырок отвечает положениям  $E_C-E_{De}$  и  $E_V+E_{Dh}$  соответственно. Согласно теоретическим расчётам [15] для идеальных нерасщеплённых винтовых и  $60^\circ$ - дислокаций  $E_{De}=49$  мэВ и  $41$  мэВ, а  $E_{Dh}=47$  мэВ и  $37$  мэВ, соответственно.

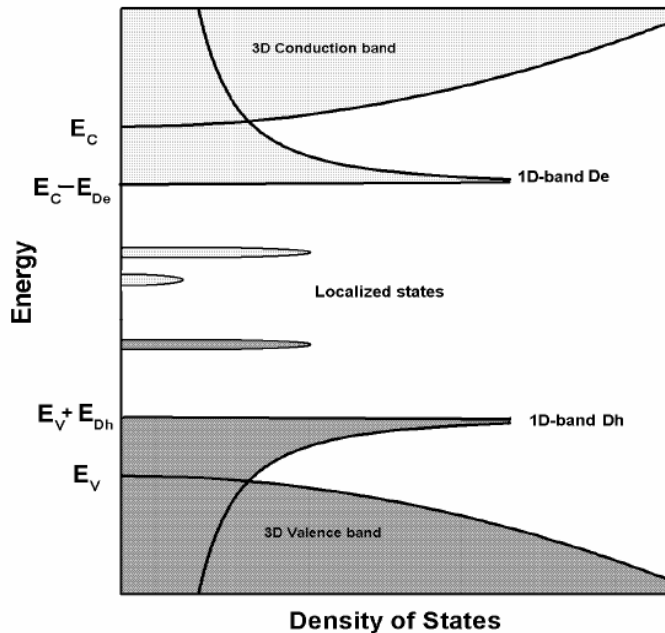


Рис.3 Энергетическая диаграмма распределения плотности состояний на краях разрешённых и внутри 33 [16] для кремния в присутствии регулярных сегментов  $60^\circ$ - дислокации скользящего набора. Также изображены характерные локальные глубокие уровни, связанные с дефектами и нерегулярностями в окрестности ядра дислокации.

Впервые экспериментальное подтверждение существования 1D-зон появилось при измерениях ВЧ проводимости в пластически деформированном кремнии [17], а позднее было подкреплено исследованиями электрон-дипольного спинового резонанса (ЭДСР) [18]. Значения, определённые из обоих экспериментов, были очень близки  $E_C - E_{De} \approx E_{Dh} - E_V \approx 0,07..0,08$  эВ.

Позже наличие мелких уровней, также было обнаружено и методами ёмкостной спектроскопии (DLTS и MCTS) для пластически деформированного кремния после дополнительных высокотемпературных отжигов [19] и для сращенных Si пластин (СП) [20]. В первом случае энергия была определена как  $E_V + 0,07$  эВ и  $E_C - 0,06$  эВ, во втором варьировалась в зависимости от угла разориентации пластин  $E_V + (0,05..0,09)$  эВ и  $E_C - (0,06..0,08)$  эВ.

Недавние результаты для СП [21; 22; 23] показали наличие «гигантского» эффекта Пула-Френкеля, присущего мелким и некоторым глубоким дислокационным уровням. Таким образом, наблюдаемые в DLTS значения энергий оказываются заведомо заниженными, а линейная интерполяция в область нулевого поля для энергии даёт значения  $E_C - E_{De} \approx E_{Dh} - E_V \sim 0,12$  эВ.

### 1.5.2 Глубокие уровни в дислокационном кремнии

Сами по себе ядра реконструированных частичных дислокации не связаны ни с какими из глубоких энергетических уровней в 33 [24; 25; 26]. Однако, огромное количество возможных дефектов нарушающих периодичность и стехиометрию ядра, в том числе примеси, может стать причиной появления широко спектра электронных состояний. Данные ГУ являются центрами активной рекомбинации носителей, что многократно было продемонстрировано в ЭПР, DLTS и EBIC экспериментах [27; 28].

Спектры DLTS для дислокационных структур, сформированных в результате различных технологических процессов, содержат набор близких по своим параметрам уровней [29]. Этот факт удивителен тем, что большинство из них приписываются не самим дислокациям, а примесным атомам и их кластерам в окрестности ядра (атмосфера Коттрелла), при том, что примесный состав может сильно варьироваться от образца к образцу. Таким образом, положение примесных уровней в окрестности дислокации сильно отличаются от их положения в объёме кристалла, и определяются более дислокацией, чем самой примесью, а

их положения не имеют определённых канонических значений и зависят от большого количества факторов.

Основной объём экспериментальных результатов по DLTS был получен в первую очередь для пластически деформированного кремния [30; 31; 32; 33], а позже дополнен данными измерений на: дислокациях, появившихся в процессе роста кислородных преципитат (*punch-out dislocation*) [34; 35]; дислокационных сетках СП [20]; протяжённых дефектах, сформированных при отжигах имплантированных образцов [29]; дислокациях несоответствия (*misfit dislocation*) [36].

В верхней части ЗЗ выделяют несколько основных ГУ В ( $E_C-0,24..0,29$  эВ),  $C_1(E_C-0,37..0,52$  эВ),  $C/C_2(E_C-0,33..0,51$  эВ), D ( $E_C-0,48..0,55$  эВ), реже А ( $E_C-0,16..0,19$  эВ),  $DE_4$  ( $E_C-0,58..0,63$  эВ), интенсивность которых значительно уступает первой группе (обозначения согласно [31; 32]). Линии А, В, D и  $DE_4$  относительно нестабильны и исчезают после отжига при 800-900°C, при этом  $C_1$  и  $C/C_2$  остаются.

Сравнение экспериментальных результатов для пластически деформированных образцов, полученных при различных нагрузках [37], указывает на то, что  $C_1$  и  $C/C_2$  являются атрибутом примеси на ядре дислокации, при этом линия  $C_1$  присуща только образцам, подвергнутым двухстадийной деформации. Линия В относится к «примесному следу» дислокаций, который возникает в результате их быстрого движения. За D центр, согласно ЭПР и DLTS [31], ответственны ненасыщенные связи в ядре дислокации.

В нижней части ЗЗ наблюдается ряд ГУ, что соответствует восьми плохо разрешимых пикам DLTS. Доминирующей является линия F ( $E_V+0,27..0,39$  эВ), реже выделяют линии  $T_2$  ( $E_V+0,40..0,49$  эВ),  $T_3$  ( $E_V+0,35..0,45$  эВ) и  $T_4$  ( $E_V+0,36..0,40$  эВ) (обозначение согласно [34]), и наименее интенсивные линии ( $E_V+0,09..0,11$  эВ), ( $E_V+0,21..0,23$  эВ), ( $E_V+0,25..0,26$  эВ), ( $E_V+0,26$  эВ), ( $E_V+0,63..0,67$  эВ), последние наблюдались в ряде работ [30; 31; 33], но практически не изучались.

Центр ответственный за линию F является наиболее стабильным и сохраняется в спектре и после 800-900°C отжигов. Концентрация центров, ответственных за данный уровень, пропорциональна плотности дислокаций, по крайней мере, в диапазоне  $10^6-10^7$  см<sup>-1</sup> [38], и в тоже время, F линия присуща бездислокационным кристаллам с кислородными преципитатами [34]. На основании чего предполагают, линия F является

проявлением сегрегированной примеси в поле упругих напряжений дислокаций/преципитатов.

Центры  $T_2$  и  $T_4$  ассоциируют с введёнными в процессе деформации точечными дефектами/кластерами точечных дефектов, расположенными вне дислокации, то есть являются аналогом центра, ответственного за ГУ В в верхней части ЗЗ. В случае линии DLTS  $T_3$  различают две модификации  $T_{3a}$  и  $T_{3b}$ , которые связывают с межузельным  $Fe$  и комплексом  $Fe-O$  соответственно [34].

## **2. Водород в кремнии**

### **2.1. Общие сведения**

Водород – элемент за номером «1» в периодической таблице Менделеева, имеющий самую простую структуру и минимальные для атома размеры. В ряде случаев, для определения фундаментальных свойств водорода при различных взаимодействиях используют его изотопы  $^1\text{H}$  (протий),  $^2\text{H/D}$  (дейтерий) и  $^3\text{H/T}$  (тритий). Более того, при анализе поведения водорода, находящегося в различных зарядовых состояниях, часто используют экспериментальные данные, полученные для протонов и мюония (локализованный в кристаллической решётке мюон – сверхлёгкий аналог/псевдоизотоп водорода).

С одной стороны, минимальные размеры атома водорода способствуют его высокой подвижности, что проявляется в достаточно высокой диффузии уже при комнатной температуре. С другой, высокая химическая активность, позволяет ему вступать в реакцию с большинством из элементов периодической таблицы. Благодаря этому, водород с лёгкостью проникает в объём твёрдого тела, изменяя как химические, так и физические свойства исходного материала.

Первые систематические исследования влияния водорода на свойства твёрдых тел были инициированы потребностями металлургической промышленности [39; 40; 41; 42; 43; 44], в связи с чем ранние работы по водородной тематике ограничивались изучением различных металлов и сплавов. И только начиная с 60-х годов с развитием кремниевых технологий в микроэлектронике, а позже и в солнечной энергетике, интерес к проблеме водорода в полупроводниках стал резко усиливаться. Первыми шагами стало изучение хемосорбции водорода на поверхности кремния [45; 46; 47], затем водород стал активно использоваться для нейтрализации рекомбинационных центров аморфного [48; 49; 50] и поликристаллического кремния [51; 52; 53]. И лишь в начале 80-х перешли к активным исследованиям влияния водорода на электрически активные центры в объёме и на поверхности монокристаллического  $\text{Si}$  [54; 55; 56; 57; 58; 59].

### **2.2 Гидрогенизация**

Не стоит также забывать, что водород один из самых распространённых элементов содержащихся в земной коре (около 17%), в связи с чем его можно обнаружить повсеместно

в виде примеси. Однако, учитывая уровень современных технологий роста кристаллов и их очистки, *H* примесью практически можно пренебречь. При этом любая манипуляция при осуществлении различного рода технологических процессов, при обработке или при хранении, способна заметно изменить концентрацию *H*. Изменение концентрации, в свою очередь, может привести как к положительным, так и к отрицательным последствиям.

Процесс, при котором происходит введение водорода в кристалл, называют гидрогенизацией или гидрированием. Гидрогенизацию разделяют на спонтанную и преднамеренную.

Спонтанная гидрогенизация связана с неконтролируемым проникновением водорода во время различных манипуляций с кристаллом (механической или химической обработке), а также при выдержке на атмосфере за счёт адсорбции и последующем распаде различных гидридов, гидроксидов, молекул воды и прочего. Как правило, вводимый таким образом водород сосредоточен в узкой приповерхностной области, его наличие редко приводит к существенным изменениям объёмных свойств кристалла, но может затруднить интерпретацию экспериментальных результатов.

Для преднамеренной гидрогенизации в настоящее время разработан целый ряд техник, которые позволяют контролировать концентрацию и профиль распределения введённого водорода, а также вводить как водород, так и его изотопы в различных формах и соотношениях. Остановимся на некоторых из них отдельно и выделим их основные особенности.

Самым распространённым методом преднамеренной гидрогенизации является отжиг в водородной или водородосодержащей плазме [48; 51; 54; 55; 56; 60; 61; 62; 63; 64]. Существует огромное количество разновидностей данной техники, начиная от разной геометрии относительного расположения образца и источника, заканчивая способом возбуждения плазмы, каждая из них имеет свои особенности и недостатки, которые необходимо учитывать при анализе и интерпретации результатов. В процессе плазменной обработки водород проникает на глубину до 50 мкм и нейтрализует до 99% электрически активных центров. Температура образца при проведении плазменной обработки обычно находится в пределах 100-400°C, то есть кристалл не подвергается значительным температурным воздействиям, однако и такие температуры в некоторых случаях могут быть неприемлемыми. Основным минусом данной техники является то, что на поверхности

кристалла протекает ряд процессов, которые сопровождаются активным дефектообразованием [62; 64], в связи с чем образцы, выдержанные в  $H$  плазме, требуют дополнительной обработки для удаления или восстановления нарушенного слоя.

Водород может быть введён в кристалл в процессе отжига в водородосодержащей атмосфере (BCA) [65; 66] или при использовании BCA непосредственно во время роста [67], однако такого рода обработка требует высоких температур (от  $900^{\circ}\text{C}$  и выше). Метод пригоден для внедрения не только водорода, но и его изотопов, как в атомарном, так и молекулярном видах [52].

Достаточно распространённым методом является жидко-химическое травление (ЖХТ) [68]. К плюсам ЖХТ можно отнести простоту и доступность метода, а также низкую температуру процесса проведения гидрогенизации (не превышает  $100^{\circ}\text{C}$ ), к минусам – малую глубину проникновения  $H$ , соответственно малую эффективность взаимодействия с дефектами в объёме кристалла. В качестве травителей в различных работах различными группами использовался обширный спектр смесей и растворов кислот от деионизованной воды [69] до сложных травителей [70; 71; 72; 73].

Ионная имплантация также используется для введения в кристаллическую решётку как водорода [74], так и его изотопов [75; 76]. Отличительными чертами данной техники является возможность прецизионно контролировать и глубину, и концентрацию вводимых ионов, при этом концентрация водорода здесь не ограничивается его растворимостью. Дополнительный отжиг, необходимый для устранения радиационных дефектов сопутствующих имплантации, приводит не только к изменению профиля за счёт диффузии, но и к образованию микротрещин, плоских водородных образований (*platelets*) и полостей [41]. Создание большой плотности микрополостей в узкой хорошо определённой приповерхностной области лежит в основе технологии SmartCut® [77], активно применяемой в современной микроэлектронике для создания SOI структур.

Альтернативным методом гидрогенизации является диффузия водорода из буферного слоя [78]. В качестве такого буферного слоя предлагается палладиевый ( $Pd$ ) контакт, предварительно выдержанный в BCA. Имеющий огромный коэффициент растворимости для водорода палладий, после экспозиции в BCA, сам становится источником водорода. Преимуществом данной техники является отсутствие дефектного слоя вызванного гидрогенизацией, а также возможность проведения диффузии при любых температурах.

### 2.3 Детектирование водорода

Техники детектирования водорода условно можно разделить на два класса: прямое детектирование и косвенное. К прямому детектированию относится масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС), анализ ядерных реакций (НРА), анализ методом детектирования упругой отдачи ядер (АМДАО), экзо-диффузия. К прямым методам принято относить и ряд методов определяющих концентрацию и распределение различных водородосодержащих комплексов. Это, прежде всего, поглощение инфракрасного излучения (ИК), рамановское/комбинационное рассеяние (КР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), спектроскопия электронных потерь (СХПЭЭ), нестационарная спектроскопия глубоких уровней (НСГУ/DLTS).

К косвенным методам принято относить техники, которые выявляют нейтрализацию мелкой легирующей примеси и глубоких дефектных уровней в ЗЗ в результате введения в кристалл водорода. В случае мелкой легирующей примеси наиболее распространёнными являются измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ), распределённого сопротивления (РС) и постоянной Холла. Для ГУ с успехом применяют различные вариации нестационарной ёмкостной спектроскопии (DLTS, MCTS и прочее), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), катодоллюминесценцию (КЛ), измерение фототока и другие.

Наиболее широкое распространение из техник прямого наблюдения получила ВИМС [52], которая позволяет получать профиль распределение водорода и его изотопов с разрешением по глубине порядка 1 нанометра. Чувствительность по водороду составляет  $5 \cdot 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , для дейтерия (*D*)  $2 \cdot 10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . К недостаткам метода можно отнести то, что он является разрушающим, область анализа ограничена несколькими микронами по глубине, также метод не различает состояние, в котором водород находился в кристалле (атом, молекула или водород содержащих комплексов (ВСК)).

НРА [79; 80; 81] метод часто противопоставляется ВИМС, при этом он не является разрушающим. Наиболее распространённой для детектирования водорода является реакция, происходящая при облучении кристалла изотопом азота  $^{15}\text{N} + ^1\text{H} \rightarrow ^{12}\text{C} + \alpha(^4_2\text{He}) + \gamma$ . Разрешающая способность метода по глубине составляет 5-10 нм, что несколько уступает ВИМС, чувствительность в пределах  $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . АМДАО анализ, по сути, является развитием метода НРА, с одним лишь различием – образец подвергается облучению тяжёлыми частицами.



Экзо-диффузия [50; 62; 82] является макроскопическим методом анализа содержания водорода в кристалле. Измерение температурной зависимости экстракции водорода из объёма даёт информацию об его энергиях связи с дефектами в объёме кристалла, а также о полном количестве водорода, содержащегося в исходном кристалле.

ИК спектроскопия предоставляет информацию о колебательных модах, что активно используется для наблюдения и определения конфигурации «связанного» водорода на поверхности [45; 46], границах зёрен [50] и в объёме кристалла [63; 67; 83; 84; 85]. Сравнение спектров до и после гидрогенизации, а также мониторинг в процессе изохорных отжигов позволяют оценить концентрацию «связанного» водорода и отследить изменение конфигурации дефектов. ЯМР [50; 62] и КР [64; 86] являются не столь распространёнными, однако предоставляют аналогичную информацию, что и ИК. Техника СХПЭЭ [47], в свою очередь, демонстрирует высокую чувствительность к водороду находящемуся на поверхности твёрдого тела.

Построение профилей, основанное на измерениях спектров DLTS [55; 74; 76; 87], позволяет наблюдать как центры индуцированные введением водорода, так и уменьшение электрически активных центров в результате водородной пассивации. Чувствительность и пространственное разрешение метода сильно зависят от степени легирования кристалла и может достигать значений  $10^{10} \text{ см}^{-3}$  и  $< 0,1 \text{ мкм}$  соответственно. Недостатком техники является то, что исследуется только та часть области пространственного заряда (ОПЗ), которая попадает в переходную область, определяемую точкой пересечения уровня Ферми с уровнем дефекта ( $\lambda$ -точка), как результат приповерхностная область практически не поддаётся изучению.

Измерения ВФХ [57; 58; 59], РС [58; 63] и постоянной Холла дают информацию о некомпенсированной легирующей примеси, объёмном сопротивлении и свободных носителях заряда, изменение, которых в результате гидрогенизации позволяет оценить концентрацию водорода, участвующего в процессе пассивации. Ограничения ВФХ-профилирования по природе аналогичны ограничениям в DLTS-профилировании, поскольку область исследования определяется краем ОПЗ, положение которого определяется параметрами диода. Чувствительность и пространственное разрешение метода также в большей степени определяется степенью легирования кристалла.

Комбинируя DLTS-, ВФХ-профилирование с травлением можно построить профиль некомпенсированной легирующей примеси и соответственно водорода, связанного на ней практически на всю глубину кристалла.

Нейтрализацию электрически активных центров, можно обнаружить методами EBIC/LBIC [53], посредством измерения люминесценции [49; 64] и фототока. Однако эти техники предоставляют только качественную информацию.

Из вышесказанного можно заключить, что не существует техник одинаково хорошо подходящих для всех исследуемых объектов и задач. Поэтому при возможности необходимо применять комплексный подход к изучению, а в выборе техники исходить из особенностей образца и его предыстории, в том числе и способа гидрогенизации.

#### **2.4 Водород в кристаллической решётке кремния**

В идеальной кристаллической решётке кремния водород занимает межузельное положение и благодаря своей реакционной активности он способен образовывать стабильные конфигурации с дефектами, как в объёме, так и на поверхности полупроводника. Атомарный водород может находиться в кристалле в различных зарядовых состояниях, также водород может присутствовать в кристалле в молекулярном виде, в виде пластинчатых образований и скоплений газообразного  $H_2$  в микрополостях и микротрещинах.

Благодаря большому объёму накопленных экспериментальных и теоретических данных к настоящему моменту сложилось устойчивое представление о большинстве основных водородосодержащих комплексах, их конфигурации и особенностях.

Основным инструментом для определения конфигурации ВСК является ИК-спектроскопия поглощения и КР, которая позволяет определить состав комплекса, его симметрию, изучить температурную стабильность и эволюцию под влиянием внешних воздействий. Основным параметром ИК-спектроскопии является положение линии поглощения, отвечающей колебательным модам изучаемого комплекса. Аргументом при доказательстве принадлежности той или иной экспериментальной линии к ВСК служит величина изотопного сдвига (Рис.4) при сравнении кристаллов, подверженных гидрогенизации и/или

дейтеризации:  $\nu_H/\nu_D = \sqrt{\mu_H/\mu_D} \sim 1,4$ , где  $\mu_{H/D}$  приведённая масса атомов участвующих в

колебании ( $1/\mu_{H/D} = 1/m_{H/D} + 1/m_{Si}$ ).

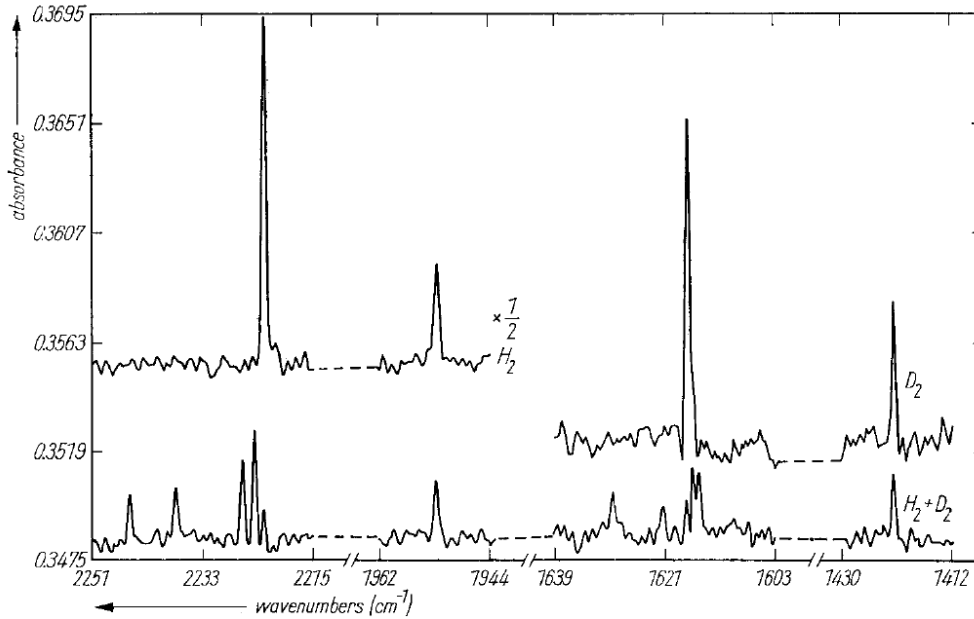


Рис.4 Спектр ИК поглощения [88], облучённого кремния, обработанного  $H$ ,  $D$  и  $H-D$  плазмой. Спектры демонстрируют изотропное смещение линий поглощения для различных  $Si-H$  связей.

Немаловажную роль в процессе идентификации линии ИК поглощения играют и теоретические расчёты. Благодаря мощностям современной вычислительной техники, они позволяют не только проверить состоятельность предложенной модели комплекса, определить его оптимальную конфигурацию, но при необходимости уточнить и даже предугадать новые стабильные ВСК и характерные для них колебательные моды.

#### 2.4.1 Молекулярный водород

Для собственного кремния в отсутствии дефектов наиболее устойчивой формой нахождения  $H$  в кристаллической решётке является водород в молекулярном виде ( $H_2$ ), расположенный в тетраэдрическом межузельном положении ( $T_d$ ) (Рис.5). Согласно данным ИК- [89] и КР- [86] спектроскопии, линия поглощения, соответствующая  $H_2$  в  $T_d$ -положении, расположена в окрестности  $3600\text{ см}^{-1}$ , что согласуется с расчётным значением [90]. Из Табл.1 видно, что линия  $H_2$  в  $T_d$ -положении отстоит на несколько сотен  $\text{см}^{-1}$  от соответствующей линии газообразного  $H_2$  [91], подобное смещение наблюдается и для сфалеритов ( $GaAs$ ) [92].

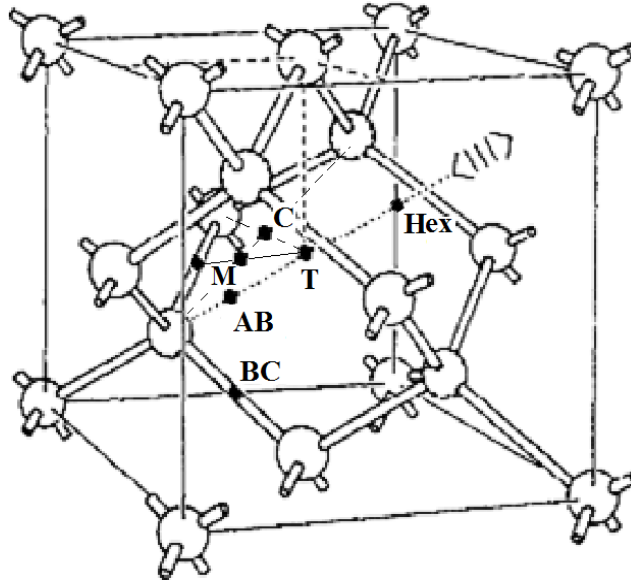


Рис.5 Изображение части алмазной кристаллической решётки с указанием характерных для водорода межузельных положений [93]

Линия же в окрестности  $4160\text{ см}^{-1}$ , которая первоначально [94] была принята за  $H_2$  в  $T_d$ -положении, относится к скоплению водорода в микрополостях в окрестности водородных пластинчатых (platelets) образований [64].

Также существует метастабильная конфигурация двухатомного комплекса ( $H_2^*$ ) [95], один из атомов которого находится в центре  $Si-Si$  связи (BC), другой расположен в антисвязывающем положении (AB). Данная квазимолекулярная конфигурация менее выгодна с энергетической точки зрения, чем  $H_2$  и является метастабильной. Несмотря на это, при анализе ИК-спектров  $Si$ , подверженного имплантации  $H$  и/или  $D$  [96], были обнаружены линии поглощения, находящиеся в хорошем соответствии с расчётными значениями для колебательных мод  $H$  и/или  $D$  входящего в состав  $H_2^*$  (Табл.1). Стоит отметить, что данные линии наблюдались и ранее в кристаллах, подверженных протонному, электронному или нейтронному излучению, однако, интерпретировались как колебательные моды принадлежащие различного рода вакансионным комплексам [84; 97].

Согласно результатам изохронных отжига диссоциация/трансформация данного комплекса происходит при температурах около  $180^\circ\text{C}$ , что ниже характерной температуры отжига для каких-либо вакансионных дефектов.

Табл.1 Сводная таблица теоретических и экспериментальных значений колебательных мод водородных комплексов в решётке кремния.

Конфигурация	Мода	Теоретический расчёт, см <sup>-1</sup>	Экспериментальное значение, см <sup>-1</sup>
$H_2$ (Free)	$H \leftrightarrow H$	4135 [90];	4157-4158 <sup>RT</sup> [122, 124] 4161 <sup>He*</sup> [98];
$H_2$ (T <sub>d</sub> -положение) [99]	$H \leftrightarrow H$	3396 [90];	3618 <sup>He</sup> [89]; 3601 <sup>RT</sup> -3618 <sup>He*</sup> [86];
$H_2^*$ [96] 	$Si \leftrightarrow H_{BC}$	2164,5 [96];	2055-2056 <sup>RT</sup> [83; 100];
	$Si \leftrightarrow H_{AB}$	1844 [96];	1830-1835 <sup>RT</sup> [83; 100];
$H^+$ (BC-положение)	$Si \leftrightarrow H^+_{BC} \leftrightarrow Si$	2210 [99]; 1950 [101];	1990 <sup>N</sup> -1998 <sup>He</sup> [102; 103; 104]
$H^0$ (BC-положение)	$Si \leftrightarrow H^0_{BC} \leftrightarrow Si$	1945 [99];	
<p>*- спектроскопия КР; Верхние индексы: измерения при комнатной температуре (RT) и температуре жидкого гелия (He)</p>			

#### 2.4.2 Атомарный водород в собственном кремнии

Атомарный межузельный водород в кристаллической решётке Si теоретически может находиться в любом из трёх зарядовых состояниях  $H^+$ ,  $H^0$  и  $H^-$ . Каждое из зарядовых состояний характеризуется своим устойчивым или относительно устойчивым положением, а также особенностями поведения.

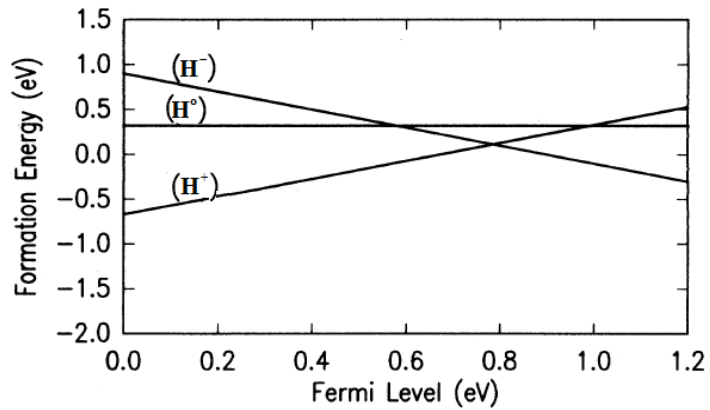
Согласно теоретическим расчётам [95; 99], вероятность той или иной конфигурации, и как следствие зарядовое состояние водорода, напрямую зависит от положения уровня Ферми в кристалле (Рис.6). При нахождении уровня Ферми вблизи валентной зоны предпочтительным является  $H^+$  в BC-положении ( $H^+_{BC}$ ) [99; 105], у зоны проводимости  $H^-$  в T<sub>d</sub>-положении ( $H^-_T$ ).  $H^0$  от положения уровня Ферми не зависит, является метастабильным и может находиться в одном из двух состояний  $H^0_{BC}$  или  $H^0_T$ .

Теоретический расчёт колебательных мод растяжения валентных связей для  $H^+_{BC}$  в *c-Si* предсказывают линию  $2210 \pm 100 \text{ см}^{-1}$  [99]. Экспериментальное наблюдение  $H^+_{BC}$  ограничивается измерениями после низкотемпературной ( $< 80 \text{ K}$ ) протонной имплантации [76; 83; 102; 103; 106], прежде всего, из-за того, что при комнатной температуре  $H$  в *c-Si* очень подвижен, а его время жизни в ВС-положении крайне мало. Так  $H^+_{BC}$  приписывают линию ИК спектра в окрестности  $1990 \text{ см}^{-1}$  [83; 102; 103], интенсивность данного пика значительно превышает интенсивность пиков поглощения после аналогичной имплантации при комнатной температуре. При повышении температуры до  $100 \text{ K}$  его интенсивность заметно уменьшается, а при достижении  $200 \text{ K}$  он пропадает полностью.

При воздействии света с энергией фотона, превышающей ширину ЗЗ, в процессе отжига происходит заметное падение интенсивности линии  $1990 \text{ см}^{-1}$  при  $60\text{-}100 \text{ K}$  и её полное исчезновение уже при  $150 \text{ K}$ . Последнее указывает на частичный переход  $H^+_{BC}$  в  $H^0_{BC}$ , при этом процесс перехода в какой-то степени является обратимым. Подобное поведение полностью соответствует поведению донорного уровня  $E3'$  обнаруженного в DLTS экспериментах [76], что лишней раз указывает на то, что наблюдаемая особенность, есть ни что иное как, проявление  $H^+_{BC}$ .

Также в ЭПР спектрах [106] была зарегистрирована линия, обозначенный как AA9, которая наблюдалась только при освещении, что дало основание рассматривать её как атрибут  $H^0$ . Исследования сигнала ЭПР после приложения одноосного сжатия к образцу позволило определить симметрию данного парамагнитного центра и приписать его к  $H^0_{BC}$ . После отжигов при температурах свыше  $170 \text{ K}$  сигнал AA9 пропал, что было связано с переходом из конфигурации  $H^0_{BC}$  в  $H^0_T$ . Стоит оговориться, что указанные выше результаты

Рис.6 Зависимость энергий связи для различных зарядовых состояний от положения уровня Ферми [99].

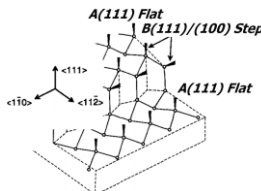


являются только косвенным подтверждением существования  $H_{BC}^0$ . С другой стороны, на основании анализа результатов Мюонной спиновой спектроскопии были проведены исследования динамики отрицательного мюония в *c-Si* [107; 108] и было установлено, что состояние  $Mu_T^0$  является промежуточным метастабильным при переходе конфигураций  $Mu$  от  $Mu_T^-$  к  $Mu_{BC}^0$ . Принимая во внимание то, что мюоний является ничем иным, как сверхлёгким аналогом водорода, можно ожидать сходства их поведения при указанных конфигурационных переходах.

О наблюдении  $H^0$  в экспериментальных ИК спектрах до последнего времени не сообщалось. Теоретические расчёты предсказывают колебательные моды в окрестности  $1945\text{ см}^{-1}$  [99] для  $H_{BC}^0$  и  $2223\text{ см}^{-1}$  в случае  $H_{AB}^0$  [105].

Для  $H^-$  состояния наиболее выгодной является область с низкой электронной плотностью, чаще говорят о  $T_d$ -положении [99], реже отдают предпочтение АВ-положению [109]. Наличие водорода в  $T_d$ -положении подтверждается экспериментами по каналированию [110], согласно которым после проведения низкотемпературной (30 К) имплантации  $D^+$  соотношение между атомарным водородом в  $H_{BC}$  и  $H_T$  положениях составляет 80% на 20%, с повышением температуры это соотношение меняется в пользу  $H_T$ .

Табл. 2 Сводная таблица теоретических и экспериментальных значений колебательных мод различных водородных комплексов в кремнии.

Конфигурация	Мода	Теоретический расчёт, $\text{см}^{-1}$	Экспериментальное значение, $\text{см}^{-1}$
Surface Si-H 	$Si \leftrightarrow H\text{ isol.}$ $\leftrightarrow$ 'A' (Flat) $\leftrightarrow$ 'B1' (step) $\leftrightarrow$ 'B2' (step) $\leftrightarrow$ 'B3' (step)	2058 [111]	$2077^{RT}$ [112] $2083\text{-}2084^{RT}$ [113; 114; 115] $2071^{RT}$ [114] $2088\text{-}2089^{RT}$ [114; 116] $2094^{RT}$ [114]
Surface Si- $H_2$	$Si \leftrightarrow H\text{ isol.}$ $\leftrightarrow$ 'C1' (step) $\leftrightarrow$ 'C2' (step) $\leftrightarrow$ 'C3' (step)		$2111^{RT}$ [112] $2094\text{-}2096^{RT}$ [114] $2101\text{-}2103^{RT}$ [114; 116] $2135\text{-}2036^{RT}$ [114; 116]
Surface Si- $H_3$	$Si \leftrightarrow H\text{ isol.}$		$2135\text{-}2140^{RT}$ [112]
<i>Верхние индексы: измерения при комнатной температуре (RT).</i>			

Информации о зарядовом состоянии водорода данный эксперимент не даёт. Теоретический расчёт [101]  $H_{AB}^-$  предсказывает ИК линию в окрестности  $2036 \text{ см}^{-1}$ , экспериментальных подтверждений этому пока не имеется.

#### 2.4.3 Атомарный водород на разорванных связях

Многие авторы отмечают, что идентификация ВСК, связанных с разорванными (неспаренными) кремниевыми связями, является настоящим вызовом для исследователя, ввиду их многообразия и чувствительности к предыстории и способу получения образцов. Большие концентрации разорванных связей в кристаллической решётке получают при воздействии на кристалл различного рода излучениями, в результате чего генерируется большое количество собственных точечных дефектов (СТД). Для изучения колебательных мод  $H$  на неспаренных кремниевых связях, как правило, используют имплантированные протонами пластины [74; 83; 100; 104]; реже встречаются работы, в которых для данных целей кремний облучался электронами [67; 117], нейтронами [118] и другими частицами. Исходные пластины либо изначально содержат большую концентрацию водорода (рост в  $H$ -атмосфере), либо подвергаются гидрогенизации после введения радиационных дефектов. В результате водородной пассивации неспаренных кремниевых связей в спектре поглощения появляется широкая полоса в диапазоне волновых чисел от  $1800$  до  $2250 \text{ см}^{-1}$  (Рис.7), отвечающая колебательным модам растяжения валентных связей (*Stretch Mode*).

Также имеются соответствующие полосы поглощения для мод изгиба (*Bending Mode*)  $800\text{-}950 \text{ см}^{-1}$  и качания (*Wagging Mode*)  $600\text{-}700 \text{ см}^{-1}$  [119]. Тонкая структура спектра в данном диапазоне по совокупности результатов большого количества работ насчитывает около полусотни отдельных пиков, интенсивность и соотношение между которыми зависит от многих факторов.

В случае одиночного атома водорода, связанного на изолированной разорванной связи ( $Si-H$ ) поверхности кристалла, расчёты предсказывают значения колебательных мод в окрестности  $2100 \text{ см}^{-1}$  [120], для дигидридных ( $Si-H_2$ ) и тригидридных колебаний ( $Si-H_3$ ), расчёты для изолированных связей дают значения  $2050\text{-}2100 \text{ см}^{-1}$  и  $2130 \text{ см}^{-1}$  соответственно.



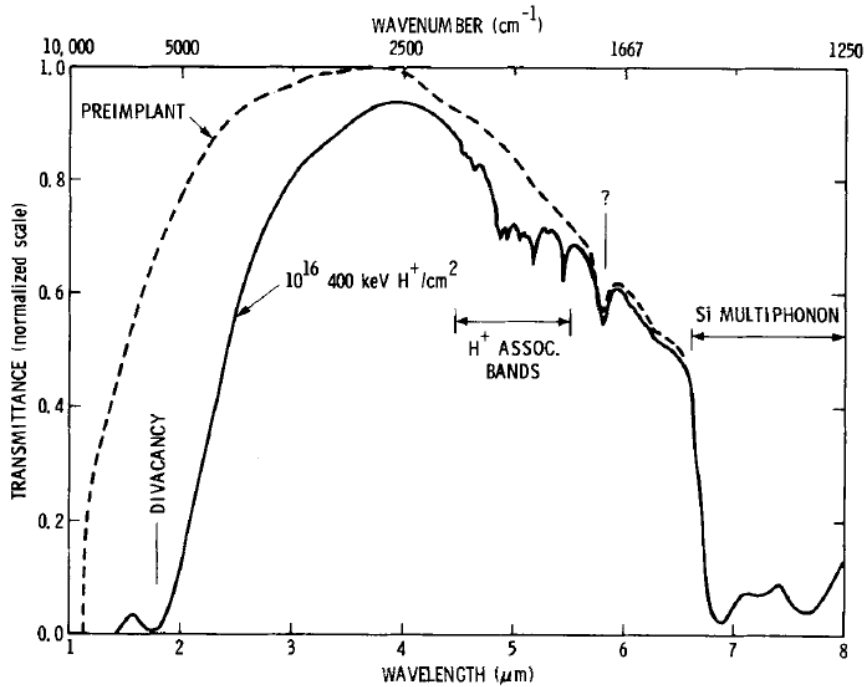


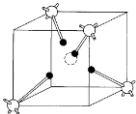
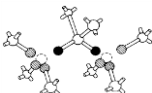
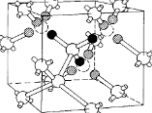
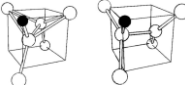
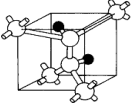
Рис.7 ИК-спектр пропускания монокристаллического кремния до и после протонной имплантации [83].

Экспериментальные результаты находятся в соответствии с расчётами (приведены в Табл. 2), но сильно зависят от ориентации исходного кристалла и степени реконструкции его поверхности. Отметим также, что все комплексы, находящиеся на поверхности, подвержены оксидации и со временем трансформируются в  $Si-H_x(O_y)$  [121]. Аналогичные колебательные моды в окрестности  $2000\text{ см}^{-1}$  и  $2080\text{ см}^{-1}$  [48], характерны для аморфного и поликристаллического кремния [122; 123], отличительной особенностью которых является значительное уширение соответствующих пиков ( $FHMW \sim 100\text{ см}^{-1}$ ).

В объёме монокристаллического кремния после облучения преобладают СТД вакансионного типа, поэтому большинство из наблюдаемых колебаний отождествляют именно с вакансиями и их комплексами. Некоторые из них представлены в Табл. 3, где также присутствуют возможные варианты комплексов, связанных с межузельными атомами. Основную часть характерных линий ИК поглощения, относящихся к  $Si-H$  колебаниям, к настоящему моменту удалось идентифицировать.

Все наблюдаемые в ИК-спектре линии, возникающие в результате облучения, условно можно разделить на несколько групп. К первой относится линия  $1990\text{ см}^{-1}$ , что образуется при низкотемпературной имплантации и исчезает при  $200\text{ К}$ , ко второй можно отнести линии в окрестности  $1835$  и  $2060\text{ см}^{-1}$ , исчезающие по достижению  $180^\circ\text{C}$ .

Табл. 3 Сводная таблица теоретических и экспериментальных значений колебательных мод водородных комплексов СТД в кремнии.

Конфигурация	Мода	Теоретический расчёт, см <sup>-1</sup>	Экспериментальное значение, см <sup>-1</sup>
'VH <sub>4</sub> ' [97]  'V <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ' [97]  'V <sub>3</sub> H <sub>12</sub> ' [97] 	'VH' ↔ 'A <sub>1</sub> '	2057 [111]; 2068 [124]	2030 <sup>RT</sup> [113]; 2038,5 <sup>He</sup> [125]
	'VH <sub>2</sub> ': ↔ 'A <sub>1</sub> ' ↔ 'B <sub>1</sub> '	2080 [111]; 2143 [124]; 2076 [111]; 2121 [124]	2143,5 <sup>N</sup> [119]; 2121,7 <sup>N</sup> [119]
	'VH <sub>3</sub> ': ↔ 'A <sub>1</sub> ' ↔ 'E'	2106 [111]; 2190 [124]; 2095 [111]; 2166 [124]	2185 <sup>N</sup> [126]; 2155 <sup>N</sup> [126]
	'VH <sub>4</sub> ': ↔ 'A <sub>1</sub> ' ↔ 'T <sub>2</sub> '	2109 [111]; 2257 [124]; 2094 [111]; 2223 [124]	2210 <sup>RT</sup> [113]; 2223 <sup>He</sup> [118; 127]
	'V <sub>2</sub> H': ↔		2068 <sup>He</sup> [125]
	'V <sub>3</sub> H': ↔		2072-2073 <sup>He</sup> [125]
	'V <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ': ↔		2166 <sup>N</sup> [124; 126] 2191 <sup>N</sup> [124] 159]
'IH' [128] <100> <110> 	'IH <sub>&lt;100&gt;</sub> ': ↔ A'	2167 [128]	
	'IH <sub>&lt;110&gt;</sub> ': ↔ A'	2191 [128]	
'IH <sub>2</sub> ' [97] 	'IH <sub>2</sub> ': ↔ A ↔ B	1932 [111]; 2143 [128] 1969 [111]; 2145 [128]	1986 <sup>N</sup> [128] 1989 <sup>N</sup> [128]
	*- спектроскопия КР; <i>Верхние индексы</i> : измерения при комнатной температуре (RT), температурах жидкого гелия (He) и азота (N);		

ВСК ответственные за первые две группы обсуждались выше. К третьей группе отнесём моновакансионные комплексы, исчезающие при достижении 200-220°C. Это, прежде всего, линия 2121 см<sup>-1</sup>, доминирующая при комнатной температуре непосредственно после имплантации, и менее интенсивные линии 2038, 2145, 2155 и 2185 см<sup>-1</sup>. Анализ

экспериментальных результатов указывает на то, что линия  $2038\text{ см}^{-1}$  относится к атому водорода на моновакансии ' $VH$ ' [125; 129], а пары линий  $2121$ ,  $2145$  и  $2155$ ,  $2185\text{ см}^{-1}$  к колебаниям разной симметрии одного и того же центра. Лучшим кандидатом на роль центра, ответственного за линии  $2121$  и  $2145\text{ см}^{-1}$  является ВСК – вакансия с двумя атомами водорода ' $VH_2$ ' [129], для линий  $2155$  и  $2185\text{ см}^{-1}$  ВСК – вакансия с тремя атомами водорода ' $VH_3$ ' [126].

К следующей группе относятся линии  $2068$  и  $2072\text{ см}^{-1}$ , характерные для ВСК: дивакансия – атом водорода ' $V_2H$ ' и тривакансия – атом водорода ' $V_3H$ ' [129]. Данные комплексы отсутствуют при комнатной температуре непосредственно после облучения. Их образование происходит только при температурах свыше  $100^\circ\text{C}$  с ростом подвижности вакансий. Рост интенсивности продолжается вплоть до  $300^\circ\text{C}$ , затем ВСК начинают трансформироваться в более стабильные мультивакансионные комплексы и при достижении  $400^\circ\text{C}$  полностью исчезают.

К группе наиболее стабильных относятся линии  $2166$ ,  $2191$  и  $2223\text{ см}^{-1}$ . Линия  $2223\text{ см}^{-1}$ , чаще всего, приписывается комплексу: вакансия с насыщенными  $H$  разорванными связями ' $VH_4$ ' [129]. Данная линия присутствует в спектре непосредственно после имплантации, затем по мере трансформации комплексов ' $VH$ '-' $VH_3$ ' её интенсивность значительно возрастает, а полный отжиг/исчезновение происходит только по достижению  $600^\circ\text{C}$ . Линии  $2166$  и  $2191\text{ см}^{-1}$  относят к различным колебательным модам одного центра [126], наиболее подходящий кандидат для этого комплекс дивакансии с насыщенными  $H$  разорванными связями ' $V_2H_6$ '. Появление данных пиков сопряжено с началом трансформации менее стабильных вакансионных комплексов ( $200^\circ\text{C}$ ), далее по аналогии с комплексом ' $VH_4$ ' следует значительный рост интенсивности вплоть до  $450^\circ\text{C}$  и отжиг/исчезновение при  $650^\circ\text{C}$ .

И, наконец, в отдельную группу можно выделить линию  $1980\text{ см}^{-1}$  [83], наблюдаемую при комнатной температуре, и имеющую тенденцию к расщеплению при низких температурах ( $10\text{ K}$ ) на линии в  $1986\text{ см}^{-1}$  и  $1989\text{ см}^{-1}$  [83; 128]. Данная особенность приписывается [128] комплексу междоузлия с насыщенными водородом связями ' $IH_2$ '. Данный комплекс исчезает после отжига при достижении температуры в  $220^\circ\text{C}$ .

Помимо указанных выше существует множество ИК- линий, которые остаются не идентифицированы и могут быть приписаны как к ВСК содержащих различные примеси, так

и к чисто примесным комплексам. Имеются также работы, предсказывающие возможность наличия в Т-положении квазимолекул силана ( $SiH_4$ ) и дисилана ( $Si_2H_6$ ) с ИК-линиями  $2200\text{ см}^{-1}$  и  $2150\text{ см}^{-1}$  соответственно [111]. Однако систематических и комплексных исследований, подтверждающих существование, данных комплексов в *c*-Si, насколько нам неизвестно, проведено не было.

#### 2.4.4 Атомарный водород в легированном кремнии

При наличии легирования в кристалле кремния для атомарного водорода оказывается предпочтительным образовывать комплексы с примесью. Конфигурация при этом остаётся подобной случаю собственного полупроводника, но с незначительными отличиями, то есть  $H^+$  и  $H^0$  находятся в несколько смещённом ВС-положении; а  $H^-$  переходит из положения  $T_d$  в АВ.

В спектрах ИК поглощения для *c*-Si легированного/имплантированного бором преобладает линия в окрестности  $1870\text{ см}^{-1}$  (Рис.8). Теоретические расчёты [130; 131; 132; 133] дают для  $BH$ -пар значение колебательной моды в диапазоне  $1830\text{--}1880\text{ см}^{-1}$ , что согласуется с экспериментом  $1870\text{--}1900\text{ см}^{-1}$  [63; 85; 134; 135; 136], для моды качания совпадение также удовлетворительное. Для других примесей акцепторного типа (*As* и *Sb*) ограничимся данными представленными в Табл. 4.

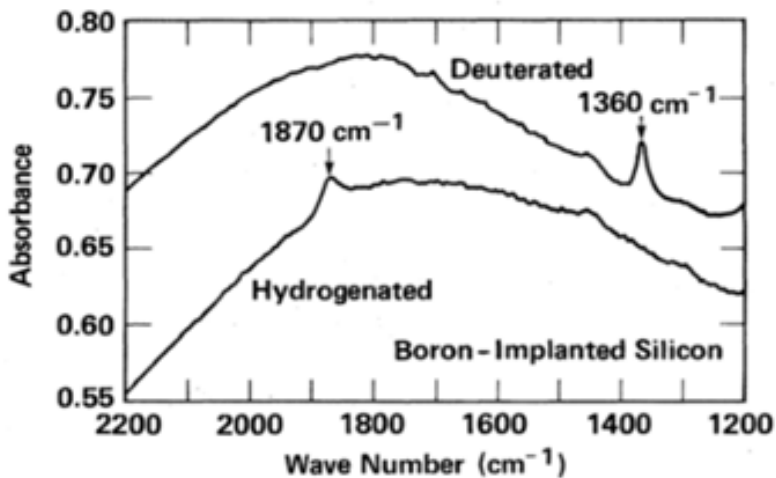


Рис.8 Спектр ИК поглощения [63] после экспозиции имплантированного  $B^+$   $Cz$ -Si в водородной (нижняя кривая) и дейтериевой (верхняя кривая) плазме. Сдвиг линии поглощения с  $1870$  для  $Si-H-B$  до  $1360\text{ см}^{-1}$  для  $Si-D-B$  ( $\frac{V_H}{V_D} \sim 1,4$ ).

Картина для  $H^-$  не такая однозначная, как в случае  $H^+$ . Так для наиболее изученного случая легирования фосфором  $H$ , выделяют линии ИК-поглощения в окрестности  $1555$  [137] и  $2340\text{ см}^{-1}$  [78; 138], в то время как теоретические расчёты в зависимости от применяемой

техники дают значения в диапазоне от 1450 до 2150  $\text{см}^{-1}$ . Чаще можно встретить ссылку на работу [137], где исследуется предварительно имплантированный  $P^+$  и обработанный в  $H/D$ -плазме  $Cz-Si$ . Такой подход является общепринятым и позволяет, как предполагается, наблюдать высокую интенсивность ИК-поглощения от  $PH$ -пар, при этом существует большая вероятность образования «побочных» ВСК. Альтернативный подход [78; 138] позволяет избежать образования нежелательных ВСК, поскольку в качестве объекта использовали высоколегированный фосфором  $epi-Si$ , а гидрогенизация проводилась через буферный  $Pd$ -слой при комнатной температуре. В результате чего в спектре КР проявляется линия 2340  $\text{см}^{-1}$ . В пользу линии 2340  $\text{см}^{-1}$ , как кандидата на  $p-Si-H$  колебания, говорит то, что экспериментальные результаты для других доноров ( $Al$ ,  $Ga$ ) дают линии в окрестности 2200  $\text{см}^{-1}$ .

Табл. 4 Сводная таблица теоретических и экспериментальных значений колебательных мод различных водородных комплексов с легирующей примесью в кремнии.

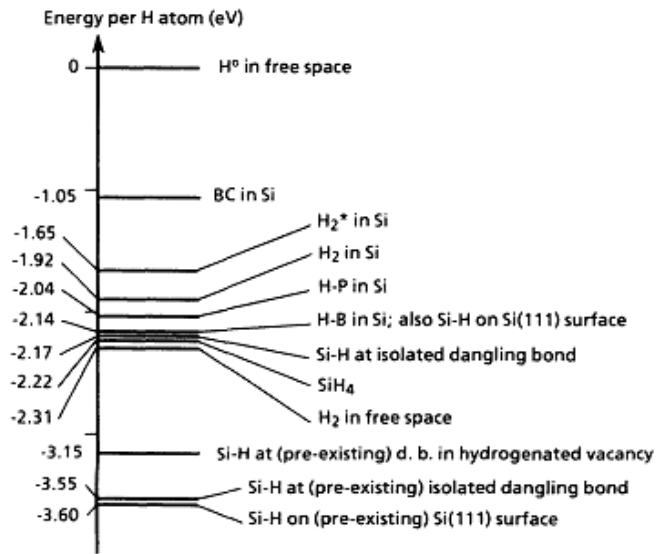
Конфигурация	Мода	Теоретический расчёт, $\text{см}^{-1}$	Экспериментальное значение, $\text{см}^{-1}$
$Si:B-H$ [139] 	$Si \leftrightarrow H \leftrightarrow B$	1880 [131]; 1820-1830 [130; 132; 133];	1870-1875 <sup>RT</sup> [63; 85]; 1880 <sup>RT*</sup> [135];
$Si:As-H$	$Si \leftrightarrow H \leftrightarrow As$	1260 [140];	1561/1661 <sup>He</sup> [137];
$Si:SB-H$	$Si \leftrightarrow H \leftrightarrow SB$		1562/1671 <sup>He</sup> [137];
$Si:P-H$ 	$Si \leftrightarrow H \leftrightarrow P$	1450-1460 [141; 142]; 1534 [143]; 1856/1571 [93];	1555/1647 <sup>He</sup> [137];
		2140-2149 [59; 144; 145];	2340 [78; 138];
$Si:Al-H$	$Si \leftrightarrow H \leftrightarrow Al$	2220 [131]; 1830 [133]; 146);	2201 <sup>He</sup> [134];
$Si:Ga-H$	$Si \leftrightarrow H \leftrightarrow Ga$	1880 [133];	2171 <sup>He</sup> [134];
$Si:In-H$	$Si \leftrightarrow H \leftrightarrow In$	1720 [133];	
*- спектроскопия КР; <i>Верхние индексы</i> : измерения при комнатной температуре ( $RT$ ) и температуре жидкого гелия ( $He$ );			

## 2.5 Энергия связи водорода в ВСК

### 2.5.1 Точечные дефекты

Расчёты, проведённые различными неэмпирическими методами (*first-principal calculation*) [132; 147], дают представление об относительной стабильности различных ВСК в кристаллической решётке кремния. Абсолютные значения энергии образования того или иного дефекта, найденные различными методами, имеют незначительные расхождение, при этом качественная картина, в целом, остаётся неизменной.

Рис.9 Теоретические значения энергии формирования различных ВСК [147]. За нулевой уровень принята энергия свободного атома водорода в вакууме. Для *Si-H* приведены значения, как для изолированного дефекта, так и с учётом модификации поверхности при удалении атома из кристалл (*pre-existing*).



На Рис.9 приведены результаты расчётов [147], демонстрирующие понижение энергии ВСК по отношению к уровню нейтрального атома водорода в вакууме (уровень вакуума) при образовании стабильной конфигурации. Все расчёты проведены для нейтрального атома водорода и хорошо согласуются с ранее представленными экспериментальными данными ИК спектроскопии. Менее устойчивым, как и ожидалось, является  $H^0$  в ВС-положении, существование которого подтверждено только косвенными наблюдениями при низких температурах. Более стабильной является конфигурации квазимолекулы  $H_2^*$ , которая распадается при температуре 180-200°C, и которая, в свою очередь, уступает  $H_2$  в T<sub>d</sub>-положении. Ещё ниже по энергетической оси лежат ВСК содержащие атомы легирующей примеси. Наиболее стабильными являются комплексы, образованные при насыщении неспаренных Si-связей на вакансиях, а также разорванных связей в объёме и на поверхности.

Представленные теоретические значения, дают несколько завышенные величины энергии связи водорода на ВСК, что связано с пренебрежением кулоновским

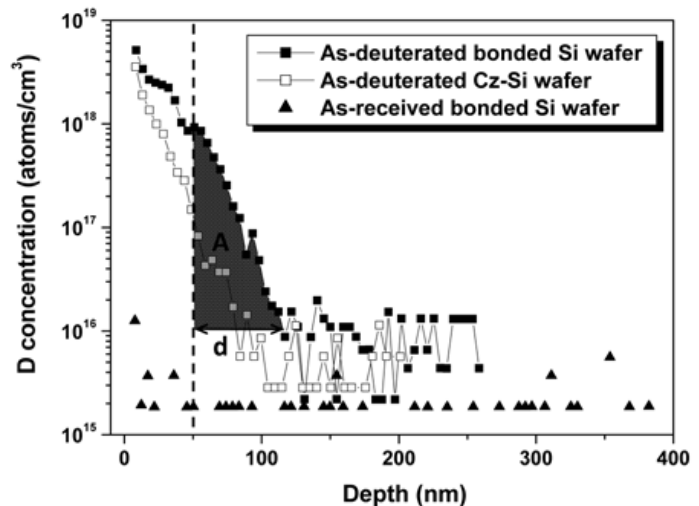
взаимодействием. Зависимость энергии связи от зарядового состояния и положения уровня Ферми приводилась ранее для межузельного  $H$  (Рис.6).

### 2.5.2. Водород вблизи протяжённых дефектов

Обработка водородом (водородная пассивация) на протяжении нескольких десятилетий используется в технологическом процессе производства солнечных элементов, в первую очередь, для устранения паразитных эффектов, связанных с дислокациями и границами раздела зёрен (ГРЗ). Несмотря на это, механизм взаимодействия  $H$  с дислокациями и ГРЗ плохо изучен, а экспериментальная база на удивление скудна. Ниже приведены основные результаты из работ, посвящённых данной проблеме.

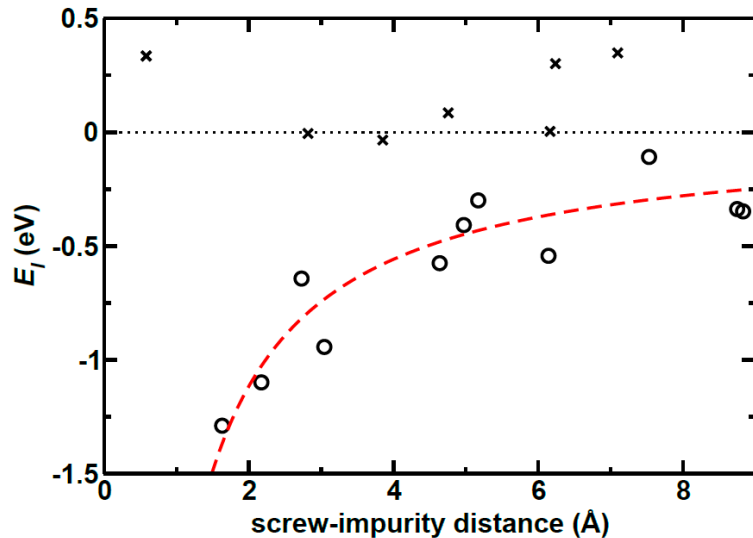
Ещё в самых ранних экспериментах по экзо-диффузии, отмечалось, что в случае *poly-Si* [50] и пластически деформированного *c-Si* [62; 148], количество выявляемого водорода, после обработки  $H/D$ -плазмой, значительно превосходит его содержание в *c-Si*. Данный результат был подкреплён ВИМС анализом профиля  $D$  [52], где при дейтеризации *poly-Si* наблюдались как увеличение концентрации, так и диффузии атомарного дейтерия по сравнению с *c-Si*. Позднее [149] на примере гибридных сращенных кремниевых пластин, всё тем же ВИМС было продемонстрировано, что концентрация дейтерия значительно возрастает в окрестности интерфейса ГРЗ (Рис.10), а соответствующий коэффициент сегрегации был определён как  $K=24\pm 3$ .

Рис.10 ВИМС профиль дейтерия введённого в кристалл  $Si$  из  $D$ -плазмы [52; 149]. Сплошными квадратами изображена кривая для СП с глубиной залегания интерфейса  $\sim 60$  нм, полыми квадратами кривая для пластины без интерфейса и треугольниками для исходной пластины. Чувствительность установки по  $D$  на уровне  $10^{16}$  атом/см<sup>3</sup>.



В экспериментах по экстракции дейтерия ( $D$ -плазма) из кристалла, в пластически деформированном  $c$ - $Si$  [62; 148], было выявлено несколько характерных пиков при  $T > 550^\circ\text{C}$ , которые соответствуют сильносвязанному водороду с энергиями связи в диапазоне 2,6-3,8 эВ. Наблюдаемый спектр энергий авторы приписывали возможному многообразию водородных конфигураций на реконструированных частичных дислокациях, а также молекулярному  $H_2$  ( $D_2$ ) в ядрах частичных дислокаций.

Рис.11 Энергия связи между  $H^0$  и  $H_2$  и нерасщеплённой винтовой дислокацией как функция расстояния между ними. Пунктирная линия соответствует гиперболической аппроксимации данных для  $H_{ВС}^0$ . В качестве нулевого уровня энергии выбрано значение  $H_2$  в  $T_d$ -положении в бездислокационном  $c$ - $Si$  [150].



Теоретические расчёты [5; 150] подтверждают многообразие устойчивых конфигураций в случае атомарного водорода для большинства дислокационных ядер. Типичным при этом являются  $BC$ -положение в окрестности ядра или положения на оборванных  $Si$  связях, вызванных локальной перестройкой ядра. Для молекулярного водорода устойчивые положения также подтверждаются, однако конфигурации, соответствующие им, не являются оптимальными и не отвечают условию минимальной энергии системы. Более того  $H_2$  склонен к спонтанной [151; 152] диссоциации и образованию конфигураций подобных  $H^*_2$ . Оценка [5] указывает, что удельная аккумулятивная способность ядер (количество атомов Н приходящиеся на длину, соответствующую величине вектора Бюргера), вне зависимости от их конфигурации, имеет оптимум (5-6 атомов), отвечающий минимальной энергии системы.

Кроме рассмотренного выше сильносвязанного водорода, наблюдается и относительно слабосвязанный ассоциированный с дислокациями водород. Так в эксперименте по изучению изменения профиля распределения дейтерия (ЖХТ) в



окрестности ГРЗ после быстрого термического отжига (RTA-*Rapid Thermal Annealing*) при 800°C энергия связи определена как 1,6 эВ [149]. Относительно малые энергии связи и широкий профиль распределения (Рис.10) дейтерия указывает на сосредоточение основной части  $H$  в окрестности ГРЗ, а не на разорванных связях интерфейса.

Расчёт (Рис.11) для нейтрального атома водорода ( $H^0$ ) в окрестности ядра нерасщеплённой винтовой дислокации [150] показал, что по мере приближения к ядру, энергия связи  $H^0_{BC}$  растёт. Найденные расчётные значения, в свою очередь, могут быть аппроксимированы простым выражением  $\sim 2,2/d$  эВ·Å ( $d$  – расстояние от ядра дислокации до  $H^0_{BC}$ ). Подобный расчёт для  $H_2$  в  $T_d$ -положении не выявил какой-либо заметной зависимости от параметра  $d$ .

## 2.6 Диффузия водорода в Si

### 2.6.1 Диффузия изолированного атома водорода

Диффузия  $H$  в кристалле представляет собой достаточно сложный процесс, где необходимо учитывать большое количество факторов. Наиболее простым для рассмотрения является случай высоких температур ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ), при которых водород диффундирует в атомарном виде или в виде протонов, практически не взаимодействуя с кристаллической решёткой, а все ВСК полностью диссоциированы.

Первые эксперименты по изучению высокотемпературной диффузии  $H$  в  $c$ -Si относятся к середине 50-х годов прошлого века [65]. В результате измерения потока водорода через тонкую стенку  $c$ -Si ячейки при температурах близких к температуре плавления (1092-1200°C) были получены значения диффузионных констант, которые принято считать каноническими.

Ниже приведены выражения для коэффициента диффузии и растворимости  $H$ :

$$D_i = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right),$$

$$D_0 = 9,4 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{см}^2}{\text{с}}\right), E_m = 0,48 \text{ эВ};$$

$$S_H = 2,4 \times 10^{21} \cdot \exp\left(-\frac{1,88 \text{ эВ}}{kT}\right).$$

где  $D_0$  – пре-фактор,  $E_m$  энергия активации диффузионного процесса, в данном случае, энергий миграции  $H$  в  $c$ -Si. Теоретические расчёты для высокотемпературной диффузии протонов в кремнии [153] находятся в хорошем соответствии с приведёнными экспериментальными значениями.

На Рис.12 приведены данные значений коэффициентов диффузии, определённые для различных модификаций кремния и с использованием различных экспериментальных техник. Видно, что линейная экстраполяция высокотемпературных значений коэффициента диффузии для комнатной температуры даёт значения  $\sim 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Однако экспериментальные результаты для  $T < 1000^\circ\text{C}$  [62; 66; 84; 148; 154] соответствуют значениям коэффициента диффузии заметно меньшим по сравнению с ожидаемой величиной.

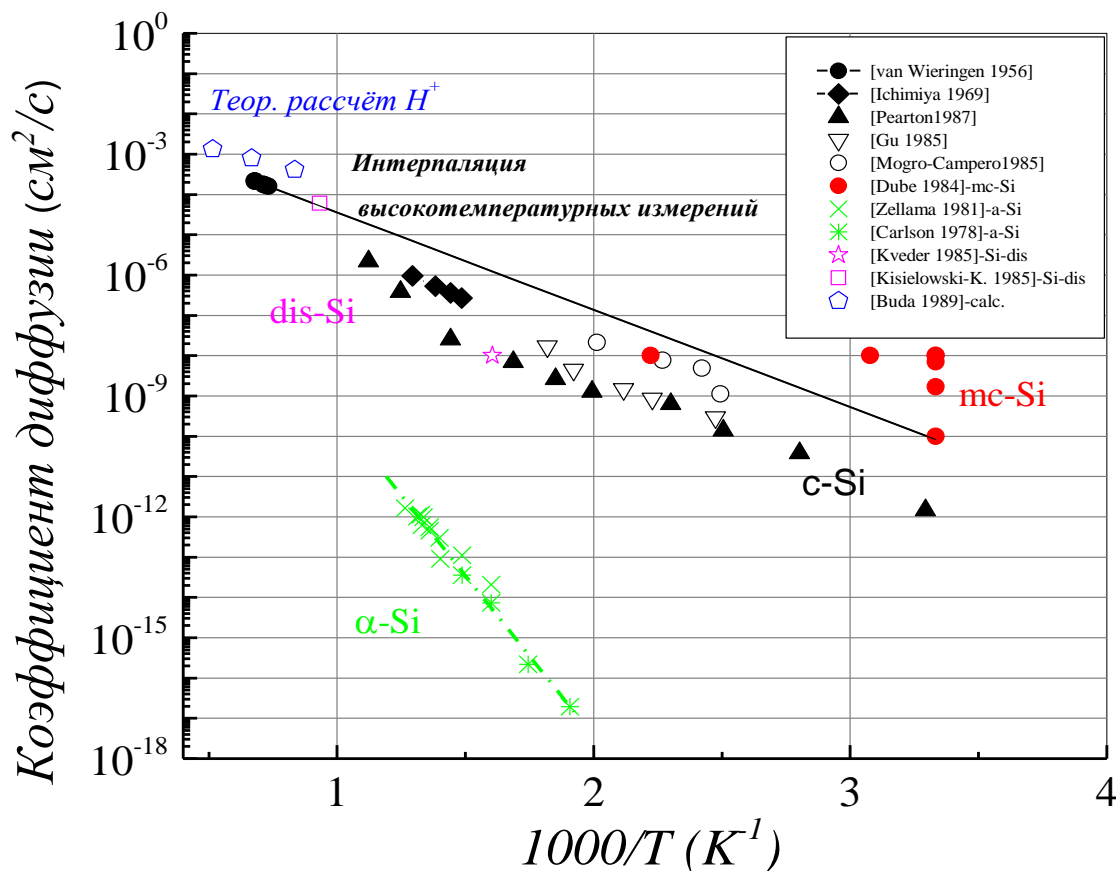


Рис.12 Коэффициенты диффузии  $H$  в  $Si$ , полученные различными авторами с использованием различных измерительных техник и исследуемых объектов.

Наиболее ярко это проявляется для  $\alpha$ -Si [50; 155], где разница доходит до 10 порядков. Наблюдаемое уменьшение эффективности диффузии (также как и рост растворимости ( $S_H$ )) связано, главным образом, с наличием примеси и структурных дефектов кристаллической решётки. Исключением здесь выглядит *poly-Si* [53] для которого величина коэффициента диффузии при комнатной температуре сравнима или даже выше ожидаемой из высокотемпературных измерений. Последнее может быть объяснено повышенной диффузией водорода по/вдоль ГРЗ.

### 2.6.2 Диффузия различных зарядовых форм водорода

В п. 2.6.1 вопрос о зарядовом состоянии  $H$  никоим образом не поднимался. Однако то в какой форме  $H$  находится в процессе диффузии, самым существенным образом влияет на её параметры. Определяющими здесь являются тип проводимости  $Si$  и внешние условия.

Для *p-Si*, доминирующей является диффузия водорода в виде протона  $H^+$ , что подтверждается теоретическими расчётами и экспериментами, прежде всего, при исследовании дрейфа атомов  $H$  при отжиге в присутствии внешнего электрического поля (*RBA-Reverse Bias Annealing*) [69]. Согласно моделированию [153], движение  $H^+$  от одного ВС к ВС-положению происходит в результате перескоков через положения М и Нех (см. Рис.5). Нех – гексагональное межузельное положение локализовано между двумя ближайшими положениями  $T_d$ , а М – средняя точка между положениями Нех и ближайшим ВС. Возможна, но гораздо менее эффективна, диффузия водорода в виде нейтрального атома  $H^0$ , которая даёт заметный вклад только при  $T > 500^\circ\text{C}$ , при комнатной же температуре практически не заметна  $H^+/H^0 \sim 10^3$  [156].

В отсутствие внешнего электрического поля для кристалла *n*-типа практически равнозначными являются диффузия в форме нейтрального атома  $H^0$  и отрицательно заряженного иона  $H^-$ . Наличие заряда у  $H^-$  позволяет стимулировать его диффузии посредством приложения внешнего поля [157], более того, именно этот факт помог впервые обнаружить перемещение водорода в форме  $H^-$ , что позже было подтверждено в экспериментах по изучению кинетики релаксации ёмкости в результате инъекции основных и неосновных носителей [158].

Диффузия водорода в молекулярном виде также имеет место, но из-за крайне малой подвижности и склонности к диссоциации на вакансиях, межузельных атомах [159] и других дефектах кристаллической структуры, в большинстве случаев ей можно пренебречь.

Заметной диффузия  $H_2$  становится только при  $T > 500^\circ\text{C}$ . Переходы от  $T_d$  к  $T_d$ -положению осуществляется через  $N_{ex}$ -положение, преодолевая барьер около 2,7 эВ [160].

### 2.6.3 Влияние примеси на диффузию водорода в кремнии.

Как уже отмечалось, дефекты, независимо от их природы, имеют определяющее значение для эффективности процесса диффузии. Наблюдаемый эффект связан с ограничением диффузии за счёт захвата водорода на дефектах [161; 162]. Принимая это во внимание, уравнение, описывающее диффузию (уравнение Фика) трансформируется в следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \{H\}}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \{H\}}{\partial x^2} - \frac{\partial \{XH\}}{\partial t} - q\mu_H \frac{\partial}{\partial x}(F[H]) \\ \frac{\partial \{XH\}}{\partial t} = \sigma(N_x - \{XH\})\{H\} - \nu \{XH\} \\ \nu = \nu_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_D}{kT}\right] \end{array} \right. \quad (1)$$

где  $\sigma$  – сечение захвата на центр,  $N_x$  – концентрация дефектов,  $\nu$  – частота диссоциации,  $D_i$  – диффузия в кристалле без дефектов,  $E_D$  – энергия активации процесса диссоциации. Первый член первого уравнения здесь отвечает за диффузию за счёт градиента концентрации  $H$ , второй отражает захват водорода на примесь, третий – миграцию, вызванную дрейфом. Второе уравнение демонстрирует кинетику двух конкурирующих процессов захвата водорода на примесь и его термическую диссоциацию. Третье и четвёртое уравнения – выражения для сечения захвата водорода на  $X$ -центр и частоты диссоциации  $XH$ -пар соответственно.

Данная система сильно упрощается в случае, когда диссоциация преобладает над захватом ( $\nu \gg \sigma N_x \{H\}$ ) и выполняется условие  $\sigma \{XH\} / \nu \gg 1$ . Для выполнения обоих условий необходима относительно низкая температура и высокая степень легирования (например,  $XH > 10^{15} \text{ см}^{-3}$  при  $T < 400 \text{ K}$ ). В результате систему можно свести к уравнению аналогичному уравнению Фика,

$$D_{eff} \approx \frac{\nu}{4\pi R N_A} = \frac{\nu_0 \cdot \exp(-E_D/kT)}{4\pi R N_A}$$

вместо параметра  $D_i$  здесь параметр  $D_{eff}$  – эффективный коэффициент диффузии; а роль  $E_m$  выполнять  $E_D$  – энергия активации диссоциации.

Из данного выражения видно, что при определённых условиях эффективный коэффициент диффузии не зависит от  $D_i$  и определяется исключительно параметрами дефекта/легирующей примесью. В случае невыполнения вышеуказанных условий  $D_i$  входит в выражение для  $D_{eff}$  в качестве некоторого корректирующего параметра и чем выше температура/ниже концентрация X-центров, тем существенней его вклад.

Энергия активации диффузии в присутствии легирующей примеси увеличивается с  $E_m=0,48$  эВ, соответствующего миграции  $H$ , до 1,2-1,4 эВ, отвечающие энергии диссоциации комплекса водород – примесь (Табл.5).

Табл.5 Энергия диссоциации  $H$ -пар для различной легирующей примеси в  $c$ - $Si$  [163].

	$E_D$ , эВ
$B$	1,28±0.03
$Al$	1,44±0.02
$Ga$	1,40±0.03
$In$	1,28±0.05
$P$	1,2±0.05
$As$	1,12±0.05
$SB$	1,13

#### 2.6.4 Диффузия водовода в присутствии протяжённых дефектов

Ядро дислокаций является каналом повышенной проводимости не только носителей заряда в кремнии [164], но и каналом повышенной диффузии для водорода. Выше уже было отмечено, что в присутствии дислокации и ГРЗ  $H/D$  перемещается значительно быстрее, чем в идеальной кристаллической решётке. Прямое экспериментальное подтверждение эффекта «диффузии по трубе» («*pipe diffusion*») было представлено в *in-situ* ПЭМ эксперименте для  $Si$  преципитатов в алюминии [165], подобное поведение следует ожидать и для  $H$  на ядре дислокации в  $Si$ .

Теоретические расчёты для процесса диффузии комплекса водород-солитон реконструированного ядра  $90^\circ$  частичной дислокации дают значение энергии активации ~1,05 эВ [166]. Это значение заметно больше  $E_m=0,48$  эВ и тем более энергии миграции свободного солитона вдоль ядра 0,15 эВ, но меньше значений из Табл.5. С другой стороны,

оценка для ядра реконструированной  $90^\circ$ -частичной дислокации с одинарным периодом предсказывает энергию активации  $\sim 0,1$  эВ [5], что говорит о практически свободном движении  $H$  в ядре. Таким образом, все указывает на то, что в большинстве случаев водород будет с лёгкостью двигаться вдоль ядра дислокации пока не будет захвачен на какой-либо дефект.

### *2.6.5 Влияние водовода на диффузию примеси и миграцию дефектов в кремнии*

Водород может выступать в качестве катализатора диффузии для межузельного кислорода ( $O_i$ ) [37; 167], а также оказывать влияние на эффективность распространения дислокационных петель [168].

В первом случае, роль водорода проявляется в том, что он стабилизирует конфигурацию решётки в промежуточном положении при диффузии  $O_i$ , за счёт насыщения разорванных  $Si$  связей [169]. Энергия активации диффузии  $O_i$  снижается почти в два раза с 2,56 до 1,7 эВ, что приводит к увеличению её коэффициента.

Во втором случае, обработка в водородной плазме приводит к падению энергии активации движения дислокационных петель с 2,2 до 1,2 эВ, в сравнении с исходным кристаллом. Теоретическое обоснование уменьшения энергии активации движения дислокационной линии [166] было приведено для реконструированной  $90^\circ$  частичной дислокации и заключалось в том, что наличие водорода на неспаренной связи солитона, способствует зарождению перегибов, и, как следствие, увеличивает подвижность дислокации. Расчётные значения полностью согласуются с экспериментальным данным активации движения дислокации как в присутствии водорода, так и в его отсутствии.

## **2.7 Энергетические уровни в кремнии, связанные с водородом**

### *2.7.1 Собственные водородные ГУ в кремнии*

Водород в межузельном положении способен создать как донорный, так и акцепторный уровни в ЗЗ кремния. За донорный уровень ответственен  $H$  в ВС-положении, за акцепторный – водород в  $T_d$ -положении.

Согласно расчётам [99] значения энергии Ферми, при которых энергии изолированного водорода в устойчивых положения для  $H^+/H^0$  и  $H^0/H^-$  попарно равны (Рис.6) соответствуют 0,2 и 0,6 эВ. Таким образом, для донорного уровня (+/0) имеется отличное совпадение с определённым из DLTS энергетическим положением ГУ  $E3'$  [76; 170]

равным 0,16 эВ. Что касается акцепторного ГУ, прямого экспериментального подтверждения его существования к настоящему моменту нет. При этом измерения ёмкостных релаксаций [171] указывают на наличие акцепторного уровня расположенного в середине 33 кремния на 0,36 эВ ниже донорного (0,5-0,6 эВ). Кроме того, в экспериментах по изучению мюония обнаружено, что  $Mu_{BC}^+$  даёт  $E_c-0,2$  эВ, а  $Mu_T^-$   $E_c-0,56$  эВ [107], учитывая схожее поведения  $H$  и  $Mu$ , можно сделать соответствующие выводы.

Исходя из сказанного выше, водород должен иметь большую отрицательную эффективную энергию кулоновского взаимодействия, другими словами, являться примесью с отрицательной корреляционной энергией (*U-negative*). В такой системе при переходе из одного из двух возможных нейтральных состояний в устойчивое заряженное происходит значительное понижение энергии.

### 2.7.2 Влияние водорода на ГУ различной примеси и дефектов

И все же, наиболее ярким эффектом, проявляющимся при гидрогенизации кристалла, является нейтрализация электрической активности большинства ГУ [154]. Водороду приписывают пассивацию почти всех ГУ ассоциируемых с: переходными металлами (*Au, Ag, Cr, Fe, Mn, Pt, Pd, Zn*); комплексами, включающих в свой состав переходные металлы (*Cu, Ni*); ГУ двухзарядными центрами халькогенидов (*S, Se, Te*); кислородными термодонорами; ГУ STD и прочее. В случае ряда переходных металлов (*Au, Ag, Pt, Pd, Cu*) сообщается [172; 173] об образовании электрически активных ВСК и появлению характерных для них ГУ в 33 кремния.

Для ГУ протяжённых дефектов в пластически деформированном кремнии [55; 174; 175] и для рекомбинационных центров на ГРЗ в поликристаллическом кремнии, также имеет место водородная пассивация (Рис.13).

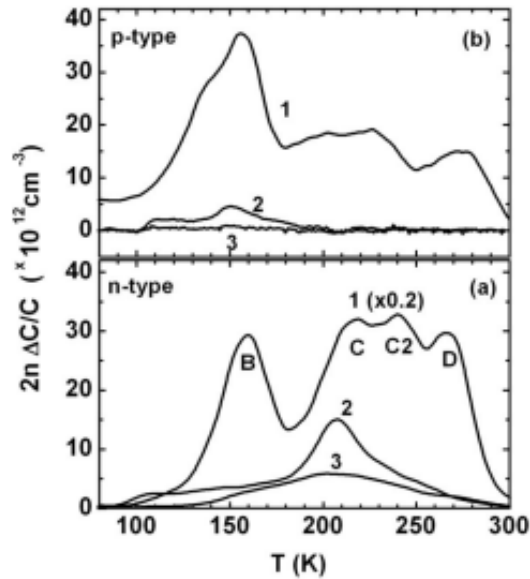


Рис.13 Спектры DLTS демонстрирующие изменение концентрации дислокационных ГУ в а) *n*- и б) *p*-Si пластически деформированном кремнии (1) после Al геттерирования (2) и последующей водородной пассивации (3) [174]

В заключении отметим, что в ряде работ [73; 176] на примере STD и дислокационных ГУ было продемонстрировано, что процесс пассивации носит ярко выраженный термоактивационный характер. Для STD активация начинается при отжигах свыше 150°C, для дислокационных ГУ пассивация наблюдается при 300°C. Это практически не имеет никакого значения в случае гидрогенизации в *H*-плазме, поскольку данный процесс сопровождается достаточным для активации пассивации разогревом. Однако весьма существенно для ЖХТ гидрогенизации, которая проводится при комнатной температуре.

### **Выводы к главе 2**

Анализ доступных на сегодняшний день литературных данных даёт основание говорить об огромном объёме экспериментальных результатов и теоретических расчётов, описывающих взаимодействию водорода с точечными дефектами в кремнии. Достоверно установлены конфигурации большинства ВСК, влияние примеси на диффузию водорода и прочее. Но главное, хорошо прослеживается методологическая база, позволяющая получать достоверные результаты, которая признана и используется различными научными группами по всему миру.

Совсем по-другому обстоят дела с изучением взаимодействия водорода с протяжёнными дефектами в кремнии, в частности с дислокациями. При том, что интерес к этому процессу ничуть не меньше, а практическая ценность даже выше, чем в случае точечных дефектов. Эксперименты по исследованию взаимодействию дислокациями можно



даже назвать «робкими», тоже касается и методологической базы. Экспериментальных результатов крайне мало, а в случае начальной стадии взаимодействия с дислокациями при относительно низких температурах, они попросту отсутствуют, что оставляет большое количество вопросов и недосказанности. Основной причиной сложившейся ситуации является сложная конфигурация и состав большинства исследуемых дислокационных структур. Поэтому выбор сращенных кремниевых пластин – структур с хорошо определённым дислокационным составом и с заданной локализацией дислокационной сетки, выглядит весьма перспективным с точки зрения экспериментального потенциала при исследовании взаимодействия водорода с дислокациями, а также отработки новых подходов и методик.

### 3. Образцы и методы

#### 3.1 Сращенные пластины кремния

Образцы с интерфейсом сращенных пластин (СП) были изготовлены и предоставлены компанией Soitec, Гренобль, Франция. В качестве исходных пластин для сращенных образцов использовался кремний, выращенный методом Чохральского с ориентацией поверхности (100) и концентрацией легирующей примеси бора  $1,2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и фосфора  $3 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$  для *p*- и *n*-типа проводимости соответственно.

Табл.6 Описание и некоторые параметры исследуемых образцов

	Период винтовых дислокаций, нм	Угол разворота ( <i>twist</i> ), °	Период 60°-дислокаций, нм	Угол наклона ( <i>tilt</i> ), °
/Ошибка	±5%	±0,05	±10%	±0,1
N1	14,5	1,5	40	0,55
N2	21,6	1,0		
N4	8,1	2,7		
N6	5,53	4,0		
N8	5,22	4,2		
N10	4,65	4,7		
N12	3,9	5,65	27	0,85
P14	9,12	2,4		
P16	7,61	2,9		
P18	5,39	4,1		
P20	4,87	4,5		
P22	5,17	4,25°		

Глубина залегания СП интерфейса задавалось посредством прецизионной технологии SmartCut®, для чего одна из пластин подвергалась имплантации большими дозами ионов водорода. Перед сращиванием полированные пластины *Si* подвергались термическому окислению, после чего разориентировались относительно друг друга на небольшой угол относительно оси (100) и приводились в соприкосновение при комнатной

температуре. В результате пластины взаимодействовали друг с другом за счёт ван-дер-Вальсовых сил, что позволяло отделить основную часть пластины, подвергшейся имплантации по плоскости нарушенного слоя, и как результат получить ультратонкий верхний слой. Далее для растворения захороненного оксидного слоя образцы отжигались в течение 2 часов в  $Ar_2$  атмосфере при температуре  $1100^{\circ}$ - $1200^{\circ}C$ . После отжига проводилась финальная химико-механическая полировка пластин [177].

В нашем распоряжении находился набор из 7-ми образцов  $n$ -типа и 5-ти образцов  $p$ -типа. Глубина залегания интерфейса СП составляла 160-190 нм, общая толщина пластин равнялась  $780 \pm 10$  мкм. Угол разориентации относительно оси (100) ( $\alpha_{tw}$ ) варьировался от  $1^{\circ}$  до  $5,5^{\circ}$ . Наряду с поворотной, в образцах также присутствовала наклонная составляющая разориентации ( $\alpha_{tilt}$ ). Наклонная разориентация – это отклонение пластин от плоскопараллельности относительно оси лежащей в плоскости интерфейса. Если поворотная составляющая водилась намеренно и контролировалась с большой точностью [178], то малый угол наклонной разориентации – результат несовершенства, вызванного резкой и полировки исходных кремниевых пластин. Углы поворота и наклона определялись из периода контраста изображений сетки винтовых и краевых дислокаций, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), согласно формуле Франка для ГЦК (Табл.6):

$$d_{tw/tilt} = \frac{a}{\sqrt{2} \cdot \sin\left(\frac{\alpha_{tw/tilt}}{2}\right)}$$

### 3.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является незаменимым методом для исследования твёрдых тел, как в фундаментальных, так и прикладных областях науки. В соответствии с названием, метод предполагает изучение структуры тонких образцов (фольг) путём пропускания через них высокоэнергетического пучка электронов. Значение ускоряющего напряжения пучка, помимо того, что определяет максимальную толщину исследуемой фольги, задаёт такой параметр как длина волны де Бройля. Значение длины волны де Бройля здесь на несколько порядков меньше длины волны видимого света в случае оптического микроскопа, как результат максимсимальное разрешение ПЭМ определяются исключительно совершенством электро-магнитной оптики.

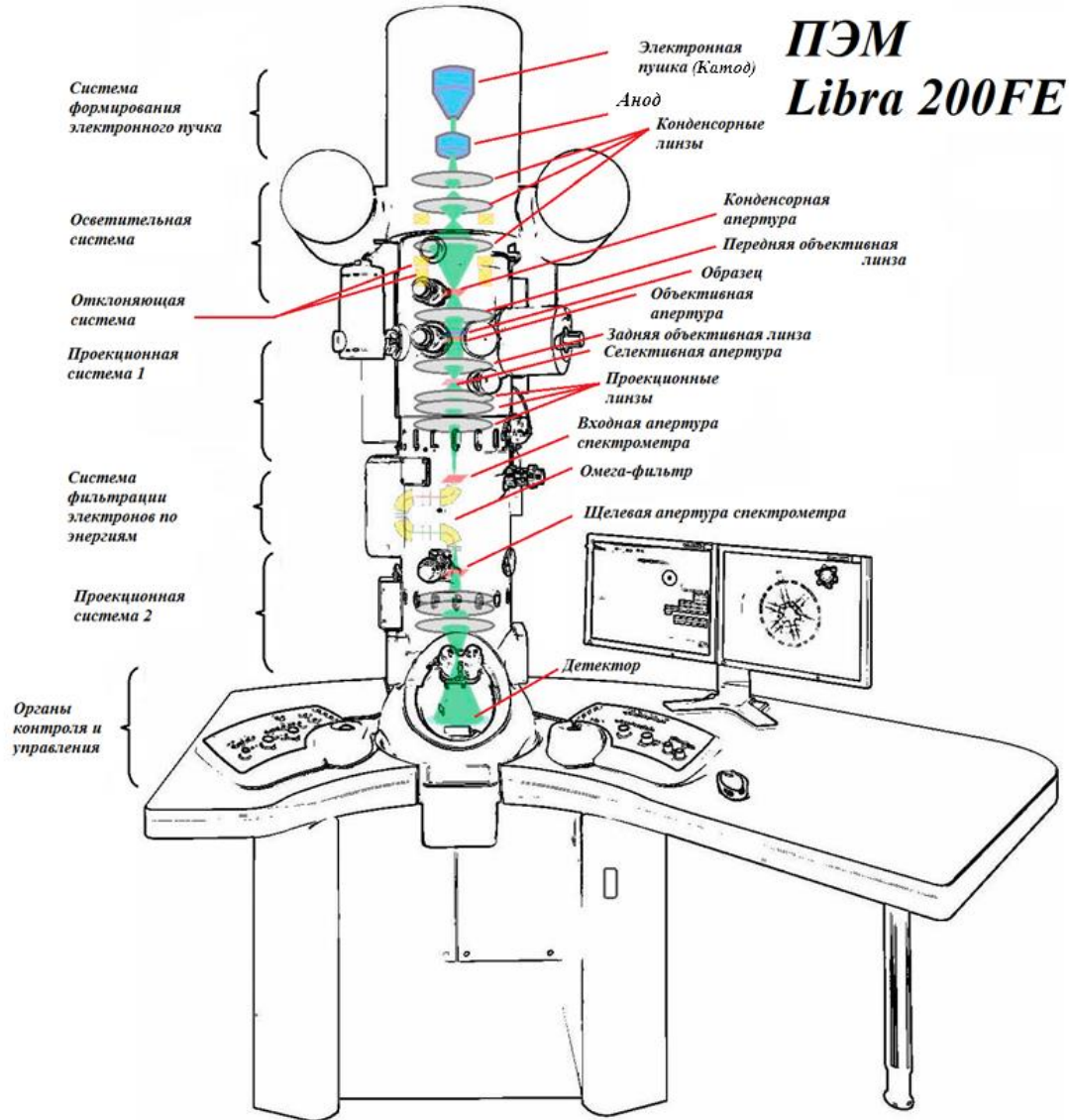


Рис.14 Устройство и схема хода электронного пучка в колонне ПЭМ Libra200FE в ПЭМ режиме.

Современные ПЭМ микроскопы позволяют добиться субангстремного разрешения и визуализировать колонки атомов в кристаллической решётке (начиная от  $H$ ) или отдельных атомов на моноатомных плёнках. Помимо прямого наблюдения структуры твёрдого тела, существует огромное количество аналитических применений ПЭМ, позволяющих классифицировать дефекты и их ориентацию в кристалле, определять элементный состав на атомарном уровне, строить карты распределения этих элементов, определять ориентацию кристаллов, строить 3D томограммы и многое-многое другое. Принципиальная схема ПЭМ микроскопа изображена на Рис.14. на примере используемого в данной работе микроскопа Libra 200FE, где указаны его основные системы и элементы электронной оптики.

### 3.2.1 Образцы для ПЭМ

Исследования ПЭМ проводились для планарной и поперечной ориентации образцов (Рис.15). В первом случае образцы представляли собой шайбы диаметром 3 мм и высотой 120-180 мкм (Рис.15а). Шайбы изготавливались на ультразвуковой пиле Gatan Model 601, шлифовка для получения требуемой высоты осуществлялась с тыльной стороны на установке Buehler Minimet 1000. Дальнейшее формирование фольги происходило в центре шайбы с использованием техники ЖХТ в растворе кислот  $HF(49,25\%):HNO_3(70\%)[1:7]$ . Травление происходило с тыльной стороны *c-Si* СП-пластины до образования оптически прозрачной области, фронтальная часть образца при этом была защищена пицеином. Финальная полировка производилась ионным травлением оптически прозрачного участка ионами  $Ar$  в установке Gatan PIPS Model 691.

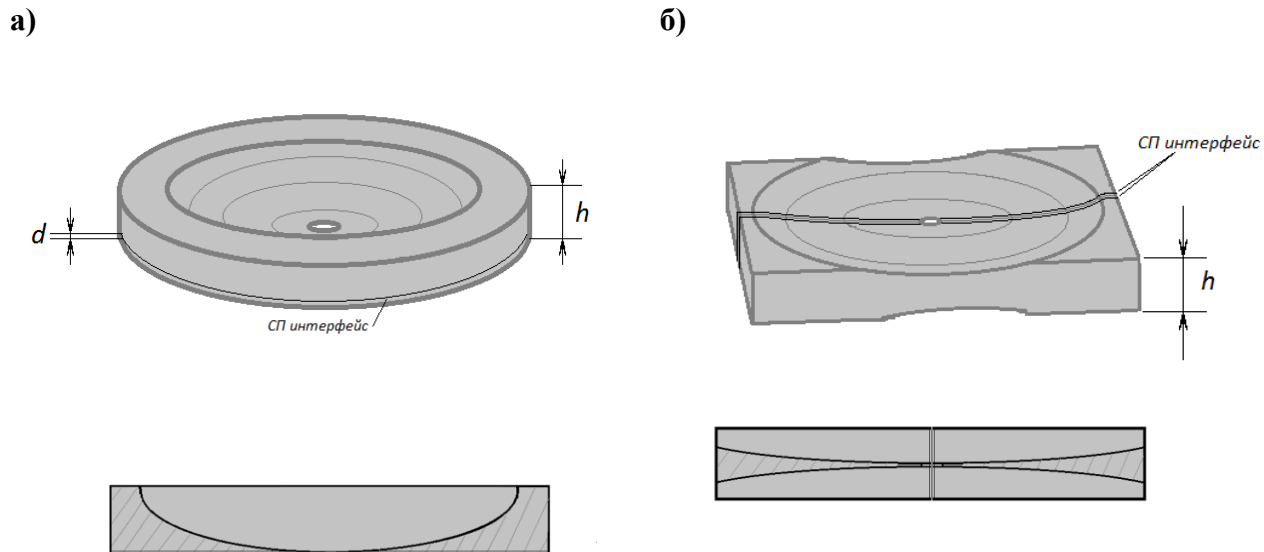


Рис.15 Вверху изометрическое изображение образцов для ПЭМ а) для планарных исследований б) для поперечных срезов. Внизу изображены срезы образцов.

Во втором случае производилась «склейка» двух пластин плоскостями с СП интерфейсом друг другу (Рис.15б), в качестве клея использовался двух компонентная эпоксидная смола для ПЭМ M-Bond 610. Далее, из полученной склейки, алмазной дисковой пилой Struers Minitom вырезался параллелепипед со сторонами  $2,5 \times 1,5 \times 0,3$  мм, так что плоскость склейки проходила в центре стороны 1,5 мм и была направлена в перпендикулярном направлении к ней. Рабочие плоскости ( $2,5 \times 1,5$  мм) шлифовались на

Buehler Minimet 1000 до приведения их в плоско-параллельное состояние, высота параллелепипеда подгонялась в пределы 120-180 мкм. Формирование фольги осуществлялось механической полировкой обеих рабочих плоскостей на установке Gatan Dimple Grinder Model 656A до образования оптически прозрачной области. Финальная полировка производилась аналогично случаю планарных ПЭМ образцов.

Подготовленные, одним из вышеописанных способов, образцы устанавливались в специальный ПЭМ держатель Gatan Double Tilt Analytical Holder (Model 646) для дальнейшей съёмки и анализа.

### 3.2.2 Структура дислокационной сетки СП и особенности ПЭМ контраста.

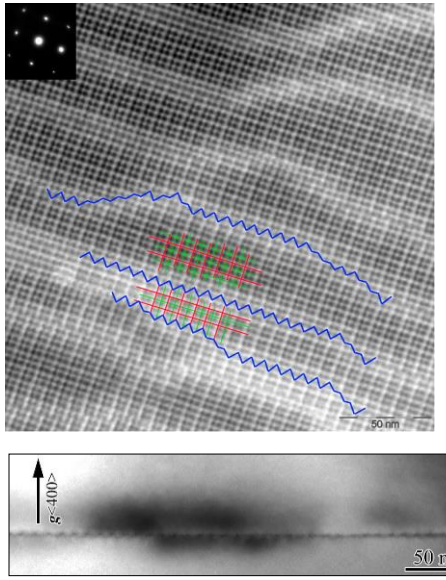
Анализ дислокаций и их взаимодействия проводился при изучении деформационного контраста в двулучевых условиях. Согласно динамической теории рассеяния электронов при наличии дефектов и деформации кристаллической решётки в уравнениях Хови-Уэлана [179] для прямого и дифрагированного пучка появляется дополнительный фазовый член ( $\sim e^{2\pi i \vec{g} \vec{R}}$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\varphi_0}{dz} = -\pi \cdot \frac{\xi_g}{\xi'_0} \varphi_0 + \pi \left( i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \cdot \exp(2\pi i \vec{g} \vec{R}) \cdot \varphi_g \\ \frac{d\varphi_g}{dz} = \pi \cdot \left( i - \frac{\xi_g}{\xi'_g} \right) \cdot \exp(-2\pi i \vec{g} \vec{R}) \cdot \varphi_0 + \left( 2\pi\omega - \pi \frac{\xi_g}{\xi'_0} \right) \cdot \varphi_g \end{array} \right.$$

где  $\varphi_0$  и  $\varphi_g$  – амплитуды прямого и дифрагированного пучка,  $\xi_g$  – экстинкционная длина,  $\xi'_g$  и  $\xi'_0$  – параметры аномальной абсорбции (экстинкционные длины вдоль направления распространения соответствующих пучков),  $\omega$  – параметр отклонения от отражающего положения,  $\vec{g}$  – вектор обратной решётки для выбранного набора плоскостей,  $\vec{R}$  – вектор смещения узлов решётки. В случае  $(\vec{g} \cdot \vec{R}) = 0$  – дополнительный член исчезает, и наличие дефекта не сказывается на итоговом контрасте. Поскольку для дислокации  $\vec{R} \equiv \vec{b}$ , то условия «погасания» дислокационной линии позволяет однозначно определить величину и направление  $\vec{b}$  тем самым идентифицировать её.

На Рис.16 представлены планарные ПЭМ фотографии, где хорошо видна типичная для СП образцов дислокационная структура: сетка перпендикулярных винтовых дислокаций и ряды зигзагообразных 60°- дислокаций.

а)



б)

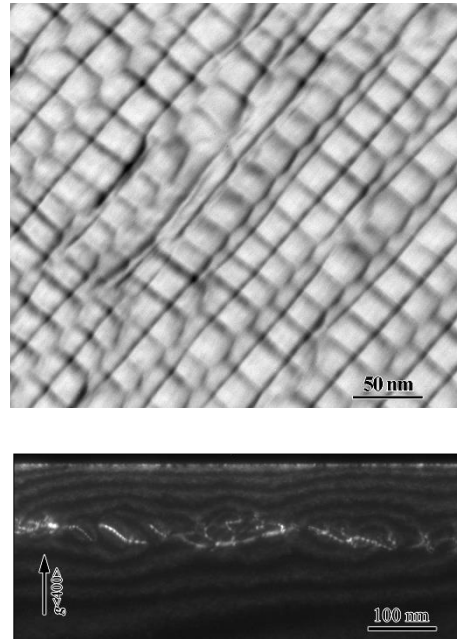


Рис.16 а) ПЭМ фотография СП интерфейса с относительно большим углом разориентации ( $\alpha_{rw}=4,25^\circ$ ). Для лучшей визуализации различные контрасты обозначены различными цветами: синим контур – зигзагообразные  $60^\circ$  - дислокаций; красным – сетка винтовых дислокаций; зелёным – муаровый контраст. б) ПЭМ фотография СП интерфейса с относительно малым углом разориентации ( $\alpha_{rw}=1,0^\circ$ ). Вверху представлена планарная (100), внизу поперечная (100) ориентация, съёмка производилась в многолучевых условиях.

Зигзагообразных профиль  $60^\circ$ - дислокации – результат их реакции с винтовыми дислокациями, пересечение с которыми сопровождаются изменением направления вектора Бюргерса для первых и сдвигом на полпериода для вторых [180].

Согласно ПЭМ поперечных сечений (Рис.16) для образцов с углами разориентации более  $2,4^\circ$  интерфейс СП представляет собой практически плоскую дислокационную сетку с дислокациями, лежащими в пределах нескольких атомарных плоскостей по отношению к нему. Расщепление ни винтовых, ни дислокаций с краевой компонентой зарегистрировано не было. Для сеток с меньшим углом разориентации отклонение сегментов отдельных дислокации от СП интерфейса достигало 50 нм, также наблюдалось расщепление винтовых дислокации. Отметим, что для СП образцов при ПЭМ исследованиях в контрасте присутствует муаровый узор. Муаровый контраст возникает при наложении друг на друга двух и более близких по параметрам периодических систем. В нашем случае мы имеем две

кристаллические решётки  $Si$  (100), разориентированные на угол  $\alpha_{tw}$  относительно оси (100), полученный таким образом муар имеет период

$$d_m = \frac{d}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} = \frac{a}{2\sqrt{2} \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$$

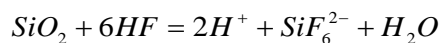
Как видно, период муарового контраста в 2 раза меньше периода винтовых дислокаций, последнее приводит к затруднению анализа и характеристики сетки СП, особенно для больших углов разориентации  $\alpha_{tw}$ .

### 3.3 Жидко-химическое травление/гидрогенизация в растворе HF.

Плавиновая кислота (HF) является слабой кислотой, которая не полностью диссоциирует в водном растворе, параллельно образуя димеры ( $H_2F_2$ ), которые способны «отдавать» протон. Равновесные константы между составными частями раствора  $H^+$ ,  $F^-$ , HF,  $HF_2^-$  и  $H_2F_2$  при комнатной температуре (25°C):

$$\begin{aligned} \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} &= 6,85 \times 10^{-4} \text{ моль/л} & \frac{[HF_2^-]}{[HF] \cdot [F^-]} &= 3,963 \text{ л/моль} \\ \frac{[H_2F_2]}{[HF]^2} &= 2,7 \text{ л/моль} \end{aligned}$$

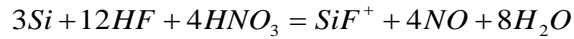
Плавиновая кислота впервые была синтезирована в 1771, тогда же стало известно, что она растворяет силикатные стекла. Позже было установлено, что продуктами реакции между  $SiO_2$  и HF является  $H_2O$  и тетрафторид кремния ( $SiF_4$ ), реакция последнего с HF в растворе приводит к образованию кремнефтористоводородной кислоты ( $H_2 \cdot [SiF_6]$ ). В простейшем случае реакция растворения  $SiO_2$  выглядит следующим образом:



Скорость травления сложным образом зависит от концентрации HF, поскольку в зависимости от pH меняется механизм реакции, где решающую роль играют разные составляющие ионы [181].

Травление же кремния происходит в два этапа: окисление  $Si$  до  $SiO_2$  под действием окислительного агента (чаще всего  $HNO_3$ ) и травление образовавшегося окисла HF по описанной выше реакции. Упрощённая схема протекания реакции может быть записана следующим образом [182]:





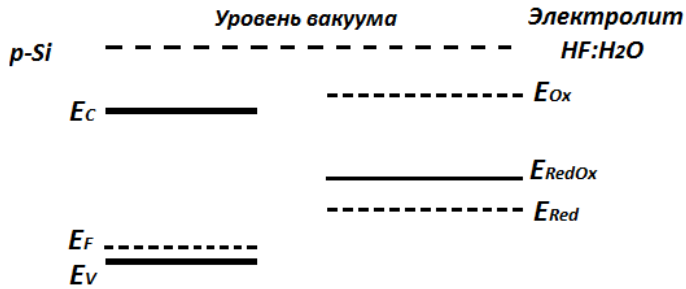
Выше показаны только простейшие реакции, имеющие место при травлении  $Si/SiO_2$ , однако возможны и более сложные варианты с использованием различных катализаторов. Мы не будем останавливаться на них, поскольку основной интерес для нас представляет параллельный процесс – диффузия водорода в виде протона из раствора в объём кристалла. Отметим, что смесь кислот  $HF(49,25\%):HNO_3(70\%)[1:7]$  использовалась исключительно как полирующий травитель при изготовлении ПЭМ фольг (см. п. 3.2.1), в остальных случаях применялся раствор  $HF(49,25\%):H_2O(Д.)[1:10]$ .

При погружении кремния в травитель, на поверхности возникает интерфейс полупроводник – электролит. В случае  $p-Si$  на границе раздела происходит изгиб зон. Изгиб зон является результатом выравнивания уровня Ферми кремния с одной стороны и окислительно-восстановительного ( $RedOx$ ) потенциала со стороны электролита (Рис.17). Свободные носители увлекаются полем в объём кристалла, образуя тонкий отрицательно заряженный слой – область пространственного заряда (ОПЗ), заряд которого провоцирует притяжение положительных ионов из электролита. Эффективность проникновения водорода в  $p-Si$  в результате дрейфа значительно превышает эффективность диффузии [183], поэтому протон, подошедший к поверхности со стороны электролита, благодаря своим малым размерам, с лёгкостью проникает в кристалл, где подхваченный полем дрейфует по направлению к краю ОПЗ, с возможностью по пути быть захваченным на акцепторы и прочие дефекты. Данный процесс является, в некотором роде, самосогласованным, поскольку при захвате  $H^+$  на электрически активную легирующую примесь, происходит её нейтрализация, что приводит к расширению ОПЗ и дальнейшему проникновению водорода вглубь.

Величину изгиба зон  $V_B$ , а, следовательно, электрическое поле и ширину исходной ОПЗ определяет уровень  $E_{RedOx}$ , который, в свою очередь, зависит от рН электролита и рассчитывается согласно уравнению Нернста:

$$E_{RedOx} = E_0 + \frac{\bar{R}T}{nF} \lg\left(\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\right),$$

а)



б)

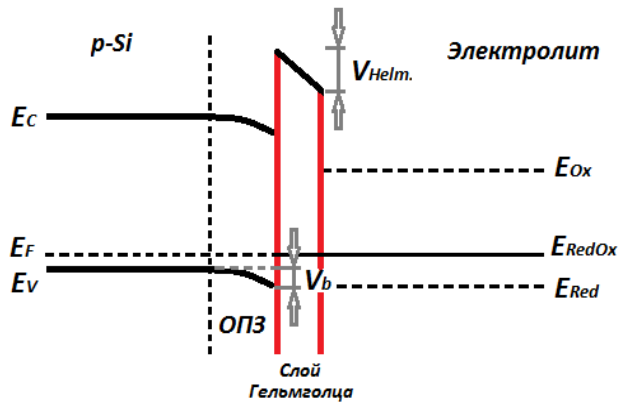


Рис.17. Зонная энергетическая диаграмма на границе полупроводник – электролит в состоянии термодинамического равновесия: а) до и б) после взаимодействия

где  $E_0$  потенциал сравнительного электрода,  $\bar{R}$  и  $\bar{F}$  – газовая постоянная и постоянная Фарадея соответственно,  $a_{Ox}$  и  $a_{Red}$  – эффективные концентрации окислительных и восстановительных компонент электролита. В силу того, что при комнатной температуре  $[H^+]\cdot[OH^-]/[H_2O] = 1,8 \times 10^{-16}$  моль/л, диссоциацией воды можно пренебречь, тогда  $a_{Ox}$  и  $a_{Red}$  будут определяться только диссоциацией  $\text{HF}$ .

### 3.4 Изготовление Шоттки-диодов.

Для изучения электрофизических свойств *c-Si* с СП интерфейсом на его основе изготавливались диоды Шоттки. Процесс приготовления такой структуры заключался в предварительной подготовке поверхности и последующем нанесении металлических

контактов для формирования на лицевой поверхности потенциального барьера и омического контакта с тыльной стороны.

Предварительная подготовка образцов заключалась в обезжиривании исходной пластины в  $C_2H_5OH$  в ультразвуковой ванне и обработке в  $HF(49,25\%):H_2O(Д.)[1:10]$  в течении 1-5 минут.

Барьер в случае полупроводника  $p$ -типа формировался тремя способами: ионным ( $Ar$ ) распылением титановой ( $Ti$ ) мишени в вакуумной камере Gatan PECS Model 682, электронным или термическим испарением  $Ti$  в камере вакуумного поста компании Torr Ltd.

Толщина  $Ti$  плёнки составляла 250-400 нм, измерения толщины осуществлялись кварцевыми весами, интегрированными в каждую из указанных выше вакуумных камер.

Диоды, изготовленные на установке Gatan PECS, использовались, главным образом, для исследования аккумулярования и миграции водорода в кристалле. Диоды, сформированные на установке Torr Ltd. использовались, для исследования процесса водородной пассивации дислокационных ГУ.

Для изготовления Шоттки-диода на основе СП пластин  $n$ -типа применялось термическое испарение золотой ( $Au$ ) проволоки в камере вакуумного поста Torr Ltd. Толщина  $Au$  плёнки 150-200 нм. Результаты для образцов  $n$ -типа в данной работе практически не представлены, по причине неэффективной гидрогенизации  $H$  при ЖХТ и отсутствия ярких проявлений присутствия  $H$ , которые характерны для образцов  $p$ -типа.

Нанесение металлического покрытия для всех без исключения случаев осуществлялось через металлическую ( $Al$  или нержавеющая сталь) маску, диаметр отверстий используемых масок 0,8 мм-1,5мм. Омический контакт формировался втиранием  $InGa$  и  $AlGa$  эвтектики с тыльной стороны образцов  $p$ - и  $n$ -типа соответственно.

В качестве контрольных образцов использовались структуры с диодом, сформированным на обратной стороне СП пластин. СП интерфейс удалялся путём предварительной шлифовки фронтальной стороны.

Качество Шоттки диодов оценивалось при измерениях вольтамперных характеристик (ВАХ). Измерение ВФХ производилось на прецизионном измерителе адмитанса Agilent 4294А. Используемая частота тестирующего сигнала 1 МГц, амплитуда 0,15 мВ, диапазон измерения по напряжению  $\pm 40$  В.

### 3.5 Теория ОПЗ. Барьер Шоттки. ВФХ-профилирование

Статистика электронов в полупроводнике подчиняется распределению Максвелла – Больцмана:

$$f(E, T) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right)$$

уровень Ферми при этом, для невырожденного полупроводника, располагается в пределах ЗЗ и его положение определяется температурой, типом проводимости и степенью легирования.

При контакте полупроводника с металлом, в образовавшейся системе будут протекать процессы, стремящиеся установить термодинамическое равновесие (ТДР). Согласно приближению «обеднённой области» вид энергетической диаграммы в условия ТДР определяется следующими условиями:

- постоянство уровня ферми для обеих систем;
- постоянное значение сродства ( $\chi_s = E_{vac} - E_c$ ) по глубине полупроводника;
- неразрывность уровня вакуума на границе раздела.

На Рис.18, изображён случай полупроводника n – типа,  $\varphi_m > \varphi_s$  (для p – типа ситуация аналогична, если  $\varphi_m < \varphi_s$ ). В результате протекания токов термоэмиссии как со стороны полупроводника в металл, так и в обратном направлении, в полупроводнике образуется ОПЗ, а в металле тонкий слой с повышенной концентрацией электронов (Рис.21б). В условиях ТДР в области контакта возникнет потенциальный барьер со стороны металла, высота которого  $\varphi_b = \varphi_m - \chi_s$ , и изгиб зон со стороны полупроводника  $qV_s = \varphi_b - (E_c - E_F)$ , что приводит к формированию блокирующего барьера Шоттки.

Ширина ОПЗ, распределение электрического поля и потенциала для барьера Шоттки в присутствии внешнего электрического поля, можно определить, из соответствующего уравнение Пуассона. В самом простом одномерном случае уравнение выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0},$$

где  $\psi(x)$  – потенциала электрического поля ОПЗ,  $\rho(x)$  – плотность объёмного заряда,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемости среды,  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14}$  Ф/см – диэлектрическая постоянная.

В случае, когда заряд в приповерхностной области полупроводника обусловлен однородно распределённой ионизированной примесью  $\rho(x) = qN_D$ , где  $N_D$  – концентрация донорной примеси,  $q$  – абсолютное значение заряда электрона ( $q = 1,6 \times 10^{-19}$  Кл):

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 V}{qN_D}},$$

$$E(x) = \frac{qN_D}{\varepsilon\varepsilon_0} (W - x)l,$$

$$\psi(x) = \frac{qN_D}{2\varepsilon\varepsilon_0} (W - x)^2.$$

Выражение для ёмкости ОПЗ можно определить из общих соображений:

$$C = A \frac{dQ}{dV} = AqN_D \frac{dW}{dV} = A \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 qN_D}{2V}} = \frac{A\varepsilon\varepsilon_0}{W} \sim V^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Что даёт возможность получить выражения для определения профиля концентрации некомпенсированной легирующей примеси в ОПЗ из ВФХ:

$$N_D(x_d) = \frac{2}{qA^2\varepsilon\varepsilon_0} \left( \frac{\Delta(C^{-2}(x_d))}{\Delta V} \right)^{-1} \quad (3)$$

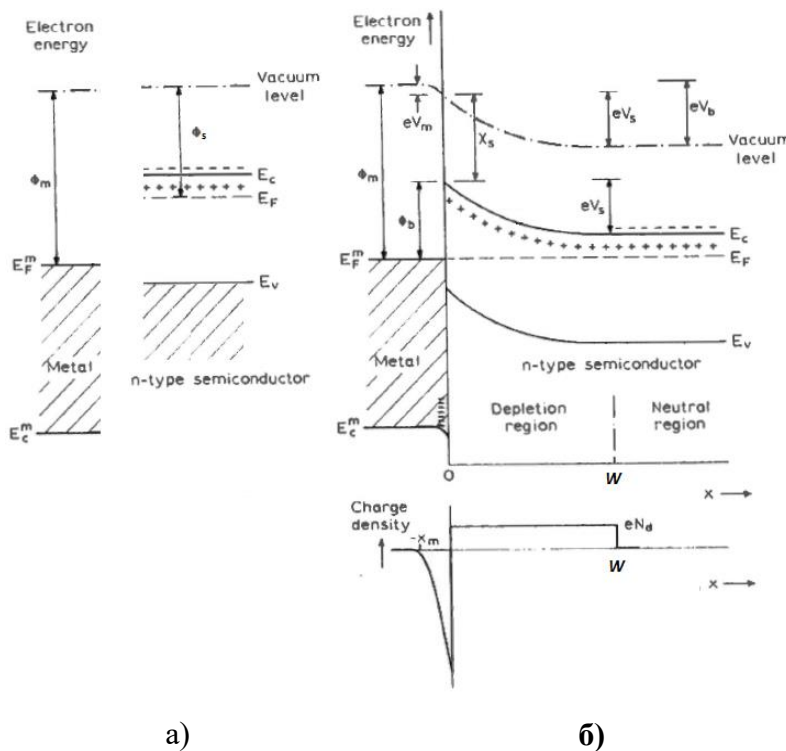


Рис.18 Энергетическая диаграмма системы контакта металл – полупроводник *n*-типа проводимости построенная согласно приближению «обеднённой области». а) до взаимодействия и б) после установление ТДР. Внизу части б) приведена диаграмма распределения плотности заряда для случая, равномерно распределённой легирующей примеси. Обозначения и подписи можно посмотреть в первоисточнике [184].

### 3.6 Нестационарная спектроскопия глубоких уровней (DLTS)

Метод нестационарной спектроскопии глубоких уровней (далее-DLTS), разработанный Лэнгом [185; 186] для анализа параметров ГУ в 33 полупроводника, стал развитием целого ряда экспериментальных техник, основанных на изменении ёмкостных релаксации в структурах с  $p$ - $n$  переходом или барьером Шоттки. Метод практически не обладает недостатками, имеет большую чувствительность  $\frac{\Delta C}{C} \sim 10^{-6}$  и скорость; охватывает широкий интервал по глубине для наблюдаемых ловушек, предоставляя информацию об энергетическом положении центра, его концентрации и сечения захвата для носителей; и что немаловажно, экспериментальные данные представляют собой набор кривых с пиками положение, которые однозначно соответствуют параметрам ГУ, что делает их удобными для сравнения, анализа и восприятия.

Техника DLTS заключается в измерении при температурном сканировании постоянной времени ёмкостной релаксации после окончания заполняющего импульса. Поскольку релаксация вызвана термоэмиссией носителей заряда с центров захвата, расположенных в 33 полупроводника, то постоянная времени есть, ничто иное как, время жизни носителя на соответствующем уровне; амплитуда релаксации пропорциональна концентрации заполненных центров; а знак релаксации указывает на тип носителей заряда. Схема следования заполняющих импульсов и соответствующее им изменение ёмкости структуры продемонстрирована на Рис.19.

#### 3.6.1 Случай одиночного равномерно распределённого глубокого уровня.

Ранее мы рассматривали диод Шоттки  $n$ -типа и рассчитывали его ёмкость исходя из положения, что в кристалле отсутствуют ГУ. Здесь же мы затронем случай, когда в полупроводнике присутствуют равномерно распределённые центры, создающие в верхней части 33 одиночный ГУ (см. Рис.19).

Заселённость уровня точечного центра зависит от ряда конкурирующих процессов захвата и эмиссии носителей, что может быть выражено следующим образом:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = (c_n + e_p)(1 - f) - (c_p + e_n)f$$

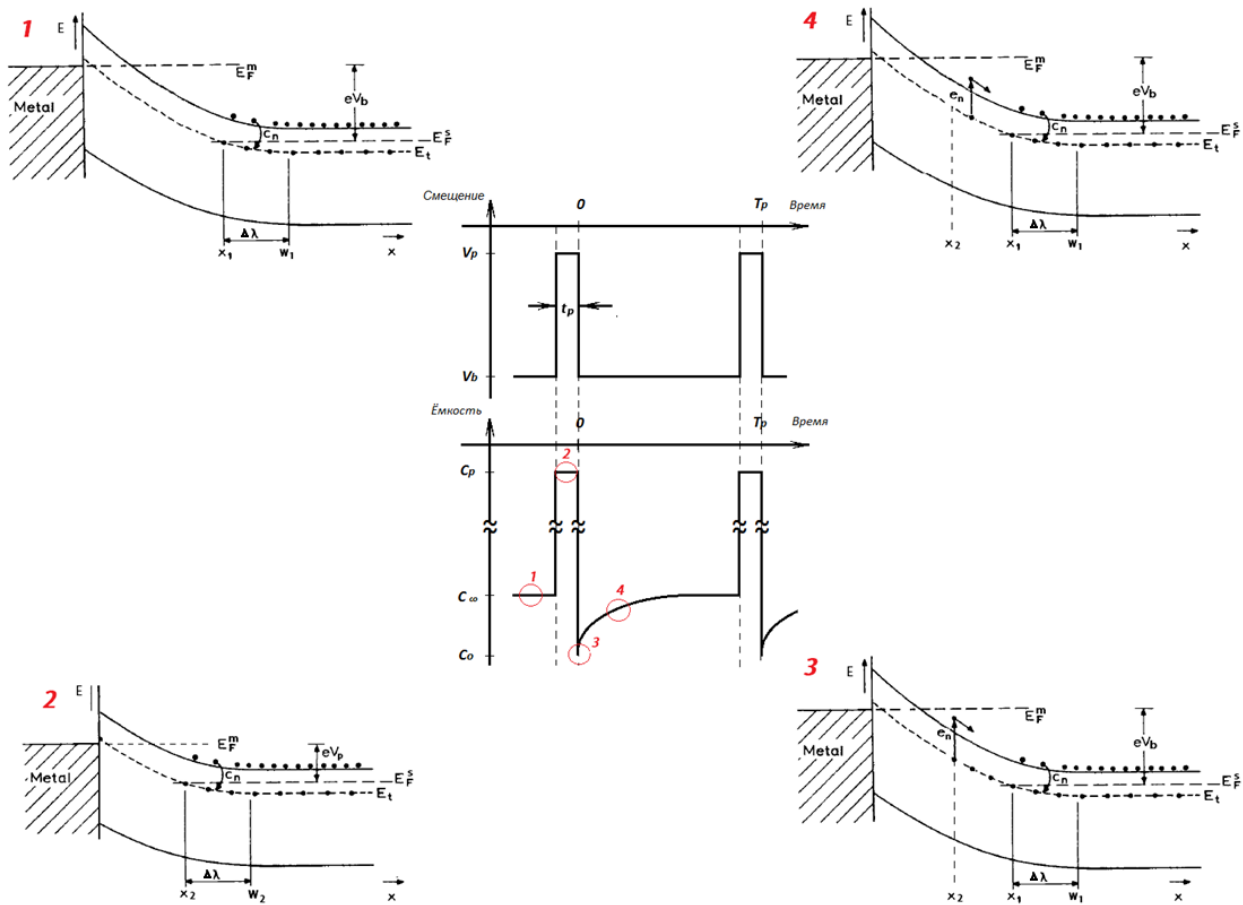


Рис.19 Последовательность заполняющих импульсов (в центре сверху) и соответствующее им изменение ёмкости при инжекции основных носителей (в центре внизу). По углам расположены энергетические диаграммы с указанием доминирующих процессов, соответствующие различным участкам ёмкостной релаксации для полупроводника  $n$ -типа.  $E_F^m$  и  $E_F^s$ -положение уровней Ферми со стороны металла и полупроводника;  $e_n$  и  $c_n$  – скорости эмиссии и захвата для электронов и дырок;  $W_1$  и  $W_2$  – положение края ОПЗ до/после и во время заполняющего импульса;  $x_1$  и  $x_2$  – место пересечения  $E_F^s$  и уровня глубокого центра ( $E_t$ ) до/после и во время заполняющего импульса ( $\lambda$ -точка);  $V_b$  и  $V_p$  – постоянное смещение до/после и во время заполняющего импульса;  $C_p$ ,  $C_0$  и  $C_\infty$  – ёмкость во время и сразу после заполняющего импульса, а также ёмкость в стационарном состоянии системы;  $T_p$  – период следования заполняющих импульсов и  $t_p$  – длительность заполняющего импульса.

где  $f = \frac{n_t}{N_t}$  степень заселённости уровня,  $n_t$  и  $N_t$  – число занятых электронами состояний и полное число состояний,  $e_n$ ,  $e_p$  и  $c_n$ ,  $c_p$  – скорости эмиссии и захвата для электронов и дырок.

$$c_{n,p} = \sigma_{n,p} \langle v_{n,p} \rangle (n, p),$$

$$e_{n,p} = \gamma_{n,p} T^2 \sigma_{n,p}^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{n,pa}^*}{kT}\right).$$

где  $\sigma_{n,p}$  – сечение захвата для носителя,  $\sigma_{n,p}^*$  – эффективное сечение захвата,  $\langle v_{n,p} \rangle$  – средняя тепловая скорость носителей,  $(n, p)$  – концентрация носителей,  $\gamma_{n,p}$  – постоянная характерная для каждого материала и типа носителей,  $\Delta E_{n,pa}^* = \Delta E_t - T\Delta S + \Delta E_\sigma$ ,  $\Delta E_\sigma$  – барьер для захвата носителя на центр,  $\Delta S$  – изменение энтропии системы при образовании ионизованного дефекта и  $\Delta E_t = E_C - E_t = E_t - E_V$  положение глубокого уровня относительно соответствующей зоны (энергия ионизации ГУ).

С формальной точки зрения термодинамики, энергия активации  $\Delta E_{n,pa}^*$  не является энергией ионизации глубокого центра, несмотря на это, её часто называют таковой и используют для характеристики параметров ГУ, что значительно упрощает терминологию при анализе экспериментальных результатов.

Преобладание того, или иного процесса определяющего заселённость уровня в первую очередь зависит от его положения относительно уровня Ферми. Место пересечения ГУ и уровня Ферми носит название  $\lambda$ -точки.

При изменении внешнего смещения меняются положения края ОПЗ ( $w_1, w_2$ ) и  $\lambda$ -точки ( $x_1, x_2$ ) (Рис.19 случай 1 и 2). При условии  $N_t \ll N_d$  и  $N_d = const$ , разница

$$\Delta\lambda = W - x = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{q^2 N_d}} (E_F - E_t)$$

остаётся постоянной, а эмиссия после возвращения исходного смещения происходит из переходной области расположенной между  $x_1$  и  $x_2$  (Рис.19 случай 3 и 4). Считая, что во время заполняющего импульса происходит полное заполнение уровня, а обратное смещение достаточно велико ( $\lambda \ll W_1$ ), тогда согласно (2):



$$\frac{\Delta C(t)}{C_\infty} = \frac{N_i}{2N_d} \cdot \exp(-e_n t),$$

где  $C_\infty$  ёмкость структуры при  $T \rightarrow \infty$ , соответствует значению из (2). Таким образом, в простейшем случае, релаксация ёмкости описывается экспоненциальным процессом с постоянной времени  $\tau_n = \frac{1}{e_n}$  с амплитудой пропорциональной концентрации глубоких уровней  $N_i$ .

### 3.6.2 Случай одиночного локализованного глубокого уровня

Рассмотрим теперь случай, когда центр с одиночным глубоким уровнем локализован в плоскости на глубине  $x_d$  от поверхности, концентрацию центров на единицу поверхности обозначим через  $N_i$ . При этом, если центры заполнены электронами, то они имеют отрицательный заряд, в противном случае нейтральны. Следовательно, распределение плотности заряда в ОПЗ может быть записано, как

$$\rho = q(N_d - N_i \delta(x - x_d))$$

Используя данное выражение для решения уравнения Пуассона, получаем для напряжения и ширины ОПЗ:

$$V = \frac{qN_d}{2\epsilon\epsilon_0} W - \frac{qN_i}{\epsilon\epsilon_0} x_d^2, \quad W = \sqrt{\frac{2qN_i x_d + 2\epsilon\epsilon_0 V}{qN_d}}$$

Ёмкость структуры, при условии, что частота тестирующего сигнала достаточно высока и перезарядки центров не происходит ( $\frac{dN_i}{dV} = 0$ ), определяется согласно выражению(2).

Изменение ёмкости при релаксации после заполняющего импульса будет происходить за счёт изменения концентрации заряженных центров, тогда

$$\frac{dC}{dN_i} = \frac{x_d}{(A\epsilon\epsilon_0)^2 qN_d} C_\infty^3$$

При условии малых приращений ёмкости ( $N_i \ll N_d$ ) последнее выражение можно переписать следующим образом [22]:

$$N_i = \frac{(A\epsilon\epsilon_0)^2 qN_d}{x_d} \cdot \frac{\Delta C_0}{C_\infty^3} \quad (4)$$

Откуда можно оценить концентрацию локализованных на глубине  $x_d$  от поверхности центров  $N_i$ .

### 3.6.3 Реализация DLTS метода. Корреляционная процедура

Реализация метода DLTS заключается в получении температурного спектра, являющегося результатом свёртки, исходной релаксации и некоторой весовой функции.

Выбор весовой функции играет решающую роль, определяя чувствительность и разрешающую способность метода [187; 188]. Максимальную чувствительность обеспечивает весовая функция, соответствующая сигналу исходной релаксации, то есть  $W(T) \sim \exp(-T/\tau)$ . Максимальная разрешающая способность достигается использованием весовых функций, построенных по алгоритму Гавер-Стефеста [188], который позволяет сконструировать функцию, являющуюся фильтром высокого порядка.

Наиболее простой и распространённой является функция двухстороннего интегратора (*Double Box-car*). Данная функция делает выборку из релаксации по двум временным точкам, а результирующий сигнал является разницей между этими двумя выборками. Таким образом, для простого случая сигнала от точечного центра с экспоненциальной релаксацией:

$$S(T) = \Delta C(t_1) - \Delta C(t_2) = \Delta C_0 e^{-\frac{t_1}{\tau}} (1 - e^{-\frac{\Delta t}{\tau}})$$

Максимум сигнала соответствует значению  $\tau$ , при котором производная  $S'(T)$  обращается в нуль:

$$\tau_{\max} = \frac{\Delta t}{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}$$

В нашем случае, отношение  $\frac{t_2}{t_1} = 5,2$  фиксировано, откуда:  $\tau_{\max} = 2,53 \cdot t_1$ . Изменяя

$T_1 = 0,02 \dots 100$  мс, можно построить зависимость  $\frac{1}{\tau T^2}$  от  $\frac{q}{kT}$ , которая в простейшем случае

представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой даёт значение энергии (энтальпии)

процесса ионизации, а отсечка ( $\beta$ ) экспериментальной прямой и оси абсцисс может быть использовано для нахождения сечения захвата носителя

$$\sigma_{n,p} = \frac{\exp(-\beta)}{\gamma_{n,p}}.$$

Использование фиксированного значения  $\frac{t_1}{t_2}$  позволяет получать спектры, в которых

величины амплитуд соответствующих пиков совпадают, а величина  $S_{\max}(T) = 0,54 \cdot \Delta C_0$ .

### 3.7 RBA-процедура

Непосредственно после гидрогенизации весь вошедший в кристалл водород сосредоточен в узкой приповерхностной области. Благодаря своей реакционной активности водород, образует комплексы с мелкой легирующей примесью  $XH$ , тем самым нейтрализуя её. Данные комплексы стабильны при комнатной температуре, но начинают распадаться уже при незначительном нагреве ( $T \sim 60^\circ\text{C}$ ). Свободный водород, образовавшийся в результате диссоциации  $XH$ , начинает диффундировать, что проявляется в размытии исходного  $XH$ -профиля. Если в процессе нагрева к кристаллу приложить внешнее электрическое поле, то свободный водород, имеющий электрический заряд, будет увлекаться полем вглубь образца.

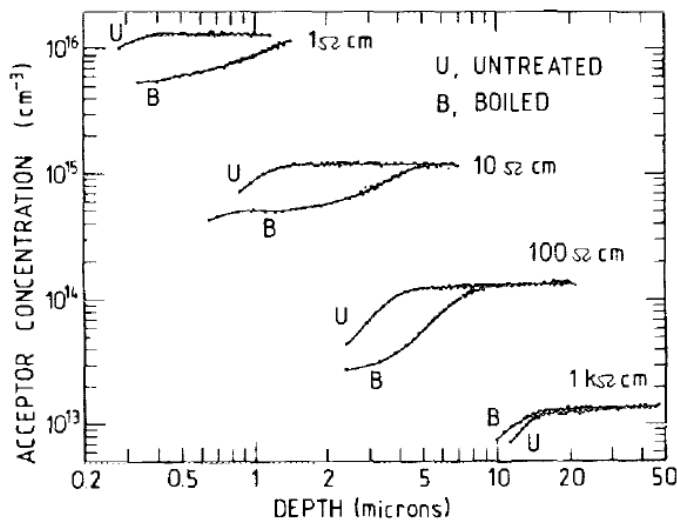
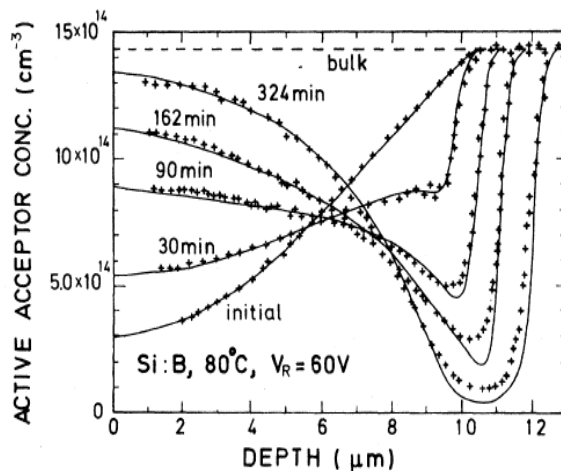
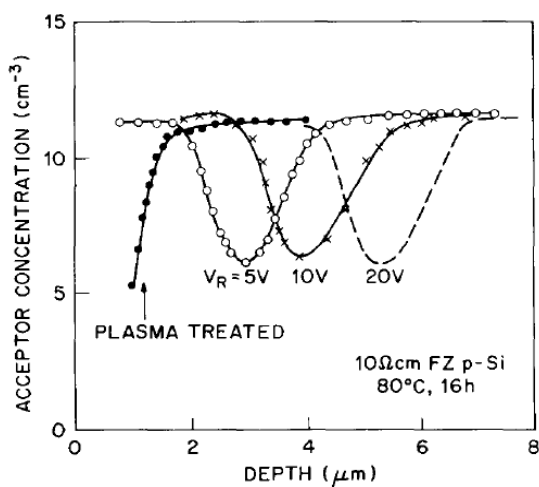


Рис.20 Изменение профиля концентрации мелкой некомпенсированной примеси бора в  $p$ -Si до (U) и после (B) 6 часовой гидрогенизации в кипящей деионизованной  $H_2O$  [69]. Кривые демонстрируют уменьшение концентрации B за счёт инъекции водорода и образования нейтральных  $BH$ -пар для кристаллов с различной степенью легирования.

Процедура отжига в присутствии внешнего электрического поля, создаваемого приложением обратного смещения, как уже упоминалась в п 2.6.2, далее будем называть её RBA-процедура. В настоящей работе RBA-процедура проводилась для диодов Шоттки, то

есть для структур с барьером Шоттки. Таким образом, RBA-процедура позволяет управлять профилем распределения концентрации  $XH$ , максимум локализации которого после проведения процедуры будет соответствовать краю ОПЗ, где внешнее поле обращается в ноль.

Мониторинг концентрации  $XH$ -пар осуществляется при помощи измерения ВФХ. Концентрация  $XH$ -пар на единицу площади определялась путём интегрирования разницы исходного профиля и профиля после проведения соответствующей RBA-процедуры. На Рис.20 и Рис.21 представлены примеры профилей, полученных ВФХ-профилированием для легированного бором  $p$ -Si [163; 189].



а)

б)

Рис.21 Изменение профиля некомпенсированной легирующей примеси в результате проведения RBA-процедуры при  $80^{\circ}\text{C}$  для легированного  $B$   $p$ -Si, подвергнутого предварительной обработке в  $H$ -плазме. а) Зависимость распределения от величины обратного смещения после 16 часовой RBA-процедуры [189]. б) Зависимость, отображающая процесс перемещения водорода из приповерхностной области на край ОПЗ со временем при обратном смещении 60 В [163].

### 3.8 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) – вид спектроскопии, основанный на детектировании сдвига длины волны падающего света в результате его неупругого рассеяния на молекулах или молекулярных комплексах исследуемой системы. Различают две серии линий КР: стоксовы – переход молекулы с нижнего колебательного уровня на верхний, что

приводит к уменьшению частоты падающего света; и антистоксовые – переход молекулы с верхнего колебательного уровня на нижний, соответственно приводит к увеличению частоты. Обе серии дублируют друг друга, и поскольку интенсивности зависят от исходной заселённости колебательных уровней, то при анализе КР спектра можно ограничиться рассмотрением одной из них. При относительно не высоких температурах преобладает заселённость нижних уровней, и интенсивности стоксовых линий значительно превосходит соответствующие интенсивности антистоксовых, в связи с чем последние, как правило, не принимаются во внимание.

Отличие природы КР рассеяния от упоминаемого ранее ИК поглощения заключается в том, что в первом случае вклад в сигнал дают колебания связей, при которых происходит изменение поляризуемости, а во втором – изменение её дипольного момента связи. При этом колебательные состояния, обнаруживаемые обоими методами, идентичны и отличаются только интенсивностью соответствующих сигналов. Таким образом, КР и ИК являются взаимодополняющими методами.

В настоящее время активно развиваются вариации КР техники с использованием эффектов поверхностного усиления КР (*Surface-enhanced Raman spectroscopy* [190]) и интерференционного усиления КР (*Interference-enhanced Raman scattering* [191]). Данные техники предназначены в первую очередь для исследования многослойных покрытий и тонких плёнок на разного рода подложках.

Результаты, приводимые в настоящей работе, были получены с помощью комплекса люминесцентной и рамановской микроспектрометрии NT-MDT Ntegra (линейно-поляризованный лазер, 35 мВт, 633 нм) в РЦ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» и спектрометре BRUKER Senterra (линейно-поляризованный лазер *Nd* лазер, 20 мВт, 532 нм) в РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества». Реализуемая геометрия – рассеяние назад. Диапазон измерений: 0-4000 см<sup>-1</sup>. Все измерения проводились при комнатной температуре.

#### **4. Особенности низкотемпературной миграции водорода через интерфейс сращенных пластин (СП).**

Процесс взаимодействия водорода с дислокациями условно можно разделить на две стадии: миграция из объёма полупроводника к дислокациям и взаимодействие с электронными состояниями, расположенными вблизи ядра дислокации. Как уже неоднократно отмечалось выше, первая стадия является плохо изученной, как следствие теоретические и тем, более экспериментальные данные крайне скудны. И именно рассмотрению процессов, сопутствующих миграции водорода к СП интерфейсу и через него и будет посвящена данная глава.

Основные экспериментальные результаты, представленные здесь, получены из анализа ВФХ-профилей до и после проведения различных RVA-процедур, откуда выделены основные особенности и проведены оценки некоторых параметров, характеризующих процесс миграции.

Шоттки диоды, используемые в данной главе, изготавливались ионным распылением  $Ti$  мишени. Как будет показано в последнем разделе работы, при таком способе напыления образуются дефекты в узкой нанометровой приповерхностной области. Однако наличие этих дефектов никак не влияло на результат измерений ВФХ-профилирования на глубинах более 1 мкм. RVA-процедуры проводились в криостате наливного типа (диапазон температур 340-380 К, смещения 0-30 В). По завершению каждого из шагов образец погружался в жидкий азот для максимально быстрой остановки диффузии  $H^+$ .

##### **4.1 Гидрогенизация. Демонстрация процесса.**

Как было показано в п. 3.5, ВФХ позволяют рассчитать и построить профиль некомпенсированной легирующей примеси для приповерхностной области кристалла. Область исследования по глубине определяется диапазоном изменения положения края ОПЗ, который зависит от степени легирования кристалл, внешнего смещения и от процедуры изготовления Шоттки-диода (величины барьера Шоттки). Здесь и далее приведены результаты расчётных профилей, полученных из ВФХ при комнатной температуре, при которой основная легирующая примесь полностью ионизована.

Для демонстрации того, что ЖХТ гидрогенизация из раствора имеет место для исследуемых структур СП  $p-Si$ , на Рис.22 приведён результат первичной и повторной

гидрогенизации. Первичная гидрогенизация есть результат травления исходной пластины в растворе  $HF(49,25\%):H_2O(Д.)[1:10]$ , после чего следовало изготовление Шоттки диода, электронным испарением  $Ti$  из углеродного тигля, и проведение трёхчасовой RBA-процедуры (-10 В и температуре 380 К – синяя кривая Рис.22). Повторная гидрогенизация – результат повторного травления той же пластины в растворе  $HF(49,25\%):H_2O(Д.)[1:10]$ . После повторного травления на месте прежнего контакта формировался новый диод (меньшего диаметра). Качество совмещения контактов можно оценить по совпадению профилей до и после повторной гидрогенизации (синяя и красная кривые Рис.22). Построение ВФХ-профиля после повторной трёхчасовой RBA-процедуры (-3 В и температуре 380 К – зелёная кривая Рис.22) позволяет выявить новую порцию водорода в объёме. Количество водорода, выявленного после повторной RBA-процедуры, составляет 25-30% от количества, введённого при первичной гидрогенизации. Причины такого несоответствия будут обсуждаться ниже в пп. 4.2 и 4.4.

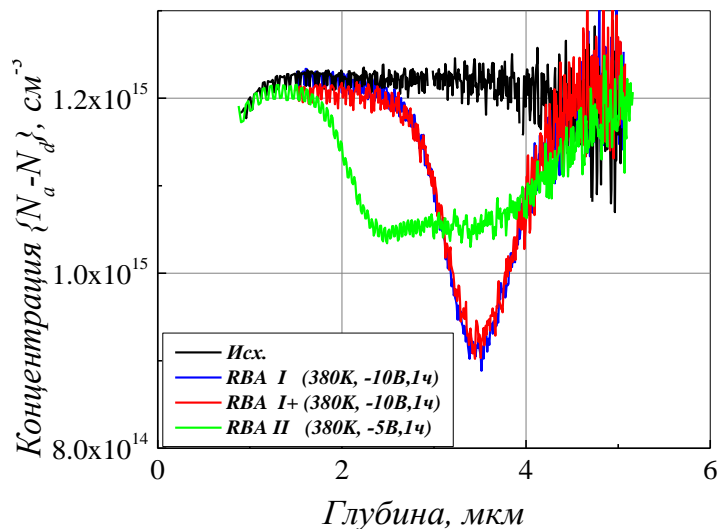


Рис.22 Профили концентрации некомпенсированной легирующей примеси, вычисленные из ВФХ после проведения первичной и вторичной RBA-процедур. (СП,  $\alpha_{nv}=2,9^\circ$ ). На подписях к рисунку указаны условия проведения соответствующих RBA-процедур.

Рассмотрим сами ВФХ-профили до и после проведения RBA-процедуры. Непосредственно после ЖХТ гидрогенизации  $HF(49,25\%):H_2O(Д.)[1:10]$  на профиле концентрации некомпенсированной легирующей примеси контрольных бездислокационных

образцов (чёрная кривая Рис.23б), наблюдается резкий провал в окрестности 2-3 мкм. Такое падение концентрации акцепторов объясняется тем, что введённый из раствора  $H^+$  проникает достаточно глубоко, образуя нейтральные  $VH$ -пары в приповерхностной области.

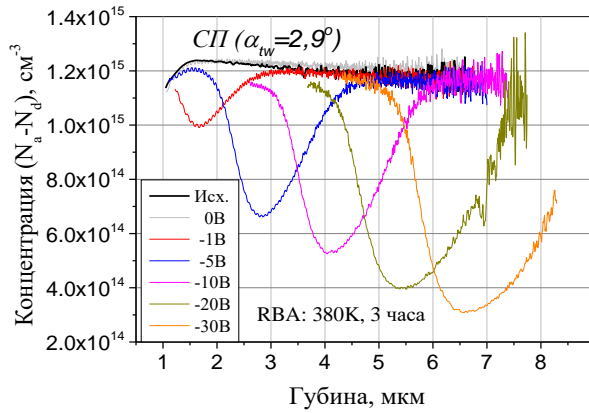
В случае диодов, сформированных на базе кремния с СП интерфейсом, профили имеют занижение концентрации в приповерхностной области [192]. Однако наблюдаемая особенность гораздо менее выражена в сравнении с контрольным образцом, локализована в окрестности 1-1,5 мкм, а самое главное, остаётся практически неизменной и после проведения RBA-процедуры (Рис.23а). Последнее указывает на то, что она обусловлена, скорее, наличием интерфейса как такового, возможно, локальным уменьшением концентрации акцепторов вблизи него, но никак не  $VH$ -парами.

#### **4.2 Эволюция ВФХ-профилей после проведения RBA-процедур («Моно-RBA» эксперимент)**

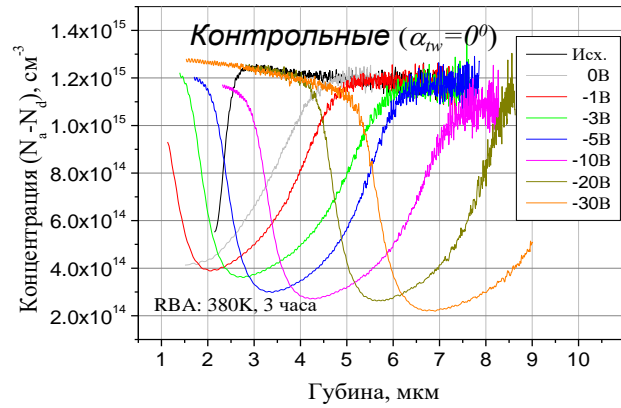
На Рис.23 изображены результаты трёхчасовых RBA-процедур при температуре 380 К с использованием различных обратных смещений (0-30 В) для серии образцов с СП интерфейсом и без него. Для каждой RBA-процедуры изготовлялся свой Шоттки диод на отдельном кусочке кремниевой пластины. Результаты, полученные при одних и тех же условиях (напряжении смещения, температура и время отжига), имели хорошую воспроизводимость для всех образцов.

В результате термически активированной диссоциации  $VH$ -пар и последующего дрейфа  $H^+$  в объём кристалла при RBA-процедуре (цветные кривые Рис.23б), наблюдаемый для контрольных образцов непосредственно после гидрогенизации резкий завал профиля в окрестности 2-3 мкм пропадает, и концентрация некомпенсированной легирующей примеси восстанавливается до уровня исходной пластины. При снижении температуры до 300 К происходит образование новых  $VH$ -пар, что проявляется в виде провала на соответствующих ВФХ-профилях. Минимум концентрации приходится на положение края ОПЗ при каждом конкретном значении величины обратного смещения, используемого при проведении RBA-процедуры. Какой-либо разницы в количестве  $VH$ -пар при увеличении обратного смещения выявить не удалось, оно приводит только к увеличению глубины проникновения  $H^+$  за счёт дрейфа. То есть при проведении RBA-процедуры водород из приповерхностной области полностью единым фронтом перемещается вглубь пластины к краю ОПЗ.

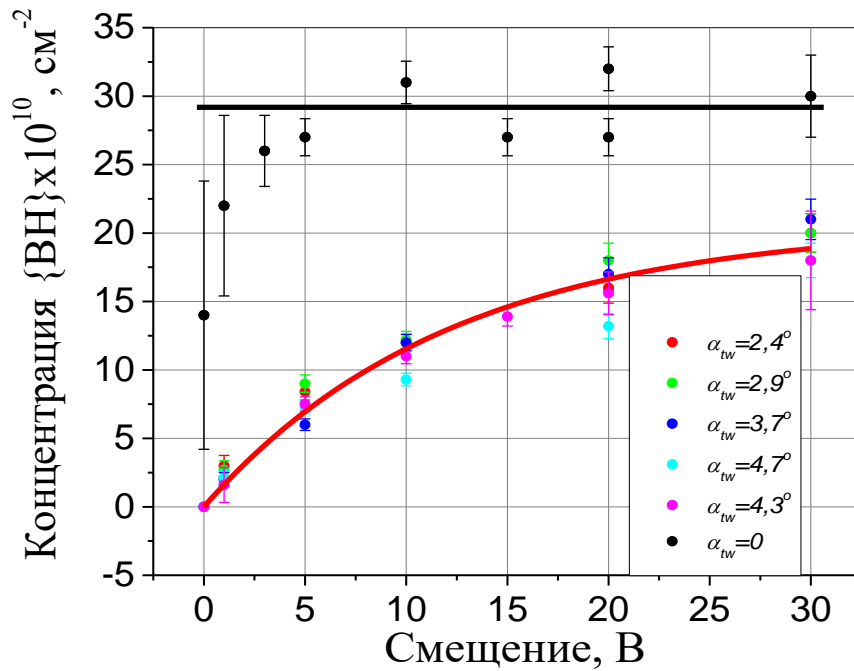




а)



б)



в)

Рис.23 Профили концентрации некомпенсированной легирующей примеси, вычисленные из ВФХ после проведения соответствующих RBA-процедур. а) серия образцов с СП интерфейсом (СП,  $\alpha_{tw}=2,9^\circ$ ); б) серия контрольных образцов (СП,  $\alpha_{tw}=0^\circ$ ) в) Сводные результаты демонстрирующие количество, выявленного в результате RBA-процедур водорода, для всех серий и имеющих разориентаций СП. Условия проведения RBA-процедуры указаны на соответствующих рисунках.

Оценить степень нейтрализации приповерхностной области после гидрогенизации можно исходя из полного количества  $BH$ -пар, выявленных в результате RBA-процедуры. Эту величину можно найти, интегрированием по всей глубине разницы исходной концентрации ( $N_a \approx 1,2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) и концентрации некомпенсированных акцепторов после RBA-процедуры, в нашем случае это эквивалентно интегрированию разницы профилей до и после RBA. Проведённая таким образом оценка даёт для контрольных образцов значение концентрации  $BH$ -пар на единицу площади на уровне  $3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . Учитывая, что весь детектируемый водород изначально был локализован в приповерхностной области, толщиной  $D_H$  около 2,5 мкм, то степень нейтрализации можно определить как

$$\frac{N_d}{\{BH\}/D_H} \approx \frac{1,2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}}{3 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} / 2,5 \times 10^{-4} \text{ см}}, \text{ что соответствует значению близкому к } 80\%.$$

Для образцов с СП интерфейсом картина кардинально отличается. Приповерхностный «завал» на профиле, наблюдаемый после гидрогенизации, остаётся практически неизменным и после разного рода температурных обработок, что подтверждает предположение о том, что он не связан с нейтрализацией водородом легирующей примеси. Также здесь наблюдается ярко выраженная зависимость количества, выявленного в результате RBA-процедуры водорода, от обратного смещения. Данная зависимость изначально была принята за влияние угла разориентации СП [29] на «проницаемость» ДС, однако позже была установлена ошибочность этого предположения.

Сводные результаты для контрольных образцов и СП для всех разориентаций представлены на Рис.23в. Из Рис.23 видно, что количество выявленного водорода в бездислокационных образцах и образцах с интерфейсом СП близки друг другу. Приведённые на Рис.23в результаты указывают на отсутствие какой-либо зависимости величины, выявляемых в объёме  $BH$ -пар, от плотности винтовых дислокаций интерфейса СП. Этот факт может быть объяснён участием в процессе только дислокаций с краевой компонентой, которые обеспечивают компенсацию наклона СП, который примерно одинаков для всех пластин. С другой стороны, близость значений количества водорода в дислокационных и бездислокационных образцах может свидетельствовать о том, что это количество ограничено установлением равновесия между процессом поставки протонов из раствора и их обратной диффузией.

Для СП зависимость выявленного водорода от обратного смещения при проведении RBA-процедур может быть с хорошей точностью аппроксимирована кривой вида  $y(x)=a_0(1-\exp(-0,08\cdot V))$ , что отображено на рисунке в виде красной линии, где  $a_0\approx 2\times 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Следует отметить, что данная кривая не выходит на насыщение, что, в свою очередь, может свидетельствовать о неполном выходе водорода с ДС в проведённом эксперименте. Значение параметра  $a_0\approx 2\times 10^{11}$  см<sup>-2</sup> может рассматриваться как оценка нижней границы общего количества проникшего в кристалл с интерфейсом СП  $H^+$  в процессе гидрогенизации. Полное же количество, помимо определённой нами величины должно включать в себя сильносвязанный водород, оставшийся на интерфейсе СП (о нем будет говориться ниже).

Таким образом, установлено, что СП интерфейс препятствует проникновению водорода в объём кристалла в процессе ЖХТ гидрогенизации, при этом экстракция  $H$  через СП возможна при повышении температуры с приложенным обратным смещением – при RBA-процедурах. Откуда можно сделать заключение о том, что после ЖХТ гидрогенизации весь проникший в кристалл  $H^+$  аккумулируется где-то в верхнем тонком слое СП. С другой стороны, выявляемая в результате RBA-процедуры величина  $2\times 10^{11}$  см<sup>-2</sup>, не может быть обеспечена  $VH$ -парами в 170 нм верхнем слое ( $N_{dx_i}=1,2\cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>  $\times 0,17\cdot 10^{-4}$  см  $\sim 2\times 10^{10}$  см<sup>-2</sup>). Такое огромное несоответствие указывает на то, что основная часть водорода после гидрогенизации сосредоточена непосредственно на ДС и в её окрестности.

Проведём оценку коэффициента сегрегации водорода в окрестности интерфейса СП исследуемых образцов. Схему распределения водорода, вошедшего в кристалл при ЖХТ представим, как это изображено на Рис.24. Согласно приведённой выше оценке  $VH$ - пары способны обеспечить захват только  $2\times 10^{10}$  см<sup>-2</sup> ионов  $H^+$ , а основная часть  $>1,8\times 10^{10}$  см<sup>-2</sup> должна быть локализована в окрестность СП интерфейса.

Для простоты будем считать, что распределение водорода, захваченного на интерфейс ( $H_i$ ) имеет форму меандра с шириной  $d_i$ . Тогда коэффициент сегрегации ( $K$ ), может быть определён по формуле  $K = \frac{H_i}{d_i} / \frac{VH}{x_i}$ , где неопределённым остаётся параметр  $d_i$ . Оценка «сверху» для величины параметра  $d_i$ , может быть произведена, опираясь на данные ВИМС профилирования в окрестности ГРЗ (Рис.10) [149]: откуда  $d_i \sim 100$  нм, а  $K \sim 20$ , что находится в согласии с экспериментально найденным значением  $K \approx 24$ . С другой стороны, более логичным выглядит связать параметра  $d_i$  с полем упругих деформаций, вызванным наличием ДС, которое распространяется на расстояния порядка междислокационного в сетке, то есть

не более 10 нм от ядра дислокации, и как результат, соответствующий коэффициент может оказаться  $K \sim 100$ .

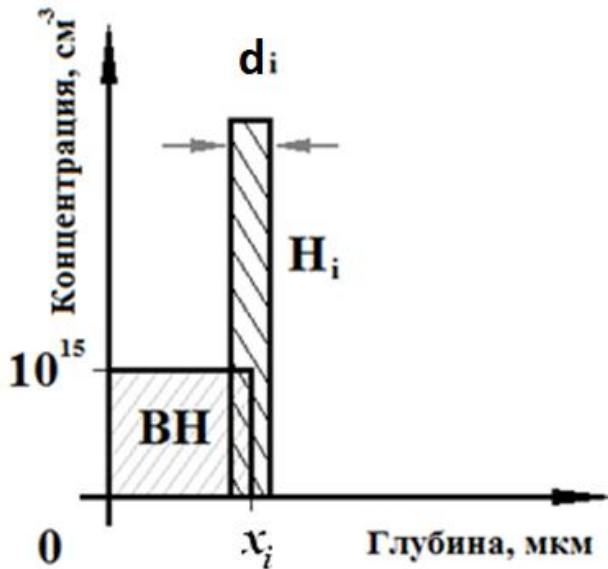


Рис.24 Схема распределения водорода в кремнии, содержащего интерфейс сращенных пластин после гидрогенизации.  $VH$  – водород, захваченный на акцепторы в тонком верхнем слое между поверхностью и интерфейсом,  $H_i$  – водород, захваченный на СП интерфейс и в его окрестностях.  $x_i$  – глубина локализации интерфейса,  $d_i$  – эффективной значение области захвата  $H$  на интерфейс.

#### 4.3 Зарядовое состояние водорода на СП интерфейсе

Наличие и перемещение заряженных частиц ( $H^+$ ) в приповерхностной области должно сопровождаться изменением значения диффузионного напряжения ( $V_d$ ) исследуемой структуры [193]. Его значение можно определить как отсечку, полученную при интерполяции зависимости  $1/C^2(V)$  на ось абсцисс. В случае идеального диода  $V_d$  характеризует изгиб зон в отсутствии внешнего смещения и определяется величинами работ выхода металла и полупроводника. В общем же случае необходимо учитывать заряд, локализованный на поверхности или в узкой приповерхностной области (область, не попадающая в диапазон исследуемых методом ВФХ глубин). Данный заряд привносит дополнительный вклад в значение  $V_d$ , найденное из отсечки.

В случае контрольного образца решение уравнения Пуассона с учётом водородной пассивации бора (приближение меандра) после гидрогенизации даёт следующее выражение:

$$\varepsilon\varepsilon_0 V_d = \frac{qN_a}{2} w^2 - \frac{qN_H}{2} D_H^2 \quad (8)$$

где  $D_H$  – глубина проникновения водорода при ЖХТ гидрогенизации.

Для образцов с СП интерфейсом в это выражение необходимо добавить член, учитывающий водород, захваченный в окрестности на СП интерфейса:

$$\varepsilon\varepsilon_0 V_d = \frac{qN_a}{2} w^2 - qN_{H_i} x_i d_i - \frac{qN_H}{2} x_i^2$$

На Рис.25 представлены зависимости  $I/C^2$  от приложенного внешнего смещения, перестроенные из соответствующих ВФХ, что использовались для ВФХ-профилирования (Рис.23). Линейное поведение в исходных диодах при обратных смещениях свидетельствует об однородности легирования в объёме кристалла. Отступление от линейного поведения для диодов подверженных RBA-процедуре наблюдается только области 20 В (см. вставки Рис.25), соответствующей напряжениям смещения при отжиге. Линейная интерполяция в область прямых смещений изображена пунктирными линиями.

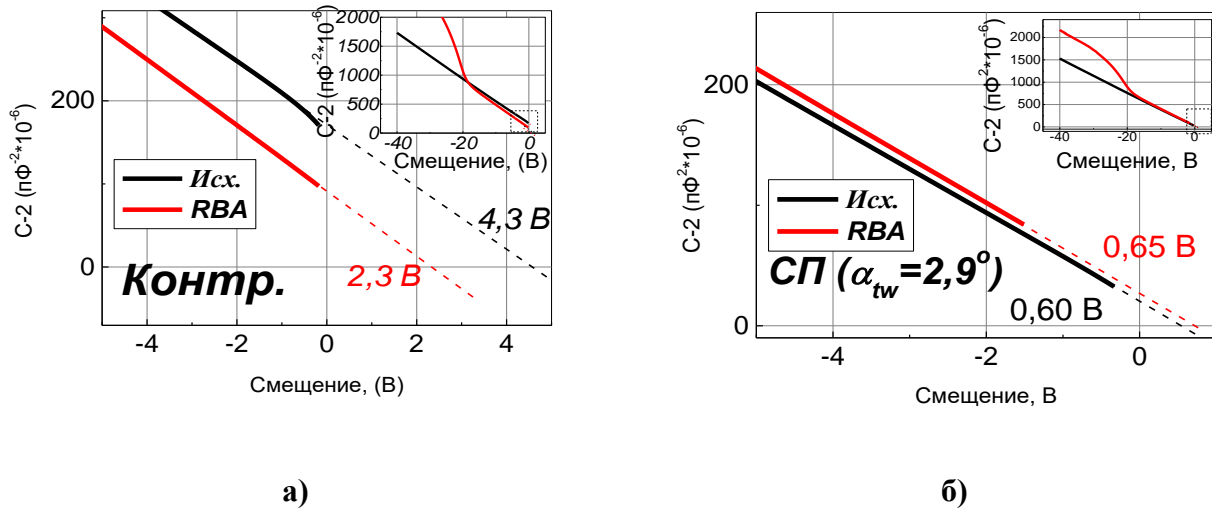


Рис.25 Зависимости  $I/C^2$  от приложенного на диод напряжения а) для контрольного образца (Контр.:  $\alpha_{tw}=0^\circ$ ), б) для исследуемой структуры (СП:  $\alpha_{tw}=2,9^\circ$ ). На основной части приведены области малых обратных смещений и интерполяция зависимостей  $I/C^2(V)$  до оси абсцисс с соответствующими отсечками; на вставках представлена зависимости  $I/C^2(V)$  для всего диапазона используемых смещений. RBA-процедура (380 К, -20 В, 3 часа).

В случае контрольного образца значение отсечки после проведения RBA-процедуры заметно уменьшается ( $\Delta V \approx 2$ ). В то время как для всех имеющихся в распоряжении образцов с СП интерфейсом, вне зависимости от используемого напряжения обратного смещения при RBA-процедуре, отсечка в пределах погрешности остаётся неизменной.

Изменение величины диффузионного напряжения при миграции водорода в объём для контрольного образца характеризуется вторым членом в правой части выражения (8), то есть

$$\Delta V_d = \frac{qN_H}{2\varepsilon\varepsilon_0} D_H^2$$

что при  $\Delta V_d \approx 2\text{В}$  и  $D_H \approx 2,5\text{ мкм}$  (Рис.23) даёт для количества  $H$ , проникшего в кристалл в расчёте на единицу площади  $D_H N_H \sim 10^{11}\text{ см}^{-2}$ . Таким образом, для контрольных образцов мы имеем соответствие значений величины  $D_H N_H$ , найденных с использованием двух независимых подходов (см. п. 4.2).

Для образцов с СП интерфейсом выражение описывающее изменение заряда в приповерхностной области состоит из двух членов, включающих в себя заряд на  $VH$ -парах верхней пластины и заряд на дислокационной сетке, который можно считать двумерным со значением полной концентрацией на единицу поверхности:

$$\Delta V_d = \frac{qN_{H_i} x_i d_i}{\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{qN_H}{2\varepsilon\varepsilon_0} x_i^2$$

Второй член  $\frac{qN_H}{2\varepsilon\varepsilon_0} x_i^2$  при  $N_H \sim 1 \times 10^{15}\text{ см}^{-3}$  и  $x_d = 0,17\text{ мкм}$  обеспечивает добавку в общее значение  $\Delta V_d$  на уровне  $0,02\text{ В}$ , которое находится в пределах точности измерений и им можно пренебречь. Таким образом, ожидаемое уменьшение диффузионного напряжения составляет  $D_i N_{H_i} \approx \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta V}{qx_d} \sim 0,3\text{В}$ , однако наблюдаемое значение (Рис.25б) в пределах погрешности определения отсечки, величины  $V_d$ , можно считать неизменным.

Обнаруженное несоответствие расчётных и экспериментальных значений величины  $D_i N_{H_i}$  для образцов содержащих СП интерфейс, указывает на то, что большая часть аккумулируемого на интерфейсе СП водорода находится в нейтральном зарядовом состоянии. С другой стороны, дрейф  $H$  вглубь образца в электрическом поле и последующая компенсация отрицательно заряженных акцепторов, однозначно говорят о том, что после высвобождения с дислокаций водород становится положительно заряженным. Таким образом, можно утверждать, что при ЖХТ гидрогенизации из электролита,  $H^+$ , достигая СП интерфейса, переходит в одну из нейтральных форм.

Очевидно, что для нейтрализации положительного заряда необходима поставка электронов, которая, по-видимому, также происходит при гидрогенизации в растворе за счёт генерации электронно-дырочных пар под действием комнатного света с последующей

диффузией неосновных носителей заряда (электронов) в ОПЗ образца. При проведении RBA-процедуры, в свою очередь, происходит высвобождение водорода с дислокации и её окрестности, которое состоит из двух этапов: ионизации водорода или отрыв протона от кремниевой связи с последующим дрейфом в электрическом поле. Детали механизмов ионизации или отрыва, пока остаются невыясненными.

#### ***4.4 Влияние предварительных отжигов на количество, выявляемого в результате RBA-процедуры водорода***

Возрастание количества водорода, экстрагированного с ДС при увеличении обратного смещения на диодах с СП интерфейсом в моно-RBA эксперименте, в противоположность с его постоянством в контрольных образцах с моноэнергетическим характером связи водорода на акцепторах, даёт указание на наличие широкого набора энергий связи водорода с дислокациями. Таким образом, можно предположить существование термостимулированных процессов, конкурирующих с экстракцией протонов в объёмную часть ОПЗ, которые приводят к их переходу на более сильносвязанные состояния, расположенные вблизи ядра дислокации. Для проверки этого предположения были осуществлены эксперименты с многократными последовательными RBA-процедурами, проводимыми на одном образце с постепенным возрастанием обратного напряжения смещения.

Для исследования влияния предварительных отжигов на количество, выявляемого в результате RBA-процедур водорода, в первую очередь, использовались диоды, подвергшиеся RBA-процедуре в п. 4.1.

Поскольку на базе большинства из использованных в «моно-RBA» экспериментах образцов были сформированы 2-3 диода-Шоттки, то при проведении RBA-процедуры на одном из них («основной»), остальные подвергались отжигу без какого-либо внешнего смещения («дополнительные»), что дало хорошую возможность наиболее корректно сравнить влияние предыстории на эффективность RBA-процедуры. Зазор между «основной» и «дополнительным» контактами составлял 1 мм.

На Рис.26 приведены профили распределения некомпенсированной легирующей примеси для «основного» контакта с интерфейсом СП ( $\alpha_{nv}=2,9^\circ$ ), подвергнутого «моно-RBA» процедуре при 30 В, до (синяя кривая) и после дополнительного отжига (380 К, 0 В, 3 часа) (зелёная кривая).

Из сравнения указанных кривых видно, что дополнительный отжиг, как можно было бы и ожидать, привёл к заметному уширению области распределения  $VH$ -пар. При этом длина диффузии водорода не превысила 1-2 мкм, что находится в согласии с ранее опубликованными данными [162] и показывает, что латеральной диффузией экстрагированного водорода между контактами (зазор 1 мм) можно пренебречь.

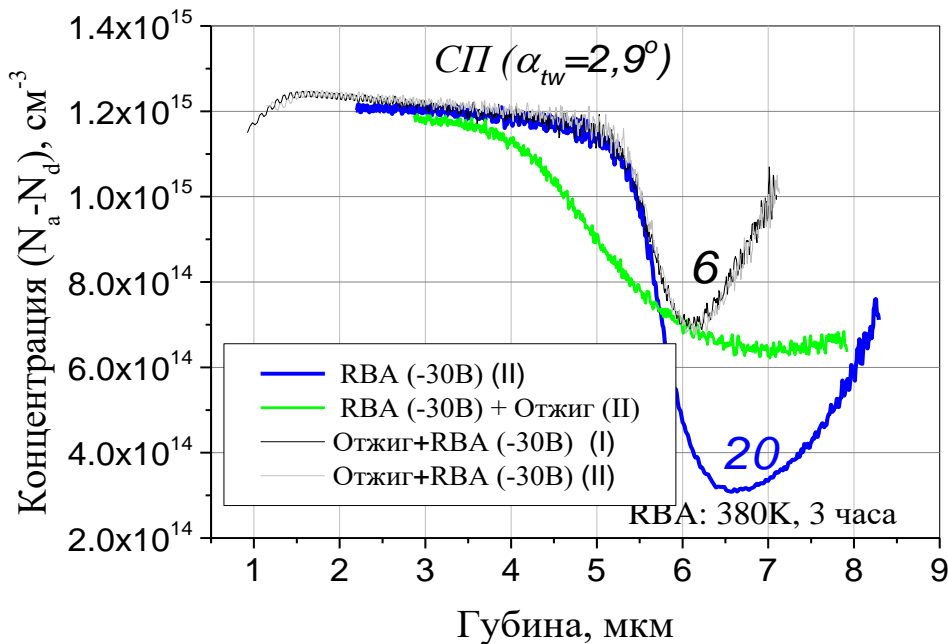


Рис.26 Профили концентрации некомпенсированной легирующей примеси, после RBA-процедуры с/без предварительного отжига. Профили зелёного цвета демонстрирует уширение распределения  $VH$ -пар (после «моно-RBA») в результате низкотемпературного отжига. У каждого профиля соответствующим цветом указано значение оценки количества водорода ( $\times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ), выявленного в результате RBA-процедуры. Использовали «дополнительные» контакты двух различных образцов с интерфейсом СП ( $\alpha_{tw}=2,9^\circ$ ), условно обозначенных как (I) и (II), где на «основных» контактах были проведены «моно-RBA» со смещением -1 В и -30 В, соответственно.

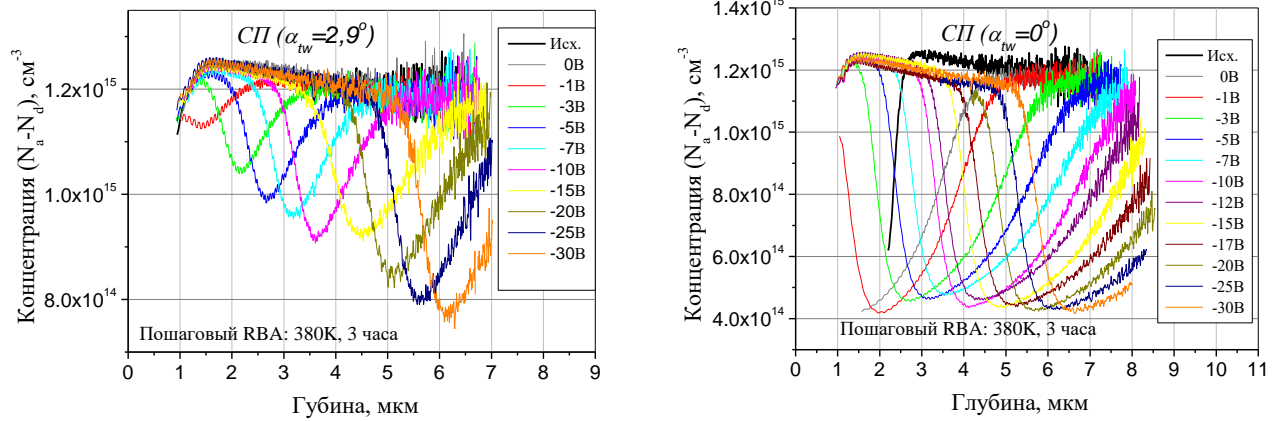
Согласно чёрной и серой кривым Рис.26 имеется полное совпадение профилей некомпенсированной легирующей примеси на двух «дополнительных» контактах образцов с интерфейсом СП ( $\alpha_{tw}=2,9^\circ$ ), после трёхчасовой RBA-процедуры при 380 К со смещением -30 В, несмотря на разную предысторию (-1 В и -30 В при проведении RBA-процедуры) «основных» контактов. Количество выявленного водорода здесь более чем 3 раза меньше,



чем после соответствующей процедуры на «основном» контакте, то есть оно значительно уменьшилось в результате предварительного отжига без приложенного обратного смещения.

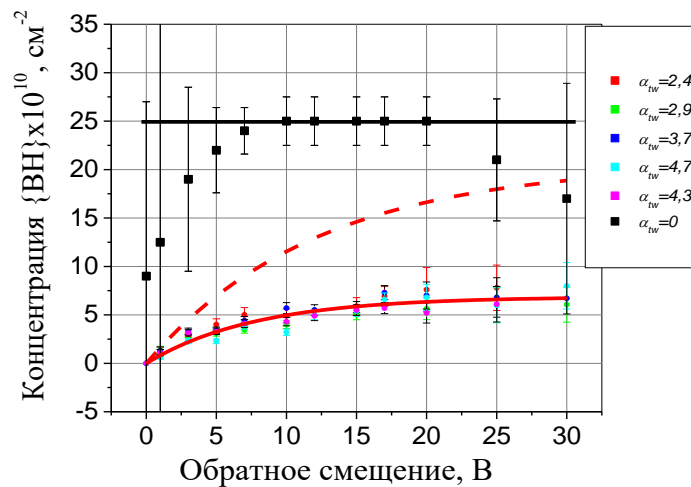
Существенное влияние предварительного отжига на количество водорода, экстрагированного с ДС, указывает на то, что часть водорода, сегрегированного на ДС при ЖХТ гидрогенизации, теряет возможность участвовать в дрейфе при последующей RVA-процедуре, что подтверждает высказанное выше предположение о наличии конкурирующих процессов. Причинами наблюдаемого уменьшения экстракции водорода с дислокаций в объём кристалла могут быть: во-первых, уменьшение концентрации Н при предварительном отжиге за счёт латеральной диффузии или обратной диффузии из кристалла, во-вторых, перераспределение водорода на ДС в позиции с более сильной связью на СП интерфейсе, например, при миграции водорода к ядрам дислокаций.

Латеральная диффузия водорода вдоль СП интерфейса из «дополнительного» контакта в «основной» в процессе RVA-процедуры на последнем представляется маловероятной. Во-первых, так как сила связи водорода на дислокациях сопоставима с таковой для *VH*-пар, поскольку временные и температурные параметры процесса экстракции водорода из приповерхностной области близки для образцов с ДС и контрольных. Во-вторых, при её наличии следовало бы ожидать различие профилей на «дополнительных» контактах (Рис.26), чего не наблюдается. Обратная диффузия, также может быть исключена, так как её наличие должно было проявиться и в контрольных образцах, в которых при используемых в экспериментах температурах никого влияния предварительных отжигов нет. Таким образом, все указывает на то, что отжиг при отсутствии обратного смещения способствует переходу водорода из положения с меньшей энергии связи в более связанное состояние, что можно связать с его перемещением ближе к ядру дислокации. Отметим также, что вышесказанное объясняет необходимость термоактивации для достижения водородной пассивации глубоких уровней после ЖХТ гидрогенизации, которая отмечалась ранее [73].



а)

б)



в)

Рис.27 Профили концентрации некомпенсированной легирующей примеси, вычисленные из ВФХ после проведения «мульти-RBA» процедур а) образца с СП интерфейсом (СП,  $\alpha_{tw}=2,9^\circ$ ); б) для контрольного образца в) Сводные результаты по количеству, выявленного в результате «мульти-RBA» эксперимента водорода, для всех имеющихся разориентаций СП. Чёрные точки и чёрная сплошная линия – экспериментальные значения и аппроксимация для контрольного образца. Цветные точки и красная сплошная кривая - экспериментальные значения и аппроксимация  $y(x)= a_0(1-\exp(-0,13 \cdot V))$  для СП. Красная пунктирная кривая – результат аппроксимации  $y(x)= a_0(1-\exp(-0,08 \cdot V))$  сводных результатов, «моно-RBA» эксперимента Рис.23в.

#### **4.5 Последовательные RBA-процедуры с различными обратными смещениями («Мульти-RBA» эксперимент)**

Из результатов предыдущего раздела следует, что предварительный отжиг приводит некоторому перераспределению водорода в образцах с СП интерфейсом, увеличивая тем самым долю сильносвязанного с дислокациями водорода, который не может быть экстрагирован в объём даже при максимальных напряжениях, используемых при проведении RBA-процедур. Для определения этой доли был проведён ряд RBA-процедур с постепенным последовательным увеличением обратного смещения, начиная с нуля, результаты которых приведены на Рис.27.

Из Рис.27а,б, где приведены профили концентрации некомпенсированных акцепторов, и Рис.27в, где представлены сводные данные по полному количеству экстрагированного водорода из приповерхностной области видно, что в дислокационном образце с каждым шагом увеличения обратного смещения наблюдается монотонное увеличение количества водорода, аккумулируемого в объёме кристалла, в то время, как для контрольного образца указанные профили смещаются вглубь как единое целое, сохраняя общее количество *VH*-пар неизменным.

Значения выявленного водорода для образцов с СП интерфейсом всех разориентаций, как для каждого шага, так и итоговым количеством совпадают в пределах погрешности его определения, а его конечное значение близко к значению после 30 В RBA-процедуры, которой предшествовал одиночный отжиг при нулевом смещении ( $\sim 6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$  – см. п. 4.4). Последнее указывает на то, что уже после одного трёхчасового отжига устанавливается стабильное, для данной температуры, соотношение количества сильно- и слабосвязанного на ДС водорода, последний из которых характеризуется возможностью его выведения за пределы СП интерфейса в результате дрейфа в электрическом поле. При этом большая часть (60-70%) водорода оказывается в положении, характеризуемом сильной связью с дислокациями.

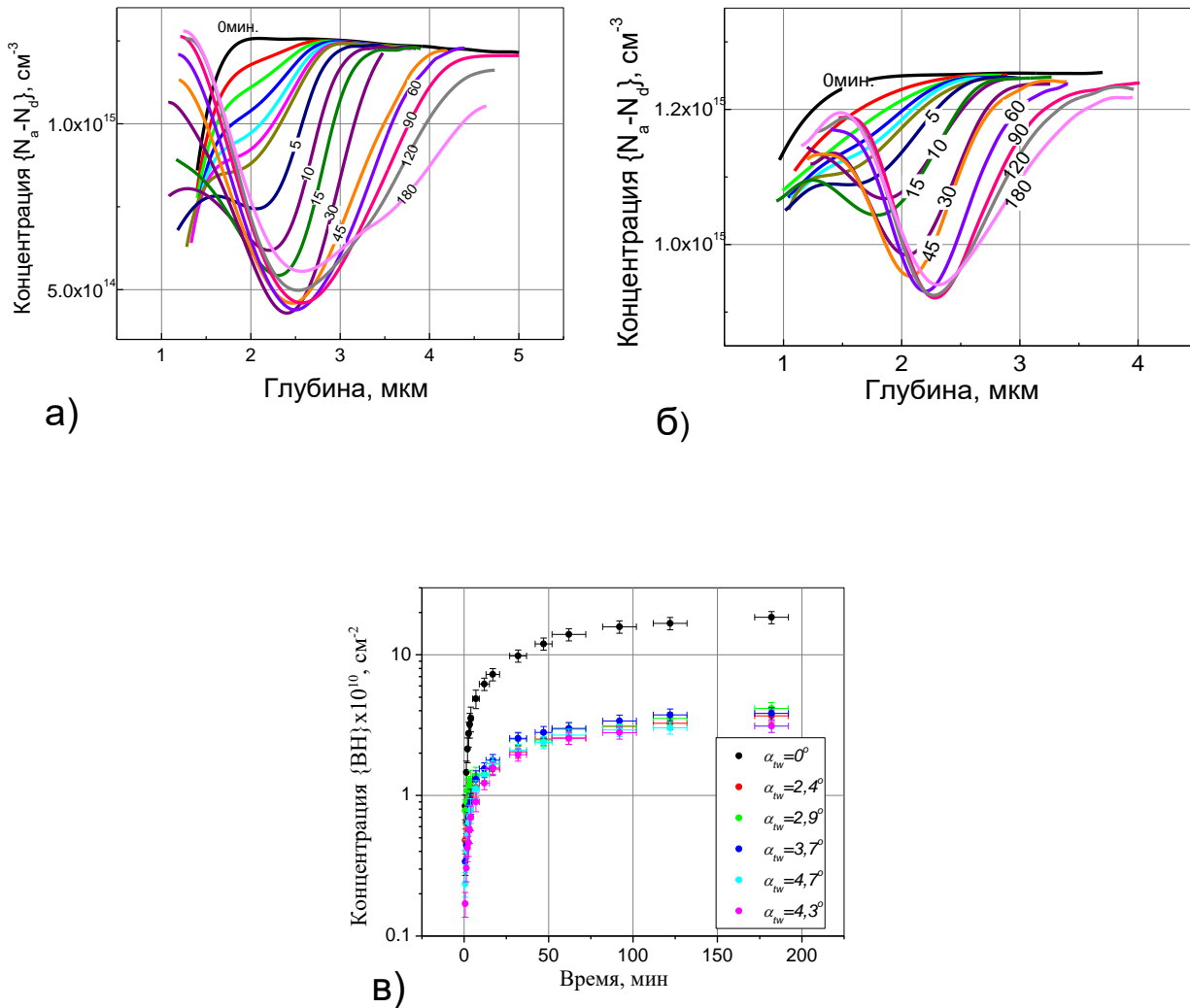


Рис.28 Эволюция профилей некомпенсированной легирующей примеси при проведении РВА-процедуры а) контрольный образец б) СП,  $\alpha_w = 2,9^\circ$ . в) Кривые кинетик, вычисленные из соответствующих профилей, демонстрирующие процесс проникновения  $H$  из приповерхностной области для СП с различными углами разориентации. Условия проведения РВА-процедуры: 380 К, -3 В, 0-3 часа.

#### 4.6 Оценка энергии связи водорода с дислокациями

Следующим логичным шагом для понимания процессов взаимодействия водорода с дислокациями СП интерфейса, является оценка его энергии связи, что можно сделать из изучения кинетик процесса экстракции водорода с ДС под действием внешнего электрического поля (дрейфа) [194].

Для этого были проведены RBA-процедуры в режиме пошагового изотермического отжига с последовательным увеличением их длительности. По завершению каждого из шагов образец погружался в жидкий азот, затем при комнатной температуре измерялись ВФХ и строились зависимости выявленных  $BH$ -пар от времени для каждой из температур RBA-обработок.

На Рис.28 приведены примеры полученных при температуре 380К данных кинетики дрейфа водорода из приповерхностной области в объём кристалла для контрольного образца и образцов с различными углами разориентации СП.

RBA-эксперименты производились в условиях «слабого» (обратное смещение 3 В) и «сильного» (обратное смещение 10 В) значений внешнего электрического поля (Рис.32).

Диффузия водорода в кремнии легированного бором при наличии внешнего поля описывается системой дифференциальных уравнений (2), однако, в нашем случае, есть возможность значительно упростить данную систему:

1) будем считать, что перемещения водорода из приповерхностной области в объём кристалла происходит главным образом в результате дрейфа.

2) будем пренебрегать процессом захвата водорода акцепторами при дрейфе в ОПЗ диода, поскольку частота диссоциации в диапазоне рабочих температур характеризуется временами  $10^2$ - $10^3$  с, что значительно превышает время дрейфа от поверхности до края ОПЗ.

#### 4.6.1 Контрольные образцы

В случае контрольных образцов, как для «слабого», так и для «сильного» внешнего электрического поля, кривые соответствующих кинетик, хорошо описывались одной единственно процессом, то есть

$$\{BH(t)\} = \{BH_{\infty}\} \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}),$$

где  $\{BH_{\infty}\}$  общее количество водорода выявленного после RBA-процедуры.

На Рис.29а представлены экспериментальные результаты, которые наглядно демонстрируют экспоненциальный характер кинетики. Для каждой из температур определялась постоянные времени процесса активации дрейфового движения водорода:

$$\frac{1}{\tau_R} = \nu = \nu_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \text{ которые, в свою очередь, дают возможность построить график}$$

Аррениуса для определения энергии активации данного процесса Рис.29б.

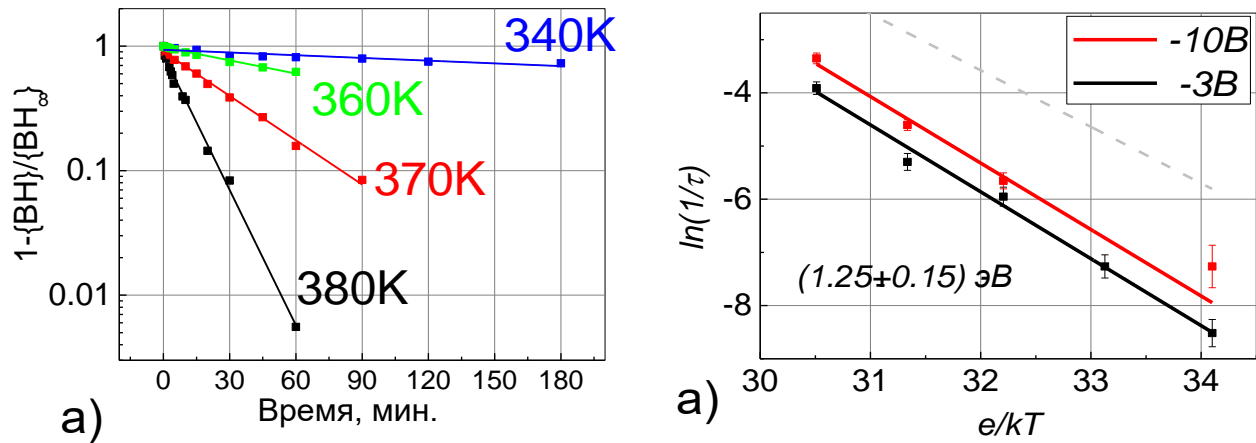


Рис.29 а) Зависимость  $1 - \{BH\} / \{BH_\infty\}$  от времени, демонстрирующая экспоненциальный характер процесса проникновения водорода в объём *Si* контрольного кристалла в результате RBA-процедуры (340-380 К, 10 В, 0-3 часа). б) Графики Аррениуса для зависимостей постоянных времени  $\ln(1/\tau)$ , определённых из  $1 - \{BH\}(t) / \{BH_\infty\}$  от температуры ( $e/kT$ ). Представлены случаи «слабого» и «сильного» внешнего электрического поля для контрольного образца. Пунктирная линия результат аппроксимации начального участка кинетики СП в случае «слабого» внешнего электрического поля ( $E_{aI} = 0,96 \pm 0,13$  эВ)

В обоих случаях энергия активации, определённая из соответствующих графиков Аррениуса, равна  $1,25 \pm 0,15$  эВ, что находится в хорошем соответствии со значениями активация *H* обусловленной диссоциацией *BH*-пар [163]. При этом частотный фактор, найденный как отсечка интерполяции линейной аппроксимации графика Аррениуса, с увеличением обратного смещения возрастает в  $\sim 2$  раза, то есть примерно пропорционально росту приложенного внешнего электрического поля (1,8 раза).

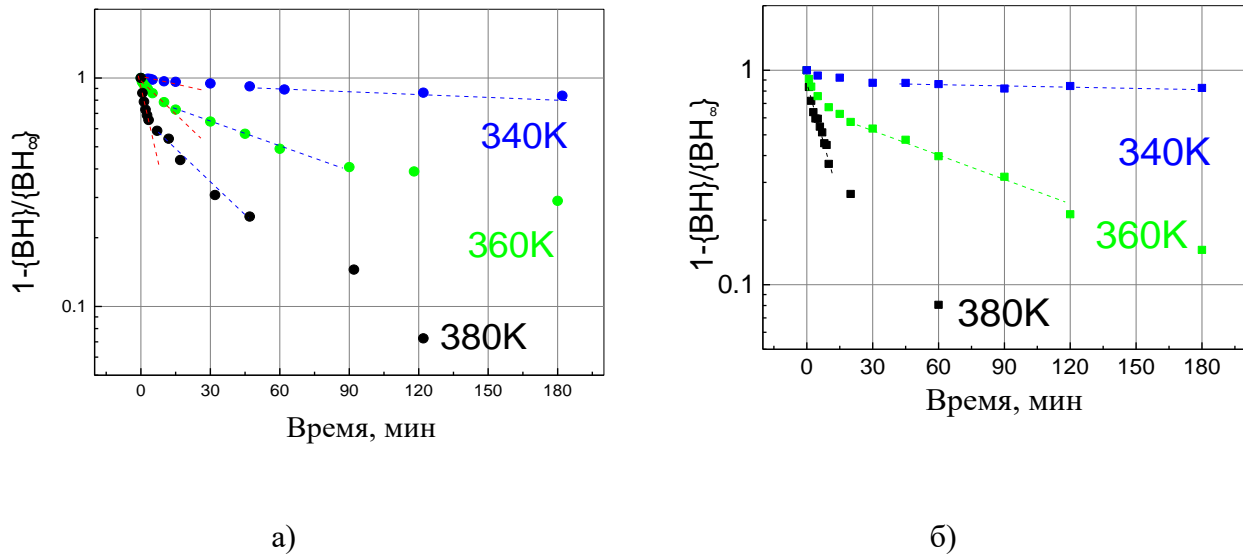


Рис.30 Зависимость  $1 - \{BH\} / \{BH_{\infty}\}$  от времени, демонстрирующая экспоненциальный характер процесса проникновения водорода в объём Si СП в результате RBA-процедуры: а) (340-380 К, 3 В, 0-3 часа). б) (340-380 К, 10 В, 0-3 часа). Пунктирные линии указывают квазилинейные участки кривых кинетик в логарифмическом масштабе.

#### 4.6.2 Образцы с СП интерфейсом. Случай «слабого» поля

Кинетики экстракции водорода в образцах с интерфейсом СП демонстрируют не экспоненциальное поведение (Рис.30). При этом форма временных зависимостей в случае «слабых» и «сильных» внешних электрических полей сильно различаются между собой. Более отчётливо это проявляется при их сравнении с кинетикой диссоциации  $BH$ -пар, как показано на примерах при 360 К (Рис.31). Данные на Рис.31 приведены к максимальному значению количества  $BH$ -пар, выявленного после «предельной» RBA-процедуры (380 К, 3 часа).

Для слабых полей (Рис.31а) кинетика СП опережает соответствующую кинетику контрольного образца, что указывает на преобладание быстрых по отношению к диссоциации  $BH$ -пар процессов. Оценку параметров данных процессов можно провести двумя различными способами. Первый заключается в поиске экспоненциальных участков экспериментальных кривых (линейные участки кривых построенных в соответствующем масштабе на Рис.30).

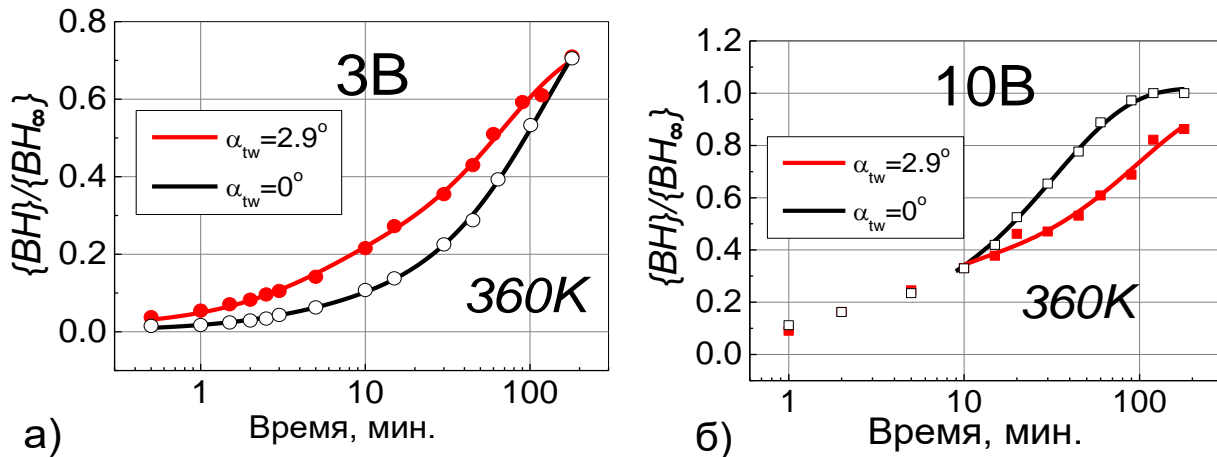


Рис.31 Сравнение кинетики образцов с СП интерфейсом и без него для случаев: а) «слабого» и б) «сильного» внешнего электрического поля. На рисунке приведены кинетики, построенные согласно ВФХ-профилям, после соответствующих 360 К RBA-процедур. Все представленные кинетики приведены к значению концентрации  $\{BH_\infty\}$  соответствующей концентрации  $BH$ -пар после «предельной» RBA-процедуры (380 К, 3 часа).

И при внимательном рассмотрении кривых на Рис.30а можно выделить, по крайней мере, два квазилинейных участка (обозначены пунктирными линиями), аппроксимация которых позволяет определить временные константы и построить графики Аррениуса (пунктирные линии на Рис.29б и Рис.33). В результате данной процедуры получаем энергии активации  $E_{a1} = 0,96 \pm 0,13$  эВ и  $E_{a2} = 1,07 \pm 0,17$  эВ, что в обоих случаях не превышает энергию диссоциации  $BH$ -пар. Однако диссоциация  $BH$ -пар, в приповерхностной области в случае «слабых» полей может обеспечить до половины выявленного в процессе RBA-процедуры водорода, поэтому при таком способе не удаётся определить вклад в значения энергии активации процесса экстракции водорода с дислокаций в чистом виде.

В связи с чем, был применён другой метод обработки данных [194], предполагая, что один из наблюдаемых процессов есть диссоциация  $BH$ -пар с постоянной времени  $\tau_{BH}$  и искомый процесс с другой постоянной времени  $\tau_{DN}$ .



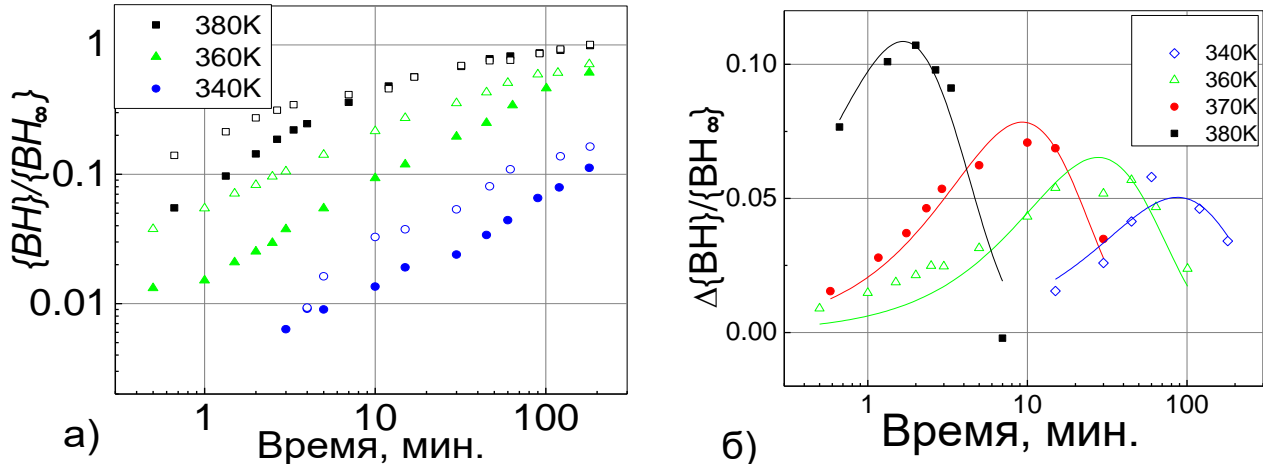


Рис.32 а) Сравнение кинетик для образцов с СП интерфейсом (полые точки) и без него (сплошные точки) в случае «слабого» внешнего электрического поля. б) Разница между соответствующими кинетиками образцов с СП интерфейсом и без него. Точки – экспериментальные значения, кривые – аппроксимация  $y = A \cdot \exp(-t/\tau_{BH}) + B \cdot \exp(-t/\tau_{DN}) + y_0$ .

Оба процесса будем считать экспоненциальными и независимыми друг от друга, а суммарный процесс рассматривать как алгебраическую сумму экспонент, что даёт нам возможность разделить их простым вычитанием нормированных на единицу кинетик для образцов содержащих СП интерфейс ( $S_{DN}$ ) и без него ( $S_{BH}$ ) (Рис.32а):

$$S_{DN} = (1 - J) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{BH}}\right) + J \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{DN}}\right)$$

$$S_{BH} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_{BH}}\right)$$

$$S_{DN} - S_{BH} = (1 - J) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{DN}}\right) + \exp\left(-\frac{t}{\tau_{BH}}\right)$$

Из последнего выражения оценка постоянной времени быстрого процесса может быть получена из временного положения максимумов полученной разницы по формуле:

$$t_m = \frac{\tau_{DN} \tau_{BH}}{\tau_{DN} - \tau_{BH}} \ln \frac{\tau_{DN}}{\tau_{BH}},$$

которая зависит только от  $\tau_{BH}$  и отношения  $\tau_{BH}$  и  $\tau_{DN}$  – характерных времён, указанных выше процессов. Отметим, что предложенный алгоритм позволяет определить величину постоянной времени неизвестного быстрого процесса, независимо от доли второго, более медленного.

Рис.32б демонстрирует результат описанного вычитания нормированных кинетик (Рис.32а) и результат подгонки исходя из известного времени диссоциации  $VH$ -пар. Полученные таким образом значения постоянных времени диссоциации водородно-дислокационных комплексов от температуры, представлены на графике Аррениуса (Рис.33), откуда энергия активации определяется как  $(0,9 \pm 0,2)$  эВ. Найденной значение заметно меньше энергии диссоциации  $VH$ -пар, и тем более, меньше наблюдаемых ранее энергий связи  $H$  на дислокациях [62; 148; 149]. Отметим также, что хотя оценка проводилась в предположении, что наблюдаемый «быстрый» процесс является моноэкспоненциальным, что, конечно же, не соответствует действительности, но подобный приём можно встретить при вычислениях глубины залегания локальных уровней в запрещённой зоне при анализе не экспоненциальных кинетик опустошения электронных состояний дислокаций в методе DLTS.

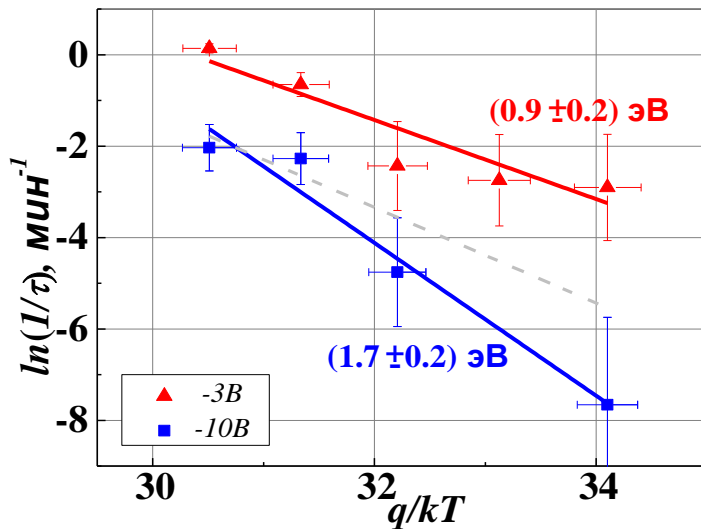


Рис.33 Графики Аррениуса, построенные из кинетик в условиях «слабого» и «сильного» полей – красная и синяя прямая соответственно. Пунктирная линия результат аппроксимации второго квазилинейного участка кинетики СП в случае «слабого» внешнего электрического поля ( $E_{a2} = 1,07 \pm 0,17$  эВ)

#### 4.6.3 Образцы с СП интерфейсом. Случай «сильного» поля

Кинетики, в случае «сильных» внешних электрических полей как видно, напротив, отстают от соответствующих кривых контрольных образцов (Рис.31б), то есть здесь доминируют относительно медленные процессы.

Для оценки характеристик, как и в случае «слабых» полей, положим, что имеет место только один «медленный» процесс, диссоциацией  $VH$ -пар в приповерхностной области и вовсе пренебрежём, так как при больших смещениях вклад последнего не превышает 15% от общего количества выявленного водорода. Моноэкспоненциальная аппроксимация

экспериментальных кривых для определения постоянных времени «медленного» процесса ( $\tau_s$ ), дала возможность построить график Аррениуса (Рис.33), из которого была получена оценка значение энергии активации «медленного» процесса. Конечные результаты могут заметно варьироваться в зависимости от выбранного квазилинейного участка от 1,4 до 1,7 эВ, на рисунке изображён предельный случай ( $1,7 \pm 0,2$ ) эВ.

К найденному предельному значению нужно относиться как к верхней границе энергии активации, слабосвязанного водорода, который находится, по всей видимости, в областях упругих деформаций вокруг дислокаций.

#### ***Выводы к главе 4***

В контрольных образцах количество водорода, выявляемого после соответствующих RBA-процедур, не зависит ни от приложенного напряжения, ни от режима проведения каждой конкретной процедуры. Энергия активации процесса миграции ( $1,25 \pm 0,15$  эВ) в данном случае определяется исключительно процессом диссоциации *ВН*-пар. При этом обнаружено, что увеличение внешнего электрического поля приводит к пропорциональному росту частотного фактора миграционного процесса, как следствие и скорости самого процесса.

Для образцов с СП интерфейсом, установлено, что наличие дислокационной сетки является препятствием для миграции водорода при ЖХТ гидрогенизации, а также при последующих низкотемпературных отжигах. Для начала миграции через СП интерфейс помимо повышения температуры необходимо также и внешнее затягивающее электрическое поле, и чем больше поле, тем эффективней процесс.

Согласно анализу изменения значения диффузионных напряжений до и после проведения RBA-процедуры, водород, аккумулированный на интерфейсе СП и его окрестности, находится в нейтральном состоянии.

Количество водорода, экстрагированного из приповерхностной области в условиях «предельной» RBA-процедуры, более чем на порядок превосходит количество водорода, который может обеспечить диссоциация *ВН*-пар в приповерхностном слое СП интерфейса. Откуда, можно сделать вывод, что большая часть водорода после ЖХТ гидрогенизации оказывается захваченной дислокационной сеткой СП интерфейса. Из полученных данных

количество водорода, захваченного на единицу длины дислокации и выявленного затем при проведении «предельной» RBA-процедуры:

$$H_d = \frac{\{BH_\infty\}}{\left(\frac{2}{d_{sc}} + \frac{1}{d_{tl}}\right)}$$

можно оценить как  $10^6 \text{ см}^{-1}$ . При этом нужно отметить, что проведённая оценка является оценкой «снизу», поскольку не учитывает сильносвязанный водород на ДС.

Кинетики миграционного процесса водорода через интерфейс СП в условиях «малого» и «большого» значения внешнего электрического поля, в отличие от контрольных образцов, характеризуются не экспоненциальным поведением. Согласно оценкам в случае «малого» внешнего электрического поля преобладает процесс с энергией активации  $(0,9 \pm 0,2)$  эВ, в то время как, для «большого» внешнего электрического поля было получено значение  $(1,7 \pm 0,2)$  эВ.

Таким образом, впервые экспериментально наблюдался слабосвязанный водород, локализованный окрестности ДС, который характеризовался широким спектром значений энергий связи, что было предсказано расчётами из первых принципов [3].

## 5. Спектроскопия комбинационного рассеяния образцов, содержащих СП интерфейс.

Согласно, приведённому выше в п. 4.3 анализу результатов ВФХ, водород в окрестности СП интерфейса находится в нейтральной форме. Под словами «нейтральная форма» может скрываться как атомарный ( $H^0$ ) или молекулярный ( $H_2$ ) водород, так и более сложная конфигурация водорода, например,  $H^*_2$ . Более того, в случае атомарного  $H^0$ , открытым также остаётся вопрос относительно его положение в кристаллической решётке  $Si$  (п. 2.4.2). Поэтому, для определения состояния и конфигурации водорода применялась дополнительные исследования спектроскопия комбинационного рассеяния (п. 3.5).

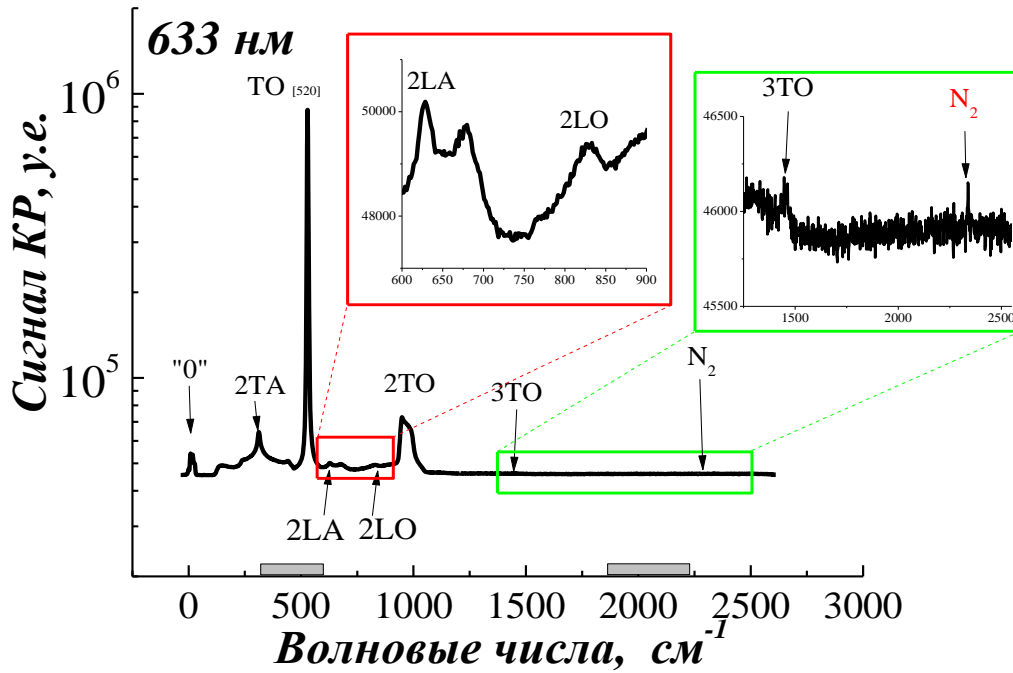
### 5.1 Объёмные образцы

Измерялись спектры СП различной разориентации обоих  $p$ - и  $n$ -типов проводимости (исходные, после ЖХТ гидрогенизации и после RBA-процедур), а также контрольные образцы без СП интерфейса. Измерения осуществлялись при комнатной температуре с помощью комплекса люминесцентной и рамановской микроспектрометрии NT-MDT Ntegra.

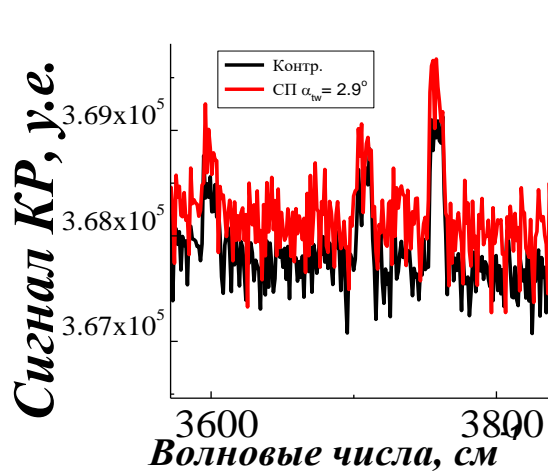
Доминирующими в спектре КР (Рис.34) являлись не представляющие для нас интереса фоновые пики и их повторения присущие кристаллическому  $Si$ , а также азотный пик окружающей воздушной атмосферы  $2330\text{ см}^{-1}$ . Кроме них в диапазоне  $3600\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  (Рис.34б и в) наблюдалась серия из трёх пиков, которые могут быть связаны с поверхностью и предысторией её подготовки перед измерениями КР.

Непосредственно после гидрогенизации в диапазоне  $3600\text{--}3800\text{ см}^{-1}$  спектра наблюдался пик  $3600\text{ см}^{-1}$  (Рис.34б,в), который в результате RBA-обработки и/или длительной выдержки на воздухе пропадал. Интенсивность данного пика одинакова как для образцов с СП интерфейсом, так и для контрольных пластин. Положение пика, а также то, что он проявляется после ЖХТ гидрогенизации, позволяет с большой долей вероятности ассоциировать его с  $H_2$  в  $T_d$ -положении, который со временем и/или в результате обработок имеет тенденцию к трансформации в более стабильную конфигурацию и/или покидает кристалл.

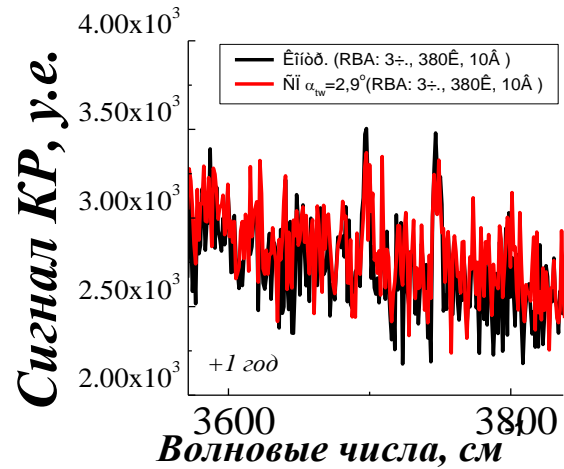
Пара пиков  $3700$  и  $3750\text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $3600\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ , для всех образцов с СП интерфейсом оказались идентичными и абсолютно неотличимые от спектров контрольных



а)



б)



в)

Рис.34 Характерные КР спектры исследуемых  $Si$  структур (контрольные и СП  $\alpha_{tw}=2,9^\circ$  образцы): а) обзорный спектр, на котором представлены акустические и оптические фоновые колебания и их повторения; б) пики, наблюдаемые непосредственно после ЖХТ гидрогенизации в диапазоне  $3600-3800\text{ см}^{-1}$ ; в) пики, оставшиеся в диапазоне  $3600-3800\text{ см}^{-1}$  после RBA-обработки и выдержке на воздухе при комнатной температуре более 1 года. Обозначения - в подписях.

пластин (Рис.34в). Природа данной пары доподлинно не установлена, анализ литературных данных указывает в пользу колебаний поверхностных  $Si-O_x$ ,  $Si-(OH)_x$  связей [120].

Поскольку КР спектры для СП и контрольных пластин во всех случаях были идентичны – ни один из обнаруженных пиков «объёмных» образцов не удалось связать с водородом на интерфейсе СП.

### 5.2 Тонкие ПЭМ плёнки. Пик $2000\text{ см}^{-1}$

Далее КР исследования проводились для образцов, представляющих собой тонкие ПЭМ плёнки сращенных пластин кремния в планарной геометрии [195], приготовленные по стандартной процедуре (см п. 4.2.).

Данный подход позволил значительно повысить чувствительность измерений КР, благодаря интерференционному усилению при одновременном снижении доли фонового сигнала за счёт уменьшения толщины образца. Первое даёт выигрыш 20-30 раз (будет рассмотрено ниже). Чтобы оценить вклад второго рассчитаем долю атомов водорода по отношению к доле атомов кремния ( $S_B$ ).

Для объёмного образца, концентрация атомов кремния:

$$n_{Si} = \frac{N_A}{V_M} = \frac{N_A \rho_{Si}}{M_{Si}} = 5 \times 10^{22} \text{ см}^{-3},$$

Что с учётом поглощения  $\alpha$  на длине волны 633 нм, даёт:

$$N_{Si} = n_{Si} \int_0^{\infty} e^{-\alpha h} dh \sim 7,5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}.$$

Проведённая ранее оценка количества водорода на интерфейсе СП (пп. 5.2 и 5.3)

составляет  $N_H \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , откуда  $S_B = \left( \frac{N_H}{N_{Si}} \right)_B \sim 1,3 \times 10^{-8}$ , что ниже чувствительности метода

$$N / N_{Si} \sim 10^{-7} - 10^{-6} \text{ [136; 137]}$$

При уменьшении толщины уменьшается доля  $Si$  атомов при том, что доля  $H$  остаётся неизменной:

$$S(x) = \left( \frac{N_H}{N_{Si}(L)} \right) = \left( \frac{N_H}{n_{Si} \cdot \int_0^{h(L)} e^{-\alpha h} dh} \right), \text{ что для } L=200\text{нм} \text{ даёт } S(L) \sim 10^{-7} \text{ и } S(L)/S_B > 10$$

Таким образом, только за счёт утонения исследуемой области удалось увеличить чувствительность более чем в 10 раз.

В эксперименте использовались ПЭМ фольги обоих типов проводимости. Контрольные образцы изготавливались на основе тыльной стороны исходных СП не содержащей вблизи поверхности какого-либо интерфейса. Гидрогенизация для данных образцов происходила при ЖХТ в растворе полирующего травителя  $HF(49\%):HNO_3(70\%) (7:1)$ . После изготовления плёнки и до проведения КР измерений образцы выдерживались в условиях окружающей атмосферы при комнатной температуре более 1 года.

КР спектры были получены при комнатной температуре на спектрометре BRUKER Senterra. Оценка диаметра пятна лазера 6-7 мкм. Реализуемая геометрия – рассеяние назад.

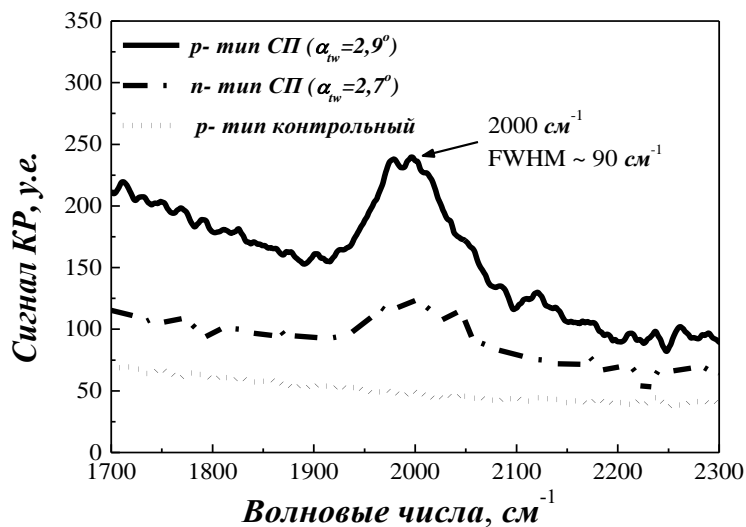


Рис.35 Сигнал КР в окрестности  $2000\text{ см}^{-1}$  для контрольного образца и для дислокационных образцов  $p$ - и  $n$ -типов. [195]

При КР исследовании ПЭМ плёнок было обнаружено, что в фольгах  $p$ - и  $n$ -типов содержащих интерфейс СП присутствует уширенный пик ( $FHWM \sim 90\text{ см}^{-1}$ ) в окрестности  $2000\text{ см}^{-1}$  (Рис.35), который не наблюдался в случае объёмных СП пластин и отсутствовал в фольгах контрольных образцов [194; 195]. На Рис.35 представлены спектры различных образцов, полученные при оптимальных условиях. Оптимальные условия соответствуют минимальной толщине ПЭМ фольги с СП интерфейсом (160-200 нм), при которой выполняется условие возникновения интерференционного усиления (будет рассмотрено ниже).



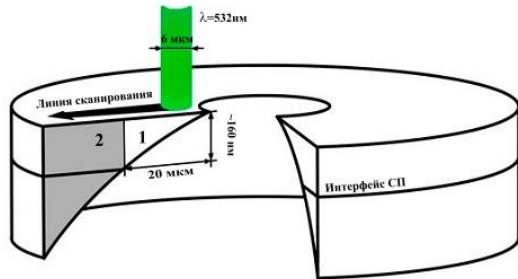
### 5.2.1 Зависимость профиля интенсивности пика $2000\text{ см}^{-1}$ по толщине ПЭМ фольги

На примере образца *n*-типа [194; 195] было проведено построение профиля интенсивности пика  $2000\text{ см}^{-1}$  в максимуме в зависимости от толщины ПЭМ фольги (Рис.36). На Рис.36а приведена схема поперечного среза с указанием направления сканирования лазерным лучом при построении профиля. По мере удаления в радиальном направлении от края центрального отверстия ПЭМ фольги к её периферии происходит возрастание толщины и можно различить две области, содержащую (область 2) и свободную от интерфейса СП (наиболее тонкое место – область 1). На Рис.36б приведено планарное изображение части ПЭМ фольги, где легко можно различить интерференционные кольца, возникающие в результате облучения образца «белым» светом. Также на рисунок, для большей наглядности сделано наложение линии сканирования, профиля интенсивности пика  $2000\text{ см}^{-1}$  в максимуме и граница областей содержащей и свободной от СП интерфейса. Граница областей соответствует месту выхода СП интерфейса на поверхность клина ПЭМ фольги, и определялась, опираясь на данные ПЭМ исследований (см. вставку Рис.36б). Откуда было определено, что интерфейс СП отстоит от начальной точки сканирования лазерным лучом на расстояние около 20 мкм. Толщина фольги в тонком месте, в свою очередь, может быть оценена по интерференционным кольцам оптического снимка (п. 5.2.2.1).

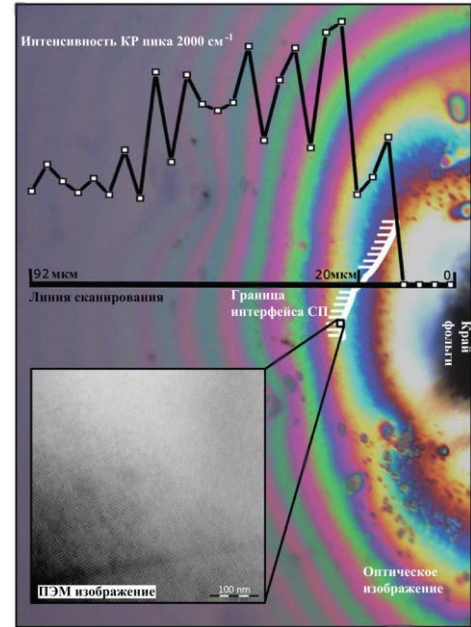
Исходя из формы профиля интенсивности пика в  $2000\text{ см}^{-1}$  вдоль линии сканирования лазерным лучом, можно выделить три участка: участок I – участок полного отсутствия сигнала  $2000\text{ см}^{-1}$ ; участок II – характеризуемый резким увеличением интенсивности пика  $2000\text{ см}^{-1}$ ; и участок III – постепенного спада интенсивности после достижения максимума.

Сопоставляя, полученный профиль с особенностями структуры фольги, можно утверждать, что с точностью до размеров пятна возбуждающего лазера: участок I соответствует ситуации, когда пятно лазера полностью находится в области 1; участок II – когда пятно лазера захватывает обе области, причём предельные случаи максимального перекрытия с областью 1 и максимального перекрытия с областью 2 отвечают появлению сигнала и максимальной его интенсивности (оптимальное условие) соответственно. Участок III, соответствует ситуации, когда пятно лазера полностью находится в области 2 и падение интенсивности объясняется ростом толщины ПЭМ фольги и связанным с этим уменьшением чувствительности и интерференционных эффектов.

Вид профиля интенсивности пика  $2000\text{ см}^{-1}$  с характерным максимумом средней его



а)



б)

Рис.36 Демонстрация эксперимента по профилированию интенсивности пиков КР. а) Схематическое изображение среза ПЭМ фольги, содержащей интерфейс СП; б) Планарное изображение, сделанное на оптическом микроскопе ( $\times 50$ ) с указанием линии сканирования, границы интерфейса СП, края фольги и профиля интенсивности пика  $2000\text{ см}^{-1}$ . На вставке представлено ПЭМ изображение для демонстрации локализации границы интерфейса СП (место выхода СП на поверхность фольги)

интенсивности при некой оптимальной толщине ПЭМ фольги отличается существенно от поведения сигнала основного фонованого  $Si$  пика КР  $520\text{ см}^{-1}$  (Рис.37), который в среднем монотонно растёт с увеличением толщины фольги, достигая насыщения при больших толщинах, превышающим глубину проникновения света. Более того, фонованый пик кремния наблюдается на протяжении всей линии сканирования, включая наиболее тонкие места ПЭМ фольги.

Этот факт, указывает на то, что пик  $2000\text{ см}^{-1}$  не связан с поверхностными колебательными модами ( $Si-H$ ,  $Si-OH$  и прочими), так как в противном случае в наиболее тонких местах интенсивность КР не была бы нулевой, а, напротив, имела бы максимальное значение.

Общее для профилей интенсивности обоих пиков как  $520\text{ см}^{-1}$ , так и  $2000\text{ см}^{-1}$ , снятых на ПЭМ фольгах СП то, что они имеют периодическую модуляцию. Локальные максимум, в первом приближении, пространственно совпадают с положением зелёных интерференционных

колец оптического снимка (Рис.36), что указывает на наличие интерференционного эффекта на длине волны близкой к длине волны возбуждающего лазера.

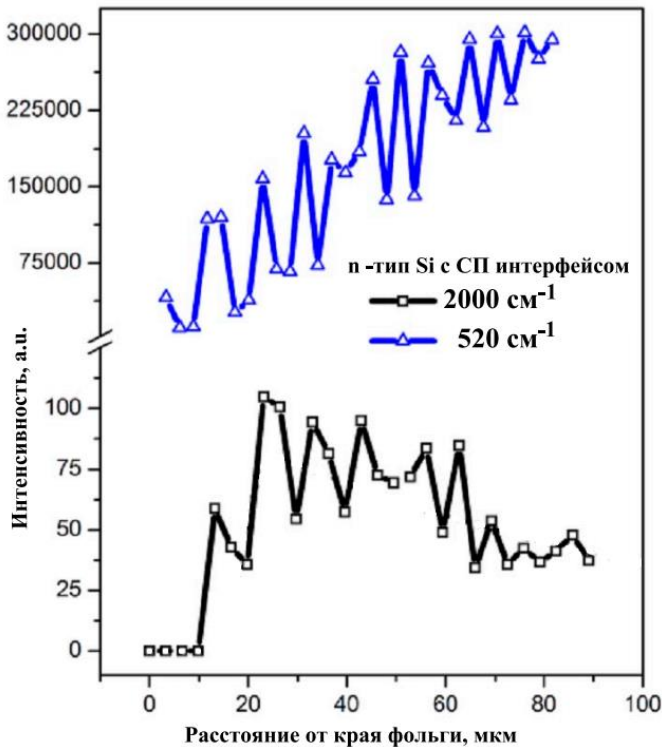


Рис.37 Сопоставление профилей интенсивности основного фоновонного пика кремния ( $520\text{ см}^{-1}$ ) и пика  $2000\text{ см}^{-1}$ .

### 5.2.2 Моделирование профиля интенсивности пика $2000\text{ см}^{-1}$ .

Прежде всего, определим зависимость толщины клина ПЭМ фольги вдоль линии сканирования лазером. Как упоминалось, удобней всего это сделать, опираясь на оптическую фотографию интерференционной картины ПЭМ фольги.

На Рис.38а приведено планарное изображение, полученное на оптическом микроскопе через зелёный фильтр с  $\lambda=550\text{ нм}$ , на котором отчётливо видна интерференционная картина, которая вызвана увеличением толщины фольги при удалении от центрального отверстия. Красная линия на фотографии соответствует линии сканирования лазерным лучом при измерениях профилей интенсивности сигнала КР на рис. 39. Положение максимумов и минимумов профиля интенсивности прошедшего света с  $\lambda=550\text{ нм}$  вдоль показанной линии соответствующей линии можно использовать для определения толщины ПЭМ фольги в зависимости от латеральной координаты.

В случае достаточно острого угла клина при расчётах интенсивности в каждой точке интерференционного максимума можно рассматривать ПЭМ фольгу как тонкую

плоскопараллельную пластинку/плёнку. Оптическая разность хода волн отражённых от верхней  $\vec{E}_1$  и нижней  $\vec{E}_2$  поверхностей для тонких плёнок  $\Delta = 2h \cdot \sqrt{n(\lambda)^2 - \sin^2 \theta} - \lambda/2$ , где  $h$  – толщина,  $\theta$  – угол падения,  $n(\lambda)$  – показатель преломления, член  $-\lambda/2$  учитывает изменение фазы волны при отражении от более плотной среды для  $\vec{E}_2$ . Принимая во внимание для нашей геометрии  $\theta = 0$ , получаем:

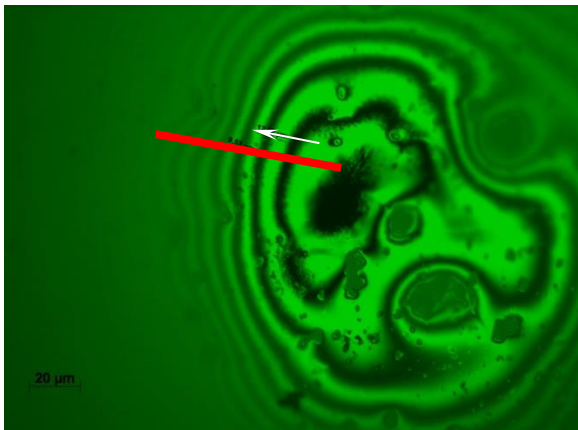
$$I = I_1 + I_2 - 2 \cdot \vec{E}_{01} \vec{E}_{02} \cos\left(\frac{4\pi n(\lambda)h}{\lambda}\right)$$

Что для интерференционных максимумов даёт:

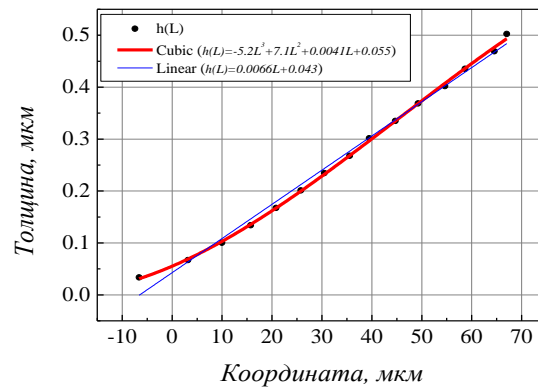
$$\frac{4\pi n(\lambda)h_{\max}}{\lambda} = \pi + 2\pi k, k \in \mathbb{Z}$$

Откуда

$$h_{\max} = \frac{\lambda}{4n(\lambda)}(1 + 2k), \quad h_{\min} = \frac{\lambda k}{2n(\lambda)}, k \in \mathbb{Z} \quad \text{и} \quad \Delta h = \frac{\lambda}{2n(\lambda)}$$



а)



б)

Рис.38 Исследуемая ПЭМ плёнка кремния  $n$ -типа. а) Изображение, полученное в оптическом микроскопе при 50-ти кратном увеличении и обработанное с помощью программы Gatan DigitalMicrograph. Красная линия указывает направление проведения профилирования интенсивности КР сигналов (Рис.37). б) Рельеф плёнки в области сканирования лазерным лучом (чёрные точки), а также его линейная и кубическая аппроксимации.

Применяя выражения для толщины, с учётом  $n(\lambda=550) \approx 4,1$ , получаем для первого максимума  $H_0 \approx 33,5$  нм и расстояние между ближайшими максимумами/минимумами  $\Delta h \approx 67$  нм. Сопоставляя положение максимумов/минимумов со значениями теоретически определённых толщин из приведённых выше выражений, можно построить профиль рельефа поверхности  $H(L)$  где  $L$  – координата вдоль линии КР сканирования Рис.38б.

Таким образом, на основе интерференционной картины была получена зависимость изменения толщины ПЭМ плёнки вдоль линии сканирования, что и будет использовано далее для получения зависимости интенсивности спектральных сигналов комбинационного рассеяния от толщины плёнки.

Рассмотрим процессы (Рис.39), происходящие в объёме ПЭМ фольги, которые необходимо учесть для расчёта зависимости интенсивности КР сигнала от её толщины вдоль линии сканирования лазерным лучом, которое происходит согласно выражению, найденному выше (кубическая аппроксимация  $H(L) = -5,2 \times 10^{-7} L^3 + 7,1 \times 10^{-5} L^2 + 0,0041L + 0,055$ ). Ниже приведены параметры, которые буду использованы в дальнейшем при расчётах и оценках:

$$A = \frac{2\pi n}{\lambda},$$

$$A' = \frac{2\pi n'}{\lambda'}$$

$\lambda=532$  нм – длина волна исходного лазерного луча

$\lambda=595$  нм – длина волна КР сигнала ( $2000 \text{ см}^{-1}$ )

$n=4,1$ ;  $n'=3,95$  – коэффициенты преломления для возбуждающего луча и сигнала КР

$\alpha=6,6 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ ;  $\alpha'=4,0 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$  – коэффициенты поглощения в Si для возбуждающего лазерного луча и сигнала КР.

$h_i$  – глубина залегания СП интерфейса (0,17 мкм)

$h(x)$  – толщина ПЭМ фольги в зависимости от координаты вдоль линии сканирования

$R=37,3\%$ ;  $R'=35,5\%$  – коэффициенты отражения вакуум-Si для возбуждающего лазерного луча и сигнала КР

$\gamma, \gamma'$  – параметр эффективности рассеяния на СП интерфейсе ( $\gamma, \gamma' \ll 1$ )

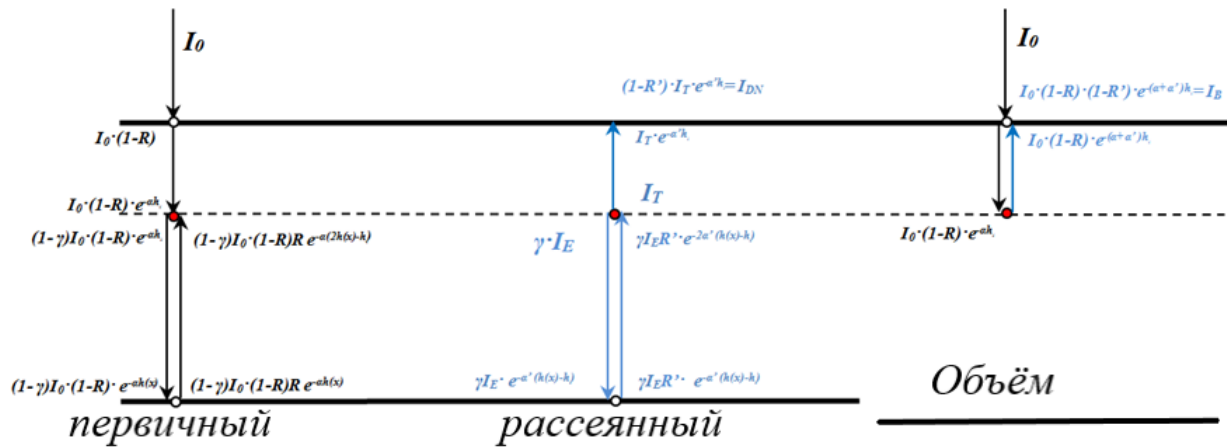


Рис.39. Диаграмма процессов отражения и рассеяния света, происходящих в тонкой ПЭМ фольге и в объёмном кристалле. Чёрными линиями обозначен ход лучей возбуждающего лазера, синими – лучи КР сигнала.

*Толстая часть фольги.* В этой части фольги толщина такова, что возбуждающий луч полностью поглощается прежде, чем достичь СП интерфейса после отражения от нижней внутренней поверхности кристалла и имеет место только один акт рассеяния (Рис.39 правая схема). Но прежде, чем произойдёт данный акт, исходный возбуждающий луч, проходя через верхнюю поверхность ПЭМ фольги, потеряет интенсивность за счёт частичного отражения внешней поверхностью  $(1-R)$ , затем по мере прохождения объёмной части, испытывает поглощение ( $\sim e^{-\alpha h(x)}$ ) и только после этого на интерфейсе СП произойдёт рассеяние  $(\gamma)$ . Таким образом, интенсивность КР на СП непосредственно после рассеяния будет  $\gamma I_0(1-R) \cdot e^{-\alpha h_i}$ . Перед тем как покинуть кристалл данный сигнал снова частично поглощается ( $\sim e^{-\alpha' h(x)}$ ) и отражается от верхней внутренней поверхности  $(1-R')$ . Итоговая интенсивность, таким образом:  $I_B = \gamma I_0(1-R)(1-R') \cdot e^{-(\alpha+\alpha')h_i} = I'_B(1-R') \cdot e^{-\alpha' h_i}$ . Указанная интенсивность относится к КР сигналу, распространяющемуся по нормали к поверхности, несмотря на то, что при рассеянии сигнал распространяется во всех направлениях, но в виду геометрии эксперимента последним будем пренебрегать.

*Тонкая фольга.* В тонких местах ПЭМ фольги может происходить многократное отражение от внутренних поверхностей, что должно приводит к появлению стоячих волн и

интерференции, как для возбуждающего лазерного луча, так и для рассеянного КР излучения. В левой части на Рис.39 изображён ход лучей в объёме ПЭМ фольги с указанием выражений для интенсивностей процессов отражения, поглощения и рассеяния для возбуждающего лазера (чёрные стрелки), в центральной - аналогичная схема для КР излучения (синие стрелки). Обе схемы отвечают случаю однократного отражения от нижней внутренней поверхности ПЭМ фольги.

Для расчёта результирующей интенсивности необходимо, прежде всего, вычислить амплитуду/интенсивность стоячей волны от возбуждающего лазера в точке локализации СП интерфейса, поскольку именно она будет определять интенсивность искомого КР сигнала. Волна КР излучения, в свою очередь, распространяется во всех направлениях, но его часть, выходящая по нормали поверхности фольги, также образует стоячую волну, амплитуда которой и определяет его результирующую интенсивность.

Для нахождения амплитуды/интенсивности возбуждающего луча удобно разделим его на два потока «падающий» и «отражённый». «Падающий» поток – это та часть потока, которая подходит к СП интерфейсу сверху, «отражённый» соответственный снизу.

Первичный «падающий» луч доходит до СП с интенсивностью  $\zeta^2 = I_0(1-R) \cdot e^{-\alpha h_i}$ . После каждой пары отражений от нижней и верхней внутренних поверхностей интенсивность ослабевает в  $\nu^2 = (1-\gamma)^2 R^2 \cdot e^{-2\alpha h(x)}$  и претерпевает сдвиг фазы на  $\eta = 2Ah(x) + 2\pi$ . Таким образом, результирующая амплитуда «падающего» луча будет результатом векторного сложения амплитуд исходного «падающего» луча и амплитуд после каждой пары отражений:

$$I'_E = \zeta^2 \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \left( \sum_{i=0}^N \nu^i \cdot \cos(N\eta) \right)^2 + \left( \sum_{i=0}^N \nu^i \cdot \sin(N\eta) \right)^2 \right)$$

Аналогично и для результирующего «отражённого» потока, где интенсивность первичного «отражённого»  $(\beta\zeta)^2 = (1-\gamma)I_0(1-R)R \cdot e^{-\alpha(2h(x)-h_i)}$ :

$$I''_E = \beta^2 I'_E = (\beta\zeta)^2 \cdot \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \left( \sum_{i=0}^N \nu^i \cdot \cos(N\eta) \right)^2 + \left( \sum_{i=0}^N \nu^i \cdot \sin(N\eta) \right)^2 \right)$$

Принимая во внимание сдвиг фазы  $\theta = 2A(h(x) + h_i) + \pi$  из-за разности хода волн «падающего» и «отражённого» потоков, получаем выражение для интенсивности

возбуждающего луча (произведена нормировка на величину  $I_B = \zeta^2$ ) в точке локализации СП интерфейса:

$$\begin{aligned} \frac{I_E}{\zeta^2} &= \frac{I'_E}{\zeta^2} + \frac{I''_E}{\zeta^2} + 2 \frac{(I'_E I''_E)^{\frac{1}{2}}}{\zeta^2} \cdot \cos(\theta) = \frac{I'_E}{\zeta^2} (1 + \beta^2 + 2\beta \cdot \cos(\theta)) = \\ &= (\lim_{N \rightarrow \infty} ((\sum_{i=0}^N v^N \cdot \cos(N\eta))^2 + (\sum_{i=0}^N v^N \cdot \sin(N\eta))^2) (1 + \beta^2 - 2\beta \cdot \cos(2A \cdot (h(x) - h_i))) \end{aligned}$$

Согласно данному выражению на Рис.40а воссоздан нормированный профиль интенсивности возбуждающего луча вдоль линии сканирования лазером. Данная зависимость показывает выигрыш в интенсивности возбуждающего луча за счёт интерференции в тонкой плёнке.

После рассеяния возбуждающего луча на СП интерфейсе, он становится источником когерентной КР волны ( $\gamma I_E$ ), которая распространяется во всех направлениях (Рис.39 центральная схема). Как и раньше рассматриваем излучение, которое распространяется по нормали к поверхности. Часть потока идёт к нижней внутренней поверхности ПЭМ фольги, отражается ( $R'$ ) от неё и возвращается обратно к СП интерфейсу, где встречается с потоком, который исходит от источника в противоположном направлении (к верхней внутренней поверхности). По аналогии с возбуждающим лазерным лучом здесь имеют место интерференция между «падающим» и «отражённым» ( $\beta' \xi$ )<sup>2</sup> =  $\gamma I_E R' \cdot e^{-2\alpha'(h(x)-h_i)}$  КР лучом. Первичный «падающий» имеет интенсивность  $\xi^2 = \gamma I_E$ , первичный «отражённый» – ( $\beta' \xi$ )<sup>2</sup> =  $\gamma I_E R' \cdot e^{-2\alpha'(h(x)-h_i)}$ , сдвиг фаз между «падающий» и «отражённым» лучами  $\theta' = 2A'(h(x) + h_i)$ . Делая замены в соответствующих выражениях, полученных для возбуждающего луча ( $\zeta^2 \rightarrow \xi^2, \beta \rightarrow \beta', \eta \rightarrow \eta', \theta \rightarrow \theta', v \rightarrow v'$ ), имеем:

$$\frac{I_R}{\gamma I_E} = (\lim_{N \rightarrow \infty} ((\sum_{i=0}^N v^N \cdot \cos(N\eta))^2 + (\sum_{i=0}^N v^N \cdot \sin(N\eta))^2) (1 + \beta'^2 - 2\beta' \cdot \cos(2A' \cdot (h(x) - h_i)))$$

Согласно данному выражению выигрыш в интенсивности КР источника за счёт интерференции в тонкой плёнке достигает множителя 3 (Рис.40б)

Результирующая интенсивность КР от СП интерфейса ( $I_{DN}$ ) равна:

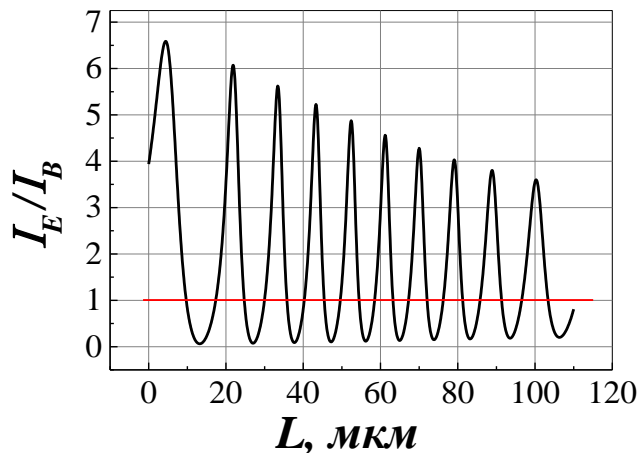
$$I_{DN} = (1 - R') I_R \cdot e^{-\alpha' h_i}$$

С учётом приведённых выше выражений, нормированная на  $I_B$ , величина  $I_{DN}$ :

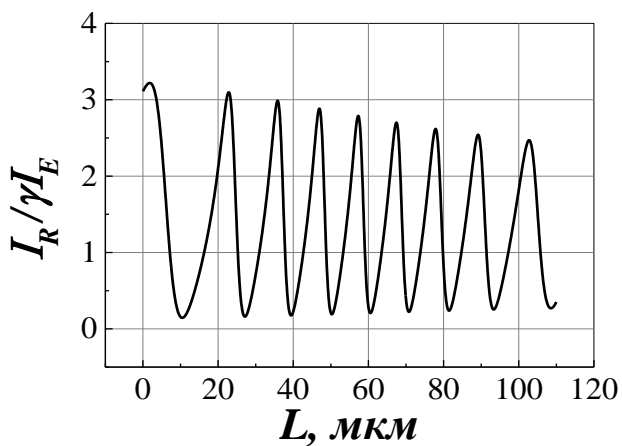


$$\frac{I_{DN}}{I_B} = \frac{I_R}{\gamma I_E} \cdot \frac{I_E}{\zeta^2} \quad (9)$$

Профиль данной величины изображён на **Ошибка! Источник ссылки не найден.** Как видно из графика, максимальный выигрыш в чувствительности - около 25 раз, Кроме того, из-за несовпадения периодов интерференций возбуждающего и КР лучей в окрестности 60 мкм наблюдается биение.



а)



б)

Рис.40 Профили интенсивностей вдоль линии сканирования ПЭМ фольги лазером: а) возбуждающего луча ( $I_E$ ), нормированный на величину интенсивности возбуждающего луча в объёмном образце ( $I_B$ ), б) источника локализованного на СП интерфейсе КР излучения, приведённого к величине  $\gamma I_E$

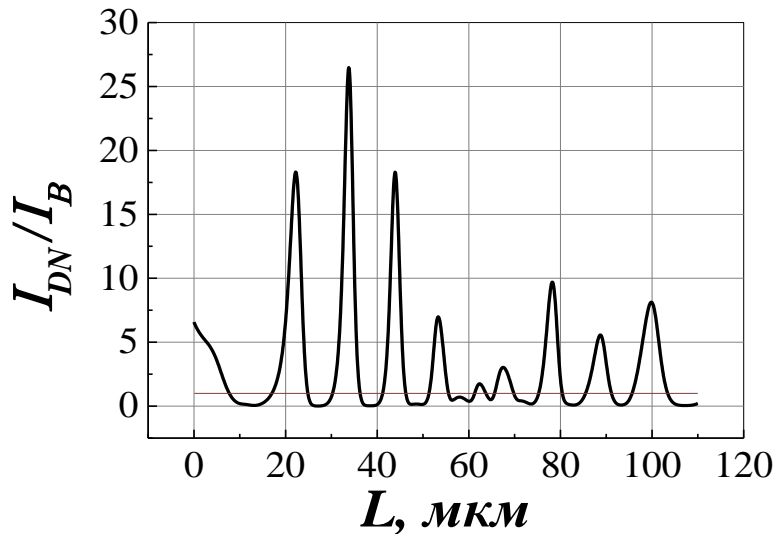


Рис.41 Профиль интенсивности результирующая интенсивность КР от СП интерфейса вдоль линии сканирования лазером, нормированный на аналогичную величину в объёмном образце.

Чтобы перейти от рассмотрения  $\delta$ -образного источника к источнику с гауссовым распределением интенсивности произведём свёртку конечного выражения для результирующего КР сигнала (9) с соответствующей функцией Гаусса. Вдоль линии сканирования такую функцию можно определить следующим образом:

$$I_L(L) = \frac{I_0}{\Delta L} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi^3}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{(\Delta L)^2} L^2\right),$$

где  $\Delta x$  – полуширина ( $\Delta L = 7 \mu\text{м}$ ). В итоге получаем следующее выражение:

$$I_{\Sigma}(L) = S(L) \int_{x_0}^{\infty} I_L(L-t) I_{DN}(t) \theta(t-t_i) dt,$$

где  $\theta(T-T_i)$  учитывает, то, что сигнал от СП интерфейса, появляется только при толщине ПЭМ фольги  $H \geq H_i = 180 \text{ нм}$ ,  $S(L)$  – учитывает то, что с увеличения толщины ПЭМ фольги уменьшается чувствительность к КР сигналу на  $2000 \text{ см}^{-1}$  (см п 6.2). Результаты вычислений представлены на Рис.42.

Как видно из рис.45 теория хорошо описывает положения максимумов на экспериментальной кривой, а также наличие биений в районе 60 мкм. Некоторое расхождение по абсолютным значениям может быть объяснено рассеянием света на неидеальной поверхности фольги.

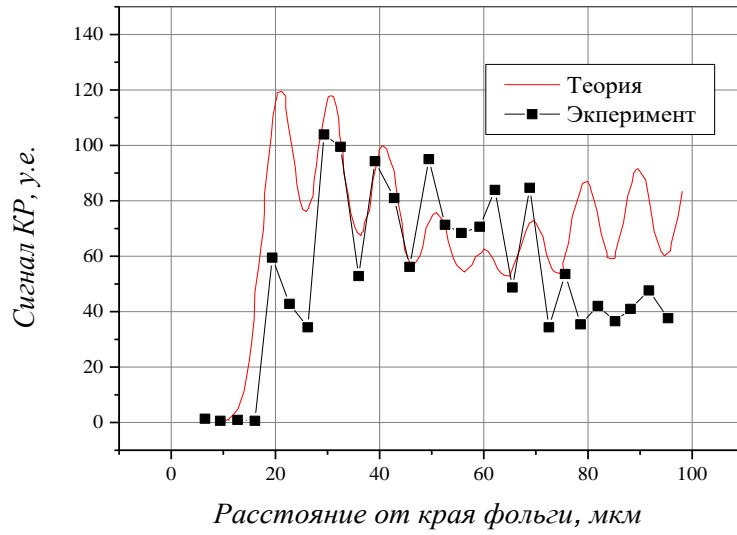


Рис.42 Сравнение экспериментальных точек (черный цвет) и расчетной кривой (красный).

### 5.3 Влияние высокотемпературного отжига на интенсивность пика $2000\text{ см}^{-1}$

Влияние температурных обработок [194; 195]. на интенсивность пика  $2000\text{ см}^{-1}$  было изучено в результате последовательных отжигов ПЭМ фольги  $p$ -типа в течение часа при температурах  $150^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$ . Отжиги осуществлялись в вакуумной камере при давлении  $10^{-5}$  торр. После каждого из отжигов область фольги с СП интерфейсом подвергалась КР сканированию. Сканирование происходило вдоль одного и того же направления. Изменение пика  $2000\text{ см}^{-1}$  после отжига при оптимальных параметрах измерениях КР представлено на Рис.43.

По мере проведения отжигов, наблюдается уменьшение интенсивности  $2000\text{ см}^{-1}$ . Уменьшение интенсивности пика при  $150^\circ\text{C}$  может быть вызвано частично с экстракцией водорода, частично с его переходом в другие формы, которые не характеризуются колебаниями в окрестности  $2000\text{ см}^{-1}$ . Оставшийся же водород, по всей видимости, переходит в более связанное с дислокацией состояние, что выражается в небольшом смещении пика в сторону меньших длин волн [196], а также в уменьшении его полуширины, вследствие более узкого распределения водорода по энергиям связи в окрестности дислокации по сравнению с исходным кристаллом. Отжиг при температуре  $500^\circ\text{C}$ , соответствует полной экзодиффузии из кристалла не связанного на дислокациях водорода [148]. Но, как видно, из Рис.43, пик  $2000\text{ см}^{-1}$  остаётся, что лишний раз свидетельствует о том, что наблюдается именно водород

на ДС, который характеризуется сильной связью с дислокациями [62; 148], и для экстракции которого необходимы более высокие температуры и/или более длительные времена отжига.

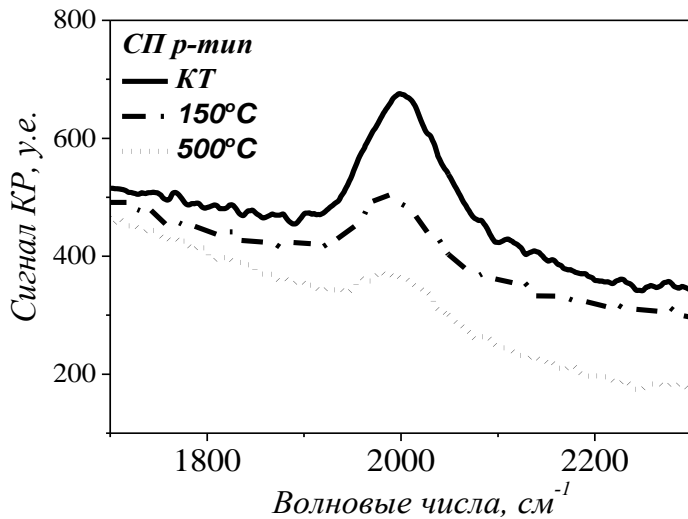


Рис.43 Влияние часовых отжигов на форму и интенсивность пика 2000 см<sup>-1</sup> в ПЭМ фольге p-типа ( $\alpha_{nv}=2.9^\circ$ ). Параметры отжигов указаны на рисунке, отжиги проводились при вакууме 10<sup>-5</sup> торр.

### Обсуждения и выводы к главе 5

В спектрах объёмных образцов помимо фоновых спектров удалось детектировать пик 3600 см<sup>-1</sup> соответствующий молекулярному водороду в тетраэдрической пустоте решётки кремния. Указанная линия обнаруживается непосредственно после ЖХТ гидрогенизации и пропадает после непродолжительной выдержке на атмосфере. Объяснить это можно выходом H<sub>2</sub> на поверхность вследствие его чрезвычайно низкой растворимости в кремнии при комнатной температуре. Последнее, вероятно, было причиной того, почему в литературе отсутствуют сведения о регистрации подобной линии после обработки кремния в растворе кислот. Интенсивность этой линии составляла примерно 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> от интенсивности основной линии кремния. Сделать точную оценку концентрации молекул из этих данных затруднительно, так как нам неизвестны их сечения. Однако для атомарного водорода в аморфном гидрогенизированном кремнии [197] интенсивность водородной линии по отношению к фоновому пику близка (по порядку величины) к отношению концентрации водорода и атомов кремния. Если это условие применимо и к молекулярному водороду, то его концентрация составила бы более 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> в пересчёте на глубину поглощения возбуждающего света.

Использование, тонких ПЭМ фольг содержащих СП интерфейс, позволяет значительно повысить чувствительность регистрации КР сигнала. Применение данной

экспериментальной техники позволило обнаружить пик КР при  $2000\text{ см}^{-1}$  в образцах с СП интерфейсом.

Отметим также, что сигнал от любого источника рассеяния, равномерно распределённого по объёму, должен характеризоваться монотонным (без учёта интерференционной модуляции) ростом интенсивности при увеличении толщины исследуемого материала вплоть до толщины, при которой происходит полное поглощение возбуждающего сигнала. Такое поведение, имело место в случае КР сигнала от оптических фононов  $520\text{ см}^{-1}$  (Рис.37). Для поверхностного КР сигнала должно, ожидается монотонное уменьшение сигнала при увеличении толщины ПЭМ фольги.

В нашем же случае имеет место характерная особенность профиля интенсивности  $2000\text{ см}^{-1}$  в виде максимума интенсивности при толщине соответствующей глубине залегания интерфейса СП. Последнее указывает на прямую или косвенную связь обнаруженного нами КР сигнала с ДС. С другой стороны, большое количество водорода, сегрегированного СП интерфейсе п. 4.2, спектральное положение характерное для растяжения *Si-H* связей [95; 198] и чувствительность к отжигам указывает на связь сигнала  $2000\text{ см}^{-1}$  с водородом или ВСК.

В литературе можно встретить ряд водородных пиков с подобным спектральным положением, это:

- водород на поверхности кремния [120]
- атомарный положительный водород в ВС положении [104; 126]
- водород на оборванных *Si-H* связях на ГРЗ [122; 123]
- *Si-H* в аморфном кремнии [48; 197]

Первые два варианта можно сразу исключить из дальнейшего рассмотрения в виду их относительной нестабильности. Так сигнал от поверхностных *Si-H* появляется непосредственно после обработки образцов в плавиковой или азотной кислотах и постепенно спадает вплоть до нуля, после выдержки на атмосфере в течение месяца или отжиге [121]. Сигнал от  $H^+_{BC}$  появлялся после низкотемпературной протонной имплантации и исчезает уже при  $200\text{ К}$  [104; 126]. Исследуемые же нами образцы выдерживались на атмосфере более года и подвергались отжигам вплоть до  $500^\circ\text{C}$ .

Водородные КР линии, обнаруженные в  $\alpha$ -*Si* и на границах зёрен кремния, напротив, крайне схожи по своим параметрам ( $2000\text{ см}^{-1}$  и  $FWHM \sim 100\text{ см}^{-1}$ ) и стабильности к линии обнаруженной нами, что указывает на идентичность конфигураций водорода во всех трёх

случаях. Происхождение этого сигнала на границах зёрен объяснялось водородом на оборванных связях, в то время как наши эксперименты показывают, что более вероятным представляется позиция водорода в центре кремниевых связей, длина которых варьируется в области полей упругих напряжений дислокаций, поскольку максимальная величина сигнала наблюдается до всякой термической обработки, когда значительная часть водорода является слабосвязанной и может быть легко экстрагирована с дислокаций электрическим полем.

## 6. Глубокие уровни в кремнии с интерфейсом СП

Данная глава посвящена изучению взаимодействия водорода с электрически активными центрами, расположенными в непосредственной близости и на ядре дислокации. Это третий этап рассмотрения процесса водородной пассивации протяжённых дефектов. Согласно литературным данным, водород на ядре дислокации характеризуется относительно сильной энергией связи [62; 148] и способен пассивировать центры [175], ответственные за дислокационные ГУ, для активации процесса пассивации необходимы термические отжиги [73]. Таким образом, можно ожидать, что водород, участвующий в нейтрализации дислокационных ГУ, является тем самым водородом, что переходит в сильносвязанное состояние при предварительных отжигах и при проведении «мульти»-РВА экспериментов, описанных выше.

Прежде чем говорить о ГУ соответствующих центрам на интерфейсе СП и о влиянии водорода на их активность, необходимо однозначно установить локализацию всех обнаруженных центров. Для чего необходимо сопоставить структуру ГУ диодов с интерфейсом СП и без, приготовленных идентичных образом.

Поскольку исходные пластины представляли собой чистый кремний для микроэлектроники, то не приходится ожидать каких бы то ни было ГУ в его объёме. Однако в процессе приготовления диодов Шоттки не исключено появление ГУ, локализованных в узкой приповерхностной области кристалла [199; 200; 201]. Данные ГУ могут значительным образом усложнить анализ результатов для ГУ центров на интерфейсе СП. Последнее обусловлено тем, что малая глубина залегания интерфейса СП, приводит к необходимости прикладывать положительный импульс [20] для изменения зарядового состояния центров, что с большой вероятностью приведёт к перезарядке центров и в приповерхностной области, и, как следствие, в DLTS спектре будут присутствовать пики ГУ от обоих наборов.

В данной работе, главным образом, исследовались диоды на базе *p-Si* изготовленные тремя способами: ионное распыление *Ti* мишени, термическое испарение *Ti* электронным пучком и резистивное термическое испарение *Ti*. Основные различия в спектрах DLTS для каждого типа диодов демонстрируются ниже.

### 6.1 ГУ приповерхностной области контрольных образцов

Исследованию ГУ, возникающих в процессе изготовления металлических контактов, посвящено немалое количество работ [199; 200; 201], главным выводом которых является то, что все известные методы распыления металлов, за исключением резистивного термического испарения, приводят к генерации дефектов в узкой приповерхностной области полупроводников, а возникающие центры являются либо комплексами СТД, либо C/O-содержащими центрами.

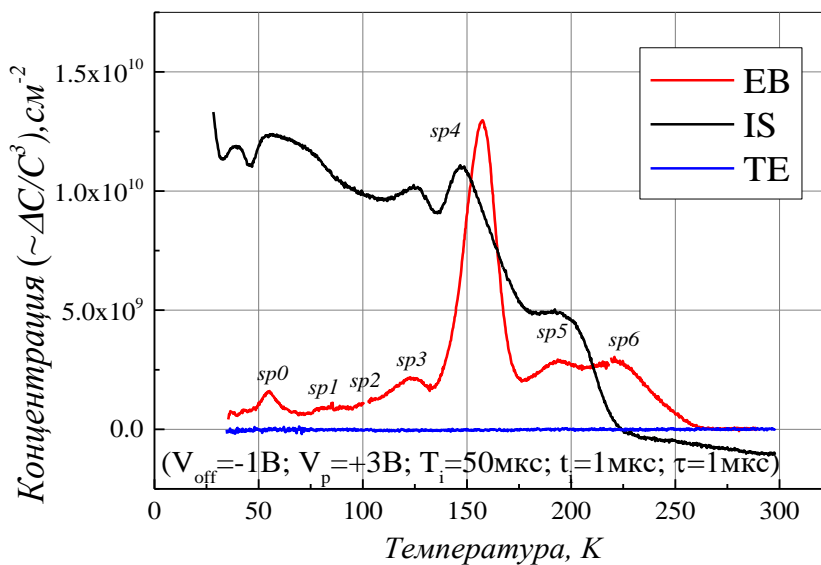


Рис.44 Спектры DLTS диодов, приготовленных различными способами (электронное испарение (EB), ионное распыление (IS) и термическое испарение (TE) титана). Условия измерений спектров указаны на рисунке. Величина сигнала DLTS приведена к концентрации ГУ согласно выражению (4).

В настоящей работе использовались различные техники изготовления контактов для диодов Шоттки, а типичные для них спектры DLTS, представлены на Рис.44. Для удобства сравнения данных спектров со спектрами ГУ на интерфейсе СП, концентрация ГУ рассчитывалась согласно выражению (4), где  $x_d=170$  нм, то есть соответствует глубине залегания СП интерфейса. Последнее, конечно же, некорректно, поскольку дефекты, сгенерированные в процессе изготовления контактов, локализованы в узкой приповерхностной области от 0 до  $x_s \sim 10$  нм. Оценку истинной суммарной концентрации ГУ для электронного и ионного распыления можно провести согласно выражению:

$$N_{\Sigma} = \frac{\Delta C \cdot \Delta V}{qx_s A} \quad (9)$$



что, учитывая величину «ступеньки» на ВФХ при низких температурах ( $\Delta V \sim 1\text{В}$  при 40 К), даёт величину  $N_{\Sigma} \sim 10^{17} \text{см}^{-3}$ .

Результаты DLTS Рис.44 находятся в качественном соответствии с литературными данными, а именно отсутствие ГУ в случае резистивного термического испарения  $Ti$ ; и серия из нескольких пиков ( $sp0$ - $sp6$ ) в случае электронного испарения и ионного распыления  $Ti$ . Для ионного распыления  $Ti$ , ко всему прочему наблюдается растущий с понижением температуры фоновый сигнал. Природа данного фонового сигнала неизвестна, более того, упоминаний о нём в литературе не найдено.

## 6.2 ГУ на интерфейсе СП

*Резистивное термическое испарение (РТИ).* На Рис.45 представлены спектры DLTS диодов, изготовленных резистивным термическим испарением  $Ti$ . Поскольку в контрольных образцах приготовленных подобным образом каких-либо ГУ нет, то можно с уверенностью сказать, что наблюдаемые здесь уровни принадлежат исключительно электрически активным центрам на интерфейсе СП и его окрестности. Согласно этим данным, в спектре можно выделить ряд пиков: мелкие низкотемпературные уровни  $Sh_1$  и  $Sh_2$  и плохо разрешаемые ГУ  $B$ ,  $F_0$ ,  $F_1$ ,  $F$  из широкого температурного диапазона 100-250 К.

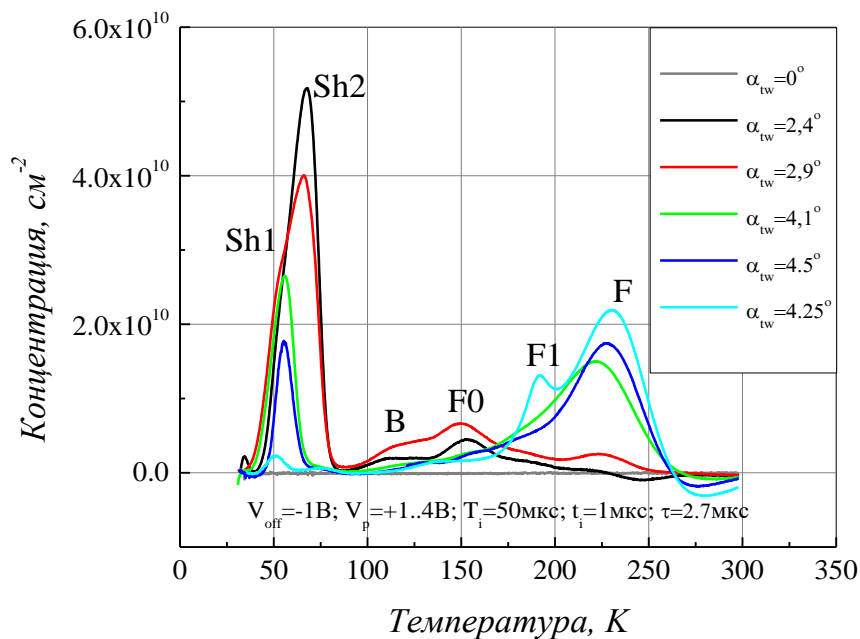


Рис.45 Спектры DLTS диодов с СП интерфейсом различной разориентации, изготовленных резистивным термическим испарением. Условия измерений спектров указаны на рисунке, углы разориентации СП пластин в подписи к рисунку

Сигнал обратной полярности в окрестности 240-280 К вызван, по всей видимости, инъекцией неосновных носителей из металлического контакта при приложении заполняющих импульсов в прямом направлении диода, как это обсуждалось ранее [202]. Далее сигнал DLTS обратной полярности не обсуждается.

Величина заполняющего импульса варьировалась от  $V_p=+1$  В, в случае контрольного диода ( $\alpha_{tw}=0^\circ$ ), до  $V_p=+4$  В, для диодов с СП интерфейсом. Заполняющий импульс выбирался, исходя из низкотемпературных измерений ВФХ (Рис.46), и отвечал условиям заполнения всех ГУ на интерфейсе СП. При измерениях СП в условиях низких температур (40 К) на ВФХ наблюдает «ступенька», отвечающая пиннингу уровня Ферми на ГУ, а её окончание соответствует полному их заполнению [203].

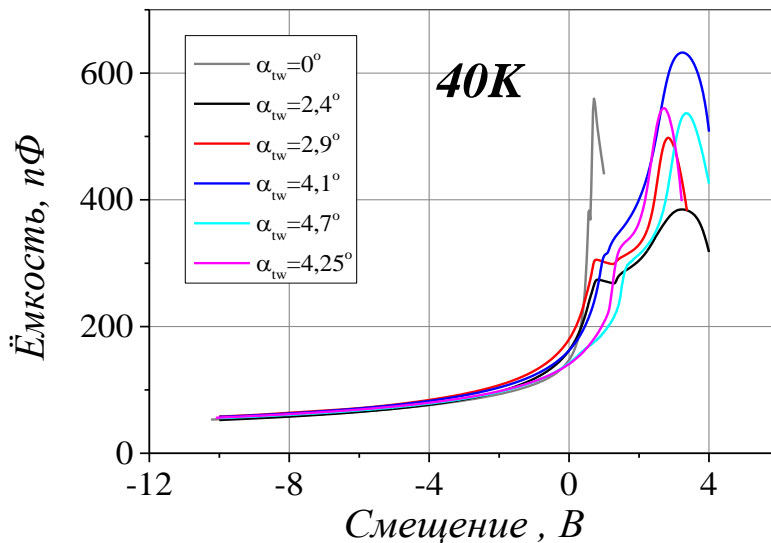


Рис.46 ВФХ, измеренные при температуре 40 К, и демонстрирующие «ступеньку» пиннинга уровня Ферми ГУ в СП.

Отметим также, что в диодах с «малыми» углами разориентации СП, общая интенсивность мелких уровней преобладает над прочими, с увеличением же параметра  $\alpha_{tw}$  соотношение постепенно меняется в пользу ГУ из высокотемпературного диапазона. Более того, наблюдается антикорреляция между мелкими уровнями и высокотемпературным ГУ F в зависимости от угла разориентации, то есть чем больше суммарная интенсивность сигнала от одних, тем меньше сигнал у другого, и наоборот.

Однако диоды, изготовленные резистивным термическим испарением, не подходят для изучения влияния низкотемпературных отжигов на концентрацию дислокационных ГУ.

Главным образом, это связано со значительным нагревом образца при формировании контакта из-за прямого воздействия ИК излучения от расплава напыляемого металла.

*Испарение электронным пучком.* Для спектров образцов, изготовленных электронным и термическим испарением, в большинстве случаев, имеется качественное соответствие друг другу. Некоторые различия наблюдаются в интенсивностях пиков DLTS от высокотемпературных ГУ, а также возможно наложение сигнала от наиболее интенсивных приповерхностных ГУ. Различия в интенсивностях вызваны разноудалённостью образцов при формировании контактов различными методами и, как следствие, различной степенью разогрева поверхности и связанной с этим пассивацией. Степень нагрева здесь всё также велика, что неприемлемо для проведения последующих низкотемпературных отжигов.

*Ионное распыление (ИР).* В случае ионного распыления  $Ti$  мишени (Рис.47), для всех имеющихся в распоряжении пластин наблюдается преобладание высокотемпературных ГУ над мелкими дислокационными уровнями. Большая концентрация высокотемпературных ГУ приводит к необходимости значительного увеличения амплитуды заполняющего импульса

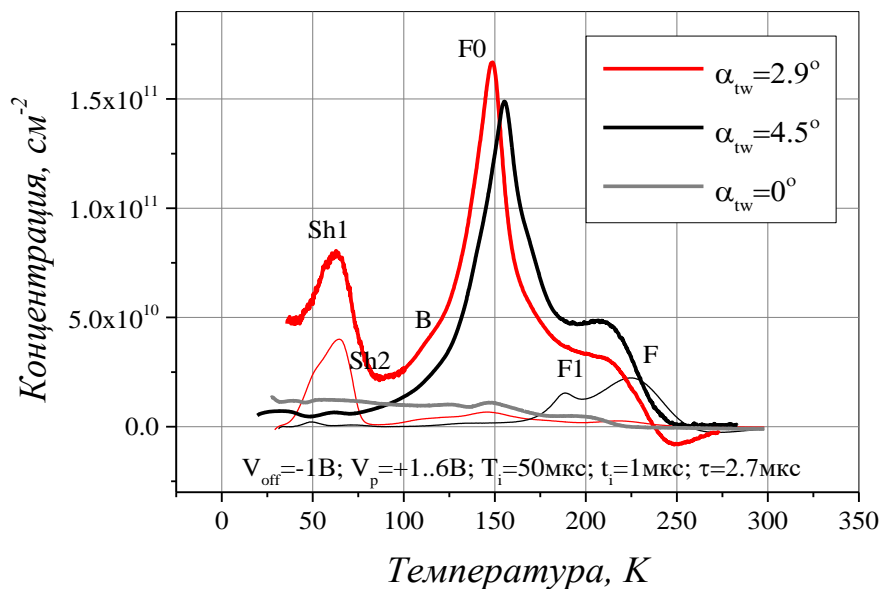


Рис.47 Сравнение спектров DLTS, изготовленных ионным (ИР) и резистивным термическим испарением (РТИ)  $Ti$ . Жирная линия – ИР, тонкая линия – РТИ. Важно отметить, что во всём интервале температур величина сигнала DLTS от контрольных образцов более чем на порядок меньше, чем сигнал от дислокационных.

для заполнения мелких уровней, при этом интенсивности от  $Sh_1$  и  $Sh_2$  остаются на том же уровне, что и ранее, с поправкой на фоновый сигнал (серая кривая). Важно отметить, что во всём интервале температур величина сигнала DLTS от контрольных образцов более чем на порядок меньше, чем сигнал от дислокационных СП.

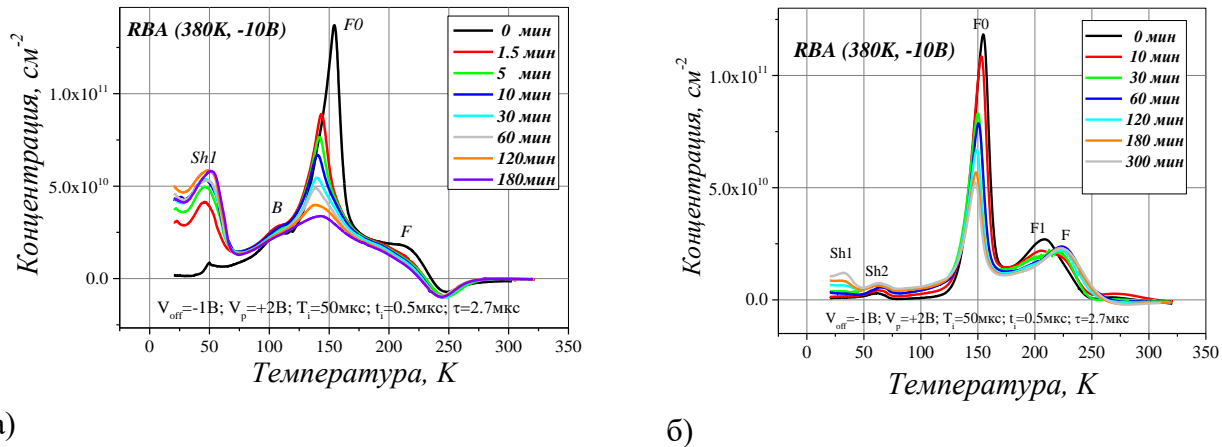
Повышенную интенсивность сигнала DLTS от высокотемпературных ГУ можно связать с отсутствием прямого воздействия ИК излучения при ионном распылении, в результате чего температура поверхности образца не поднимается и процесс пассивации не активируется.

### **6.3 Низкотемпературные отжиги ГУ на интерфейсе СП**

Для исследования влияния низкотемпературных отжигов на спектр ГУ в СП, были выбраны диоды, изготовленные ионным распылением  $Ti$  (Рис.48). Низкотемпературные отжиги проводились в режиме RBA-процедуры, температура при этом не превышала 380К. Смещение варьировалось в пределах 0-30В, различий в спектрах после RBA-процедур с использованием различных обратных смещений выявлено не было. Величина заполняющего импульса была выбрана исходя из условий полного заполнения высокотемпературных ГУ (начало заполнения мелких уровней).

Из Рис.48 видно, что реакция на отжиги у различных электрически активных центров не одинаковая. Наиболее интенсивный пик ГУ  $F_0$  в течение 3 часовой RBA-процедуры экспоненциально спадает в 2-4 раза, но не пропадает окончательно. Пик  $F_1$  ведёт себя аналогично, за тем исключением, что из-за относительно небольшой интенсивности уже через полчаса отжига он теряется на фоне пика  $F$ . Количество центров, подверженных пассивации, оценивается при этом около  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ , что находится в хорошем согласии с количеством водорода, переходящего из слабосвязанного в сильносвязанное состояния при предварительных отжигах без внешнего смещения, рассматриваемых в предыдущих главах. Пики  $B$  и  $F$ , напротив, не подвержены низкотемпературным отжигам/пассивации. Интенсивность мелких уровней и вовсе возрастает, но в данном случае это связано исключительно с улучшением условий заполнения дырками данных центров, что в свою очередь, связано уменьшением концентрации более глубоких центров на СП при отжиге, которые препятствуют заполнению более мелких. Отметим, что по мере отжига спектры

DLTS для образцов, изготовленных ионным распылением  $Ti$ , всё более и более напоминают соответствующие спектры образцов, полученных резистивным термическим испарением.



а)

б)

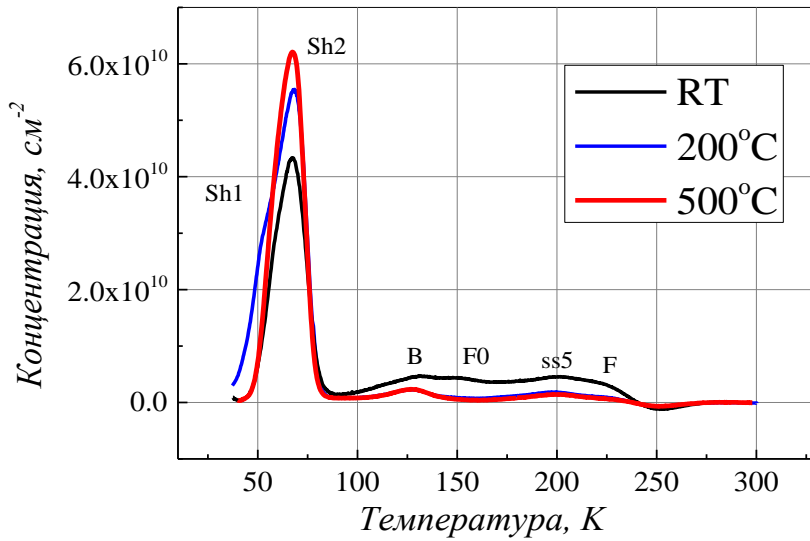
Рис.48 Эволюция спектров DLTS, изготовленных ионным распылением  $Ti$ , при проведении RBA-процедуры а) СП  $\alpha_{fw}=2,9^\circ$  б) СП  $\alpha_{fw}=4,25^\circ$ , изготовленных ионным распылением  $Ti$ . Условия измерений спектров и RBA-процедуры указаны на рисунках.

В действительности, всё указывает на то, что суммарная интенсивность пиков от мелких уровней для каждой СП величина постоянная, и остаётся таковой вне зависимости от способа изготовления Шоттки контактов или условий низкотемпературных отжигов (Рис.48), а относительная интенсивность DLTS компонент  $Sh_1$  и  $Sh_2$ , при этом может несколько варьироваться.

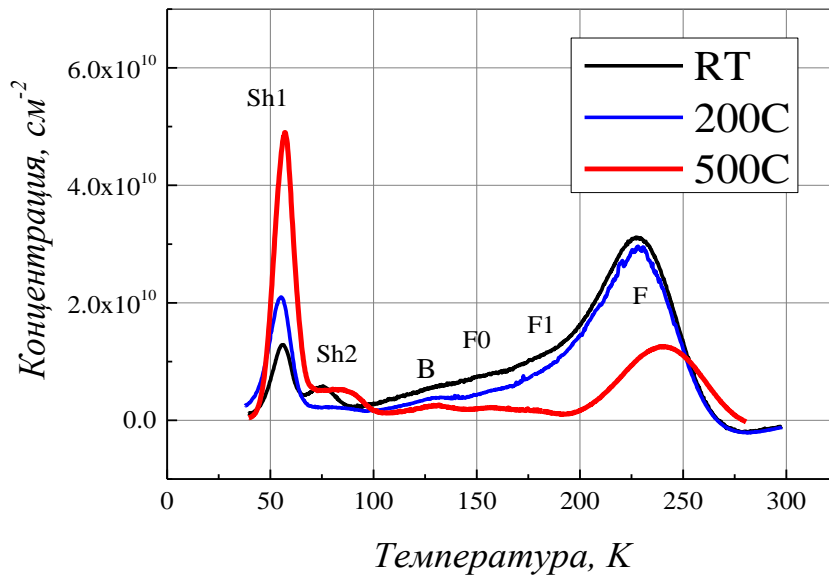
#### 6.4 Отжиги ГУ на интерфейсе СП

Для демонстрации влияния высокотемпературных отжигов на спектр ГУ в СП, были взяты диоды, изготовленные электронным испарением  $Ti$ . На Рис.49 представлены DLTS спектры для случая «малых» и «больших» углов разориентации СП. Отжиги проводились для серии образцов в вакуумной камере поста непосредственно перед формированием контакта.

Согласно данным спектрам пики ГУ  $F_0$  и  $F_1$  практически полностью исчезают уже при  $200^\circ\text{C}$ . В тоже время пик от ГУ  $B$  почти не реагирует на отжиги, сохраняя концентрации соответствующих центров на уровне  $2,6 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$  в не зависимости от угла разориентации СП.



а)



б)

Рис.49 Спектры DLTS диодов с СП интерфейсом: а)  $\alpha_{tw}=2,9^\circ$  и б)  $\alpha_{tw}=4,7^\circ$ , изготовленных электронным испарением *Ti*. Перед напылением каждый из образцов 3 часа отжигался в вакууме. Условия измерений спектров и температуры отжигов указаны на рисунке. Условия проведения DLTS ( $V_B=-1$  В,  $V_p=3$  В,  $T_p=50$  мкс,  $T_p=1$  мкс,  $\tau=2,7$  мкс).

Сигнал от пика ГУ F, для представленного образца с «малым» углом ( $\alpha_{tw} = 2,9^\circ$ ) разориентации, практически отсутствует, но ярко представлен в высокоугловом образце ( $\alpha_{tw} = 4,7^\circ$ ). Согласно Рис.49б F уровень стабилен вплоть до температур  $200^\circ\text{C}$ , а после отжига при  $500^\circ\text{C}$  его интенсивность уменьшается более чем в 2 раза. Наблюдаемое падение связано, скорее, с трансформацией центра, нежели с его нейтрализацией при водородной пассивации. Последнее следует из корреляции наблюдаемого падения интенсивности и одновременного роста интенсивности от мелких дислокационных уровней.

Мелкие дислокационные уровни, в свою очередь, не подвержены пассивации [192], и даже имеют тенденцию к росту при увеличении температуры отжига за счёт взаимного перераспределения ( $\text{Sh}_1 \rightarrow \text{Sh}_2$  для «малых» углов,  $\text{Sh}_2 \rightarrow \text{Sh}_1$  для «больших» углов) и трансформации ГУ F. Отсутствие водородной нейтрализации центров ответственных за эти дислокационные уровни, указывает на то, что они не связаны ни с сегрегированной примесью, ни с оборванными связями и перегибами на ядре дислокации, но может быть объяснено протяжённым характером волновых функций их электронных состояний, например, состояниями деформационного потенциала.

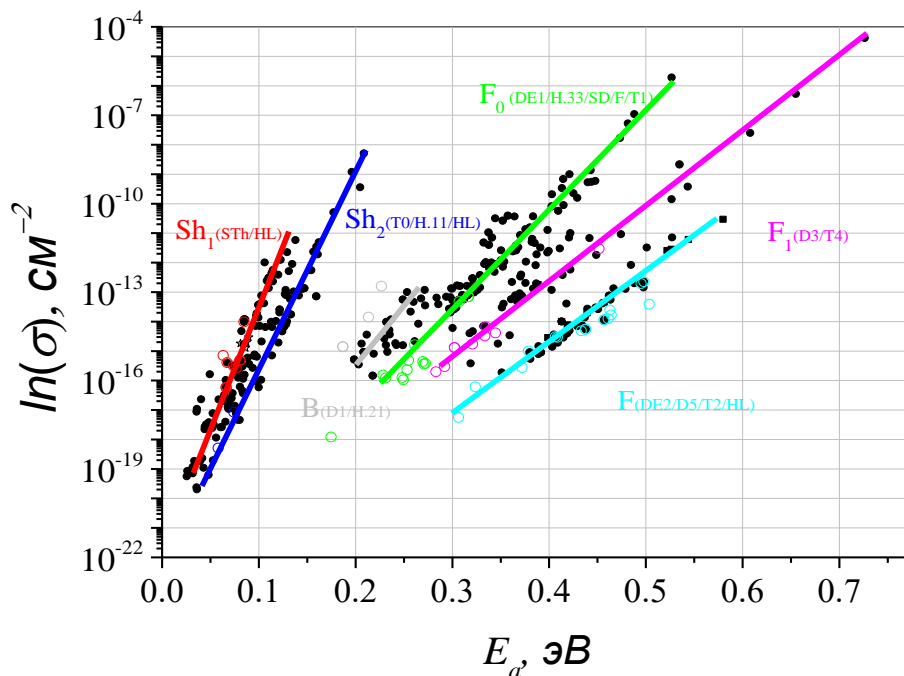


Рис.50 Сводная диаграмма ( $E_a$ ,  $\lg(\sigma)$ ), где отображены параметры ГУ обнаруженные в СП диодах с различными интерфейсами и изготовленных различными способами. Цветные точки соответствуют литературным данным [31; 33; 34; 203; 204]

### **Выводы к главе 6**

Анализ спектров DLTS для СП показал, что вне зависимости от углов разориентации и температурных обработок в спектре присутствует один чётко определённый набор DLTS пиков  $Sh_1$ ,  $Sh_2$ , В,  $F_0$ ,  $F_1$ , F (Рис.50). Сопоставляя параметры обнаруженных нами электрически активных центров с данными из литературы, можно обнаружить хорошее соответствие между ними, как это демонстрируется на приведённой диаграмме зависимости логарифма эффективного сечения захвата  $\ln\sigma$  от энергии активации термоэмиссии, полученных из данных плотов Аррениуса, которая была предложена для выделения данных отдельных плохо разрешённых DLTS пиков [205].

Из представленных данных по влиянию отжига на величины различных пиков DLTS, следует, что пики  $F_0$ ,  $F_1$  подвержены водородной пассивации, и могут быть ассоциированы либо с примесью/СДТ в окрестности СП интерфейса, либо с оборванными связями на ядре дислокации. Количество водорода участвующего в нейтрализации данных ГУ соответствует количеству водорода переходящего из слабосвязанного состояния в сильносвязанное.

Величины пиков  $Sh_1$ ,  $Sh_2$ , В и F не изменяется при отжигах до 200°C, а пика В остаётся неизменной и после 500°C отжига.

Интенсивности  $Sh_1$ ,  $Sh_2$  и F демонстрирует явную связь между собой, как при сопоставлении СП с различными разориентациями, так и при высокотемпературных отжигах. Последнее позволяет связать их с различными конфигурациями дислокационных ядер на СП интерфейса и областью напряжений в их окрестности, а изменение интенсивностей связать с перестройкой ядер в результате отжига или внутренних напряжений.

Отметим: ранее считалось, что F уровень наряду с другими ГУ подвержен водородной пассивации [31], поскольку соответствующий пик исчезал после гидрогенизации из  $H$  – плазмы и нагрева, который сопровождает этот процесс. Однако в таком эксперименте не возможно было разделить уменьшение интенсивностей DLTS пиков связанных с пассивацией и температурными отжигами как таковыми. Кроме того, часть DLTS спектра ниже 20-100 К температур, оставалась без внимания.



### **Обсуждение результатов**

Для начала обсудим возможные причины отсутствия зависимости количества водорода, введённого из водного раствора от угла разориентации (плотности винтовых дислокаций) и близость его значения со значением количества введённого водорода в бездислокационных образцах.

При попадании протонов в образец они затягиваются электрическим полем, которое возникает из-за разности потенциалов на интерфейсе электролит-полупроводник (п. 3.3), и мигрируют вглубь образца. По мере продвижения в объём кристалла часть протонов переходит в связанное состояние, что наиболее ярко проявляется, через компенсацию заряда отрицательно заряженных акцепторов. Если положить, что данный процесс является единственным, обеспечивающим связывание протонов, то при его протекании в какой-то момент мы бы имели полную нейтрализацию акцепторов и нулевое электрическое поле в узкой приповерхностной области. Последующая миграция в данной области происходила бы только благодаря диффузии, а сама она постепенно расширялась. При этом эффективность гидрогенизации должна заметно упасть, но сам процесс протекал бы бесконечно. Согласно же нашим экспериментам процесс ЖТХ гидрогенизации сильно ограничен во времени (менее 1 минуты), то есть существует некий слабо зависящий от параметров образцов лимитирующий фактор, который приводит быстрому завершению процесса миграции протонов.

Этим фактором, вероятнее всего, является образование приповерхностного слоя 20-40 нм с очень высокой концентрацией водорода [206; 207], который действует как барьер для дальнейшей миграции протонов в объём кристалла. Качественное описание процесса образования данного слоя приведено ниже.

Протоны, вошедшие из электролита в *p-Si*, вступают в экзотермические реакции нейтрализации не только с акцепторами, но и сами с собой, при этом образуются молекулы водорода в тетраэдрических пустотах кремниевой решётки ( $T_d$  - положение). Скорость образования молекул пропорциональна квадрату концентрации атомарного водорода и, как следствие, максимальна у поверхности. Поскольку эти молекулы малоподвижны и нейтральны, то отсутствует их взаимное взаимодействие и происходит их накопление в той узкой области вблизи поверхности, где они преимущественно и формируются.

Данный  $H_2$  слой не проявляет электрической активности, не приводит к изменению величины заряда и, как следствие, не может быть зарегистрирован в электрофизических измерениях. Однако при измерениях спектров КР (Рис.34б) нами была зарегистрирована характерная для молекулярного водорода в  $T_d$  – положении линия  $3600\text{ см}^{-1}$ , что может служить подтверждением высказанного выше предположения.

Образование слоя молекулярного водорода происходит в условиях переизбытка концентрации несвязанных протонов над концентрацией некомпенсированных акцепторов, что приводит к формированию узкого слоя положительного заряда, который компенсирует электрическое поле практически до нуля в узкой приповерхностной области и блокирует дальнейшую поставку водорода из раствора. Время, за которое накапливается достаточный для этого заряд и определяет общее количество водорода, проникшее в объём кристалла. Наличие интерфейса СП на глубине 170-200 нм, которая значительно больше толщины указанного приповерхностного слоя с очень высокой концентрацией водорода, очевидно, не должно сказываться на процессах в последних.

Итак, проникший в СП образец из раствора водород полностью локализован в тонкой верхней части, дальнейшее его движение в объём кристалла возможно только при наличии внешнего затягивающего электрического поля и нагрева, при увеличении каждого из параметров скорость миграции возрастает.

Принимая во внимание результаты анализа ВФХ ( $I/C^2(V)$ ) и КР тонких ПЭМ фольг, можно заключить, что водород, находящийся в поле упругих напряжений в окрестности дислокаций, соответствует его нейтральной форме в ВС положении ( $H^0_{BC*}$ ). Таким образом, метастабильный в случае идеальной решётки  $H^0$ , встраивается в ВС положение деформированной в окрестности дислокации  $Si$  решётки. Анализ кинетик миграции водорода через СП интерфейс и оценка энергий активации процесса экстракции водорода из области упругих напряжений ДС указывает на широкий спектр энергий связи  $H^0_{BC*}$ . Кроме того, отжиги при отсутствии внешнего электрического поля демонстрируют стабильность данной конфигурации не только при комнатной, но и при более высоких температурах (до  $500^\circ\text{C}$ ). Последнее сопровождается ещё большим приближением водорода к ядру, что приводит к заметному перераспределению значений энергий слабосвязанного  $H^0_{BC*}$  в сторону их увеличения, с частичным переходом водорода непосредственно на ядро дислокации, что характеризуется сильной связью (более 2,5 эВ). Сильносвязанный водород можно отследить

в DLTS спектра по уменьшению интенсивностей электрически активных дислокационных ГУ в результате водородной пассивации.

Ко всему прочему, эти результаты подкрепляются теоретическими расчётами [150], которые предсказывают как сильную связь водорода на различных ядрах дислокаций, так и предпочтительность атомарной формы водорода ( $H^0_{BC*}$ ) в полях упругих напряжений окрестности винтовой дислокации и тенденцию к росту энергии связи  $H^0_{BC*}$  при приближении к её ядру. Аппроксимация даёт следующую зависимость:  $E = -\frac{2,2}{d}$  (эВ/Å), энергия связи при этом варьируется в пределах около 0,3 эВ от среднего значения вследствие сдвигового характера деформаций решётки и связанной с этим зависимостью от длин межкумниевых связей.

Вариация длин связей, как в радиальном, так и тангенциальном направлениях относительно ядра дислокации должно приводить как к значительной дисперсии энергий связи водорода с решёткой, так и к вариации частот колебаний их растяжения, что, в свою очередь, объясняет аномально большую ширину обнаруженного КР пика. Следует отметить, что подобная ситуация хорошо известна для аморфного гидрогенизированного [197] и поликристаллического кремния [122; 123], в которых также наблюдается уширенная КР линия  $2000 \text{ см}^{-1}$  колебательной моды атомарного водорода.

Наблюдаемое небольшое смещение положения максимума в сторону меньших частот и некоторое уменьшение её ширины в результате отжига, также могут быть объяснены наличием дисперсии распределения  $H^0_{BC*}$  по энергиям, и тенденцией его сосредоточения в областях с большими растягивающими деформациями решётки – ближе к ядру дислокации, при термических обработках.

Заключительный шаг обсуждения результатов, будет построение диаграммы хода потенциала для миграции водорода в окрестности ядра дислокации, способного объяснить полученные в настоящей работе экспериментальные результаты.

Поскольку в окрестности винтовой дислокации при приближении к ядру энергия связи ( $E_B$ )  $H^0$  в ВС-положении растёт как  $\sim 1/d$ , то можно ожидать соответствующее изменение потенциала для экстракции ( $E_{dist}=E_m+E_B$ )  $H$  и в окрестности интерфейса СП. Если положить, что миграционные барьер в области упругих напряжений в окрестности ядра винтовой дислокации величина постоянная, то ход потенциала будет соответствовать

диаграмме Рис.51а. Однако в данном случае уже при комнатной температуре атомарный водород, оказавшийся в окрестности дислокации, практически без сопротивления должен оказаться на её ядре. Последнее противоречит экспериментам, которые содержали предварительные отжиги, а также не может объяснить необходимость термической активации процесса пассивации.

Откуда следует, второй возможный вариант, который допускает рост миграционного барьера, при приближении к ядру дислокации (Рис.51б). Представленная диаграмма построена исходя из положения, что седловая точка - величина постоянная ( $(E_{dist})_{max} = E_m + E_B = const$ ). Таким образом, по мере приближения к ядру значительно возрастает потенциальный барьер ( $\sim 1/d$ ), который необходимо преодолеть атому водорода, что хорошо согласуется с большей частью полученных экспериментальных результатов. Однако при такой величине барьера для миграции, трудно объяснить наблюдаемую зависимость величины экстрагированного в объём водорода от значения внешнего электрического поля, поскольку понижение барьера за счёт эффекта Шоттки здесь незначительно ( $(E_{dist})_{max} \gg \Delta E$ ).

Поскольку оба варианта ( $E_m = const$  и  $(E_{dist})_{max} = const$ ) представляют собой предельные случаи, то третья диаграмма, представленная на Рис.51в является промежуточной. Миграционный барьер здесь растёт достаточно, чтобы не допустить миграцию водорода непосредственно к ядру уже при комнатной температуре. С другой стороны он достаточно мал ( $(E_{dist})_{max} \sim \Delta E$ ), чтобы понижение потенциального барьера при наличии внешнего поля было существенным. Таким образом, с помощью представленной диаграммы (Рис.51в) легко можно объяснить как аккумуляцию водорода в окрестности СП интерфейса, так и необходимость внешнего электрического поля для миграции водорода в объём кристалла. А также, изменения в количестве выявляемого при RVA-процедурах с и без предварительного отжига здесь легко объясняются тем, что при отжиге часть водорода переходит в ВС положения в непосредственной близости от ядра, характеризующиеся большей энергией связи. Отсутствие миграции водорода непосредственно к ядру при комнатной температуре и её наличие при отжигах подтверждает необходимость термической активации пассивации дислокационных электрически активных центров.

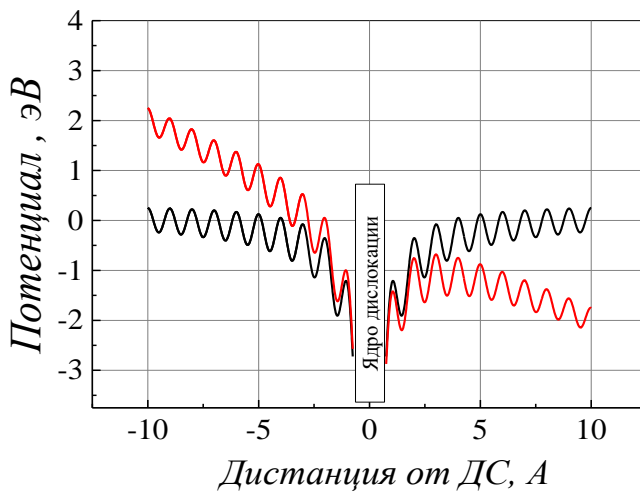
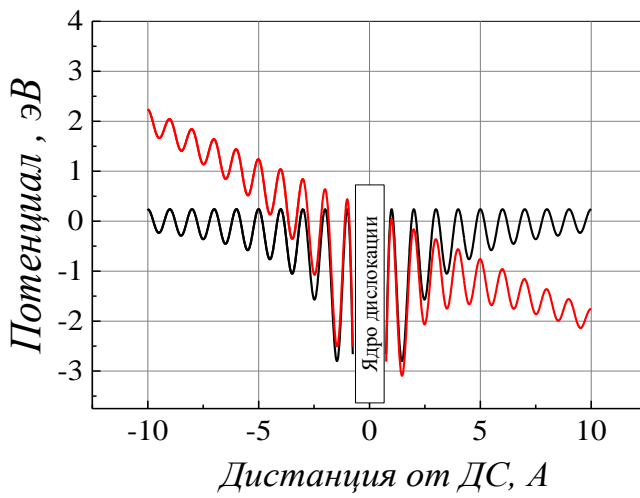
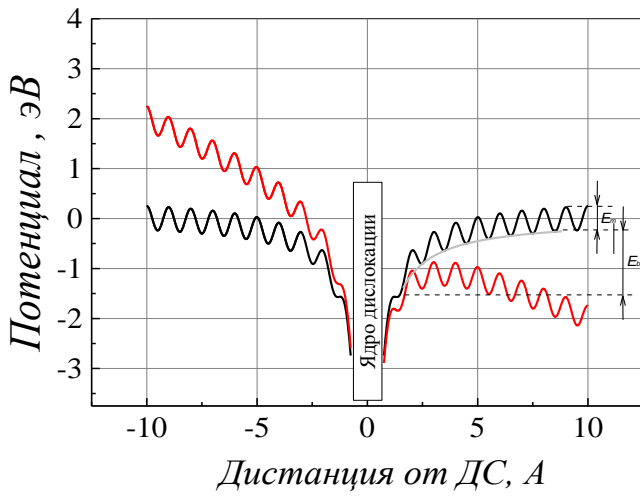


Рис.51 Возможные виды диаграмм хода потенциала водорода в окрестности ядра дислокации в стационарном состоянии (чёрная кривая) и при наличии внешнего электрического поля (красная кривая)  
 а) случай постоянного миграционного барьера; б) случай постоянной энергии седловой точки; в) промежуточный случай растущего миграционного барьера при приближении к дислокации

### **Заключение**

Целью настоящей работы являлось установление основных закономерностей взаимодействия водорода с дислокациями интерфейса сращенных пластин кремния на начальной стадии процессы пассивации.

Выбор сращенных пластин, в качестве объекта исследований, был обусловлен, главным образом, хорошо определённой структурой дислокационной сетки на интерфейсе СП, планарностью и малой глубиной залегания. Простота и определённая структура значительно упрощало интерпретацию полученных результатов. Локализация дислокационной сетки в области пространственного заряда изготовленных на базе СП Шоттки диодов, позволило чётко разделить водород, связанный на дислокационной сетке, и водород, мигрировавший в объём кристалла, в результате различных процедур, связанных с нагревом и приложением внешнего электрического поля (RVA- процедуры).

Поскольку для введения водорода в кристалл использовалась ЖХТ гидрогенизация при комнатной температуре, а формирование контактов осуществлялось ионным распылением  $Ti$  мишени, то нагревом при изготовлении Шоттки диодов можно было пренебречь. Последнее позволило использовать полученные структуры для исследования влияния низкотемпературных RVA-процедур (до 400 К) на миграцию водорода через дислокационную сетку в объём кристалла и пассивацию дислокационных ГУ, то есть для решения поставленной задачи.

Также был предложен новый подход к измерению слабых сигналов комбинационного рассеяния от захороненных в объёме материала слоёв, основанный на использовании оптического интерференционного усиления в комбинации с применением методов просвечивающей оптической и электронной микроскопий. Данная техника, как нельзя лучше проявила себя при исследовании используемых в настоящей работе структур, а именно:

- отличалась относительной простотой реализации
- позволила повысить чувствительность к слабому полезному сигналу на 2-3 порядка
- позволила пространственно разделить области с дислокационной сеткой и без неё

В результате комплексного подхода:

- изучению эволюции ВФХ-профилей при проведении низкотемпературных RVA-процедур при различных начальных условиях и параметрах самой процедуры;

- изучению изменения интенсивностей пиков в спектрах нестационарной спектроскопии глубоких уровней при низкотемпературных RBA-процедурах и высокотемпературных отжигах (200-500°C);

- измерению спектров комбинационного рассеяния и профилированию отдельных пиков

удалось установить:

1. Дислокационная сетка на интерфейсе сращенных пластин кремния является эффективным препятствием для миграции водорода в объём кристалла, а окрестность интерфейса сращенных пластин кремния характеризуется повышенным коэффициентом сегрегации ( $K \approx 20-100$ ) водорода
2. Водород в области упругих напряжений кристаллической решётки находится в относительно стабильном нейтральном состоянии и локализованном в центре связей между атомами кремния ( $H^0_{BC}$ ).
3.  $H^0_{BC}$  характеризуется слабой связью относительно водорода связанного на ядрах дислокации. Энергия связи имеет широкий набор значений, что объясняется разной удалённостью  $H^0_{BC}$  от ядер дислокаций.
4. Миграция водорода через дислокационную сетку возможна только при отжиге с приложением внешнего электрического поля.
5. Отжиги приводят к перераспределению водорода в окрестности ядра дислокации, при этом часть его переходит на ядро дислокации, что проявляется как пассивация дислокационных ГУ.
6. Наблюдается корреляция между мелкими акцепторными дислокационными уровнями и дислокационным F-уровнем, как при изменении угла разориентации, так и при проведении высокотемпературных отжигов.
7. Мелкие акцепторные дислокационные уровни и дислокационный F-уровень, не подвержены водородной пассивации при низкотемпературных отжигах. Высокотемпературные отжиги приводят к трансформации F-уровня и перераспределению интенсивностей DLTS пиков в пользу мелких дислокационных уровней.

**Ссылки:**

1. Hirth J.P., Lothe J. Theory of dislocations.: Krieger Pub. Co, 1982. — 888.
2. Ray I.L.F., Cockayne D.J. Dissociation of Dislocations in Silicon // Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences. 1971. T. 325. № 1563. — C. 543-554.
3. Schockley W. Dislocations and edge states in the diamond crystal structure. // Phys. Rev. . 1953. T. 91. — C. 228
4. Wessel K., Alexander H. On the mobility of partial dislocations in silicon // Philosophical Magazine. 1977. T. 35. № 6. — C. 1523-1536.
5. Matsubara M., Godet J., Pizzagalli L. Theoretical study of hydrogen stability and aggregation in dislocation cores in silicon // Physical Review B. 2010. T. 82. № 2.
6. Alexander H., Teichler H. Handbook of Semiconductor Technology Set. Jackson K.A., Schröter W.: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008.
7. Marklund S. Structure and Energy-Levels of Dislocations in Silicon // Journal De Physique. 1983. T. 44. № Nc-4. — C. 25-35.
8. Bigger J.R., McInnes D.A., Sutton A.P., Payne M.C., Stich I.I., King-Smith R.D., Bird D.M., Clarke L.J. Atomic and electronic structures of the 90 degrees partial dislocation in silicon // Phys Rev Lett. 1992. T. 69. № 15. — C. 2224-2227.
9. Northrup J.E., Cohen M.L., Chelikowsky J.R., Spence J., Olsen A. Electronic-Structure of the Unreconstructed 30-Degrees Partial Dislocation in Silicon // Physical Review B. 1981. T. 24. № 8. — C. 4623-4628.
10. Heggie M., Jones R. Solitons and the Electrical and Mobility Properties of Dislocations in Silicon // Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties. 1983. T. 48. № 4. — C. 365-377.
11. Marklund S. Energy-Levels of Intrinsic and Extrinsic Stacking-Faults in Silicon // Physica Status Solidi B-Basic Research. 1981. T. 108. № 1. — C. 97-102.
12. Mattheiss L.F., Patel J.R. Electronic Stacking-Fault States in Silicon // Physical Review B. 1981. T. 23. № 10. — C. 5384-5396.
13. Lehto N. Shallow electron states of bounded intrinsic stacking faults in silicon // Physical Review B. 1997. T. 55. № 23. — C. 15601-15607.



14. Winter S. Electron States below the Conduction Band in Germanium Originating from Dissociated 60°-Dislocations. // *phys. stat. sol. (b)* 1978. T. 90. — C. 289
15. Farvacque J.L., Francois P. Numerical determination of shallow electronic states bound by dislocations in semiconductors // *Physica Status Solidi B-Basic Research*. 2001. T. 223. № 3. — C. 635-648.
16. Kveder V., Kittler M. Dislocations in Silicon and D-Band Luminescence for Infrared Light Emitters // *Materials Science Forum*. 2008. T. 590. — C. 29-56.
17. Kveder V.V., Labusch R., Ossipyan Y.A. Frequency-Dependence of the Dislocation Conduction in Ge and Si // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. 1985. T. 92. № 1. — C. 293-302.
18. Kveder V.V., Koshelev A.E., Mchedlidze T.R., Osipian Y.A., Shalynin A.I. // *Sov. Phys. JETP*. **1989**. T. 68. № 1. — C. 104.
19. Castaldini A., Cavalcoli D., Cavallini A., Pizzini S. Experimental Evidence of Dislocation Related Shallow States in p-Type Si // *Physical Review Letters*. 2005. T. 95. № 7.
20. Isakov I., Bondarenko A., Vyvenko O., Vdovin V., Ubyivovk E., Kononchuk O. Electrical levels of dislocation networks in p- and n-type Si // *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. T. 281. — C. 012010.
21. Trushin M., Vyvenko O., Vdovin V., Kittler M. Giant Poole-Frenkel effect for the shallow dislocation-related hole traps in silicon // *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. T. 281. — C. 012009.
22. Trushin M., Vyvenko O.F., Mchedlidze T., Kononchuk O., Kittler M. Electronic States of Oxygen-Free Dislocation Networks Produced by Direct Bonding of Silicon Wafers // *Solid State Phenomena*. 2009. T. 156-158. — C. 283-288.
23. Trushin M., Vyvenko O. Impact of Electric Field on Thermoemission of Carriers from Shallow Dislocation-Related Electronic States // *Solid State Phenomena*. 2014. T. 205-206. — C. 299-304.
24. Nunes R.W., Bennetto J., Vanderbilt D. Core reconstruction of the 90 degrees partial dislocation in nonpolar semiconductors // *Physical Review B*. 1998. T. 58. № 19. — C. 12563-12566.

25. Nunes R.W., Vanderbilt D. Models of core reconstruction for the 90 degrees partial dislocation in semiconductors // *Journal of Physics-Condensed Matter*. 2000. T. 12. № 49. — C. 10021-10027.
26. Blumenau A.T., Jones R., Oberg S., Briddon P.R., Frauenheim T. Dislocation related photoluminescence in silicon // *Physical Review Letters*. 2001. T. 87. № 18.
27. Kveder V., Kittler M., Schröter W. Recombination activity of contaminated dislocations in silicon: A model describing electron-beam-induced current contrast behavior // *Physical Review B*. 2001. T. 63. № 11.
28. Kveder V., Sekiguchi T., Sumino K. Electronic States Associated with Dislocations in P-Type Silicon Studied by Means of Electric-Dipole Spin-Resonance and Deep-Level-Transient Spectroscopy // *Physical Review B*. 1995. T. 51. № 23. — C. 16721-16727.
29. Loshachenko A.S., Vyvenko O.F., Shek E.I., Sobolev N.A. The electrically active centers in oxygen-implanted silicon // *Semiconductors*. 2013. T. 47. № 2. — C. 285-288.
30. Kimerling L.C., Patel J.R. Defect states associated with dislocations in silicon // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1979. T. 34. № 1. — C. 73.
31. Kveder V.V., Osipyan Y.A., Schroter W., Zoth G. On the Energy-Spectrum of Dislocations in Silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. 1982. T. 72. № 2. — C. 701-713.
32. Omling P., Weber E.R., Montelius L., Alexander H., Michel J. Electrical-Properties of Dislocations and Point-Defects in Plastically Deformed Silicon // *Physical Review B*. 1985. T. 32. № 10. — C. 6571-6581.
33. Kisielowski C., Weber E. Inhomogeneities in plastically deformed silicon single crystals. II. Deep-level transient spectroscopy investigations of p- and n-doped silicon // *Physical Review B*. 1991. T. 44. № 4. — C. 1600-1612.
34. Castaldini A., Cavalcoli D., Cavallini A., Binetti S., Pizzini S. Electronic transitions at defect states in Cz p-type silicon // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 2005. T. 86. № 16. — C. 162109.
35. McHedlidze T., Wilhelm T., Arguirov T., Trushin M., Reiche M., Kittler M. Correlation of electrical and luminescence properties of a dislocation network with its microscopic structure // *physica status solidi (c)*. 2009. T. 6. № 8. — C. 1817-1822.
36. Kittler M., Seifert W., Knobloch K. Influence of contamination on the electrical activity of crystal defects in silicon // *Microelectronic Engineering*. 2003. T. 66. № 1-4. — C. 281-288.

37. Brown A.R., Claybourn M., Murray R., Nandhra P.S., Newman R.C., Tucker J.H. Enhanced Thermal Donor Formation in Silicon Exposed to a Hydrogen Plasma // *Semiconductor Science and Technology*. 1988. T. 3. № 6. — С. 591-593.
38. Sauer R., Weber J., Stolz J., Weber E.R., Kusters K.H., Alexander H. Dislocation-Related Photoluminescence in Silicon // *Applied Physics a-Materials Science & Processing*. 1985. T. 36. № 1. — С. 1-13.
39. Bastien P., Azou P. Influence De Lecrouissage Sur Le Frottement Interieur Du Fer Et De Lacier, Charges Ou Non En Hydrogene // *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*. 1951. T. 232. № 20. — С. 1845-1848.
40. Miuller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. *Metallic Hydrides* // 1968.
41. Louthan M.R., Donovan J.A., Dexter A.H. Effect of Microvoids on Hydrogen Diffusion // *Journal of the Iron and Steel Institute*. 1972. T. 210. № Jan. — С. 57-&.
42. Louthan M.R., Rawl D.E., Caskey G.R., Donovan J.A. Hydrogen Embrittlement of Metals // *Materials Science and Engineering*. 1972. T. 10. № 6. — С. 357-&.
43. Гельд П.П., Рябов Р.А. Водород в металлах. — М. : «Металлургия», 1974.
44. Tien J.K., Thompson A.W., Bernstein I.M., Richards R.J. Hydrogen Transport by Dislocations // *Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*. 1976. T. 7. № 6. — С. 821-829.
45. Becker G.E., Gobeli G.W. Surface Studies by Spectral Analysis of Internally Reflected Infrared Radiation - Hydrogen on Silicon // *Journal of Chemical Physics*. 1963. T. 38. № 12. — С. 2942-&.
46. Beckmann K.H. Investigation of Chemical Properties of Stain Films on Silicon by Means of Infrared Spectroscopy // *Surface Science*. 1965. T. 3. № 4. — С. 314-&.
47. Ibach H., Rowe J.E. Hydrogen Adsorption and Surface-Structures of Silicon // *Surface Science*. 1974. T. 43. № 2. — С. 481-492.
48. Brodsky M.H. Plasma Preparations of Amorphous Silicon Films // *Thin Solid Films*. 1978. T. 50. № May. — С. 57-67.
49. Sol N., Kaplan D., Dieumegard D., Dubreuil D. Post-Hydrogenation of Cvd Deposited a-Si Films // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1980. T. 35-6. № Jan-. — С. 291-296.

50. Zellama K., Germain P., Squelard S., Bourdon B., Fontenille J., Danielou R. Possible configurational model for hydrogen in amorphous Si:H. An exodiffusion study // *Physical Review B*. 1981. T. 23. № 12. — C. 6648-6667.
51. Seager C.H., Ginley D.S. Passivation of Grain-Boundaries in Polycrystalline Silicon // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1979. T. 34. № 5. — C. 337-340.
52. Johnson N.M., Biegelsen D.K., Moyer M.D. Deuterium Passivation of Grain-Boundary Dangling Bonds in Silicon Thin-Films // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1982. T. 40. № 10. — C. 882-884.
53. Dubé C., Hanoka J.I. Hydrogen passivation of dislocations in silicon // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1984. T. 45. № 10. — C. 1135.
54. Benton J.L., Doherty C.J., Ferris S.D., Flamm D.L., Kimerling L.C., Leamy H.J. Hydrogen Passivation of Point-Defects in Silicon // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1980. T. 36. № 8. — C. 670-671.
55. Pohoryles B. Hydrogen Passivation of Defects in Deformed Silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. 1981. T. 67. № 1. — C. K75-K80.
56. Pearton S.J. Hydrogen Passivation of Gamma-Induced Point-Defects in Silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. 1982. T. 72. № 1. — C. K73-K75.
57. Sah C.-T. Deactivation of the boron acceptor in silicon by hydrogen // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1983. T. 43. № 2. — C. 204.
58. Pankove J., Carlson D., Berkeyheiser J., Wance R. Neutralization of Shallow Acceptor Levels in Silicon by Atomic Hydrogen // *Physical Review Letters*. 1983. T. 51. № 24. — C. 2224-2225.
59. Johnson N.M., Herring C., Chadi D.J. Interstitial Hydrogen and Neutralization of Shallow-Donor Impurities in Single-Crystal Silicon // *Physical Review Letters*. 1986. T. 56. № 7. — C. 769-772.
60. Pankove J.I., Lampert M.A., Tarnag M.L. Hydrogenation and Dehydrogenation of Amorphous and Crystalline Silicon // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1978. T. 32. № 7. — C. 439-441.
61. Kaplan D., Sol N., Velasco G., Thomas P.A. Hydrogenation of Evaporated Amorphous Silicon Films by Plasma Treatment // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1978. T. 33. № 5. — C. 440-442.

62. Kveder V.V., Labusch R., Ossipyan Y.A. The Exodiffusion of Hydrogen in Dislocated Crystalline Silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. 1984. T. 84. № 1. — C. 149-156.
63. Johnson N. Mechanism for hydrogen compensation of shallow-acceptor impurities in single-crystal silicon // *Physical Review B*. 1985. T. 31. № 8. — C. 5525-5528.
64. Johnson N., Ponce F., Street R., Nemanich R. Defects in single-crystal silicon induced by hydrogenation // *Physical Review B*. 1987. T. 35. № 8. — C. 4166-4169.
65. van Wieringen A., Warmoltz N. On the Permeation of Hydrogen and Helium in Single Crystal Silicon and Germanium at Elevated Temperatures // *Physica*. 1956. T. 22. № 10. — C. 849-865.
66. Ichimiya T., Furuichi A. On the Solubility and Diffusion Coefficient of Tritium in Single Crystals of Silicon // *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*. 1968. T. 19. — C. 573-578.
67. Shi T.S., Bai G.R., Qi M.W., Zhou J. In Studies of the Electron-Irradiated Silicon Crystal Grown in Hydrogen Atmosphere // *Materials Science Forum*. 1986. T. 10-12. — C. 597-602.
68. Schwartz B., Robbins H. Chemical Etching of Silicon .4. Etching Technology // *Journal of the Electrochemical Society*. 1976. T. 123. № 12. — C. 1903-1909.
69. Tavendale A.J., Williams A.A., Pearton S.J. Hydrogen injection and neutralization of boron acceptors in silicon boiled in water // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1986. T. 48. № 9. — C. 590.
70. Yarykin N., Sachse J.U., Lemke H., Weber J. Silver-hydrogen interactions in crystalline silicon // *Physical Review B*. 1999. T. 59. № 8. — C. 5551-5560.
71. Weber J., Knack S., Feklisova O.V., Yarykin N.A., Yakimov E.B. Hydrogen penetration into silicon during wet-chemical etching // *Microelectronic Engineering*. 2003. T. 66. № 1-4. — C. 320-326.
72. Sveinbjornsson E.O., Andersson G.I., Engstrom O. Hydrogen Passivation of Gold in P-Type Silicon Involving Hydrogen-Gold-Related Deep Levels // *Physical Review B*. 1994. T. 49. № 11. — C. 7801-7804.
73. Feklisova O.V., Yakimov E.B., Yarykin N.A., Weber J. Low temperature hydrogenation of dislocated Si // *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 1999. T. 58. № 1-2. — C. 60-63.

74. Mukashev B.N., Fukuoka N., Saito H. Studies of Radiation Defects in Hydrogen Implanted Silicon by Deep Level Transient Spectroscopy // Radiation Effects and Defects in Solids. 1982. T. 61. № 3-4. — C. 159-163.
75. Picraux S., Vook F. Structure of hydrogen center in D-implanted Si // Physical Review B. 1978. T. 18. № 5. — C. 2066-2077.
76. Irmscher K., Klose H., Maass K. Hydrogen-Related Deep Levels in Proton-Bombarded Silicon // Journal of Physics C-Solid State Physics. 1984. T. 17. № 35. — C. 6317-6329.
77. Maleville C., Mazure C. Smart-Cut (R) technology: from 300 mm ultrathin SOI production to advanced engineered substrates // Solid-State Electronics. 2004. T. 48. № 6. — C. 1055-1063.
78. Srivastava P.C., Singh U.P. Hydrogen in semiconductors // Bulletin of Materials Science. 1996. T. 19. № 1. — C. 51-60.
79. Leich D.A., Tombrello T.A. A Technique for Measuring Hydrogen Concentration Versus Depth in Solid Samples // Nuclear instruments & Methods 1973. T. 108. — C. 67-71.
80. Lanford W.A., Trautvetter H.P., Ziegler J.F., Keller J. New precision technique for measuring the concentration versus depth of hydrogen in solids // APPLIED PHYSICS LETTERS. 1976. T. 28. № 9. — C. 566.
81. Amsel G., Lanford W.A. Nuclear-Reaction Techniques in Materials Analysis // Annual Review of Nuclear and Particle Science. 1984. T. 34. — C. 435-460.
82. Oguz S., Collins R.W., Paesler M.A., Paul W. Effects of Partial Evolution of H from a-Si-H on the Infrared Vibrational-Spectra and the Photo-Luminescence // Journal of Non-Crystalline Solids. 1980. T. 35-6. № Jan-. — C. 231-236.
83. Stein H.J. Bonding and Thermal-Stability of Implanted Hydrogen in Silicon // Journal of Electronic Materials. 1975. T. 4. № 1. — C. 159-174.
84. Gu B.Y., Xu Z.Y., Ge P.W. Infrared-Absorption of Local Mode Caused by Impurity Hydrogen in Single-Crystal Silicon // Scientia Sinica Series a-Mathematical Physical Astronomical & Technical Sciences. 1985. T. 28. № 7. — C. 740-751.
85. Pankove J.I., Zanzucchi P.J., Magee C.W., Lucovsky G. Hydrogen localization near boron in silicon // APPLIED PHYSICS LETTERS. 1985. T. 46. № 4. — C. 421.
86. Leitch A.W.R., Alex V., Weber J. Raman spectroscopy of hydrogen molecules in crystalline silicon // Physical Review Letters. 1998. T. 81. № 2. — C. 421-424.

87. Feklisova O., Yarykin N., Yakimov E., Weber J. Hydrogen interaction with defects in electron-irradiated silicon // *Physica B-Condensed Matter*. 1999. T. 273-4. — C. 235-238.
88. Shi T.S., Xie L.M., Bai G.R., Qi M.W. The Nature of 2 Intense Si-H Ir Stretching Bands in Fz-Si-H // *Physica Status Solidi B-Basic Research*. 1985. T. 131. № 2. — C. 511-517.
89. Pritchard R.E., Ashwin M.J., Tucker J.H., Newman R.C. Isolated interstitial hydrogen molecules in hydrogenated crystalline silicon // *Physical Review B*. 1998. T. 57. № 24. — C. 15048-15051.
90. Van de Walle C.G. Energetics and vibrational frequencies of interstitial H-2 molecules in semiconductors // *Physical Review Letters*. 1998. T. 80. № 10. — C. 2177-2180.
91. Stoicheff B.P. High Resolution Raman Spectroscopy of Gases .9. Spectra of H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub> // *Canadian Journal of Physics*. 1957. T. 35. № 6. — C. 730-&.
92. Okamoto Y., Saito M., Oshiyama A. Comparative study of vibrational frequencies of H-2 molecules in Si and GaAs // *Physical Review B*. 1997. T. 56. № 16. — C. 10016-10019.
93. Estreicher S.K. Hydrogen-Related Defects in Crystalline Semiconductors - a Theorists Perspective // *Materials Science & Engineering R-Reports*. 1995. T. 14. № 7-8. — C. 319-412.
94. Murakami K., Fukata N., Sasaki S., Ishioka K., Kitajima M., Fujimura S., Kikuchi J., Haneda H. Hydrogen molecules in crystalline silicon treated with atomic hydrogen // *Physical Review Letters*. 1996. T. 77. № 15. — C. 3161-3164.
95. Chang K., Chadi D. Hydrogen bonding and diffusion in crystalline silicon // *Physical Review B*. 1989. T. 40. № 17. — C. 11644-11653.
96. Holbech J.D., Nielsen B.B., Jones R., Sitch P., Oberg S. H\*2 Defect in Crystalline Silicon // *Physical Review Letters*. 1993. T. 71. № 6. — C. 875-878.
97. Shi T.S., Sahu S.N., Oehrlein G.S., Hiraki A., Corbett J.W. Models for the Hydrogen-Related Defect Impurity Complexes and Si-H Infrared Bands in Crystalline Silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. 1982. T. 74. № 1. — C. 329-341.
98. Leitch A.W.R., Alex V., Weber J. H-2 molecules in c-Si after hydrogen plasma treatment // *Solid State Communications*. 1998. T. 105. № 4. — C. 215-219.
99. Van de Walle C., Denteneer P., Bar-Yam Y., Pantelides S. Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon // *Physical Review B*. 1989. T. 39. № 15. — C. 10791-10808.

100. Gerasimenko N.N., Rolle M., Cheng L.J., Lee Y.H., Corelli J.C., Corbett J.W. Infrared-Absorption of Silicon Irradiated by Protons // *Physica Status Solidi B-Basic Research*. 1978. T. 90. № 2. — C. 689-695.
101. Deak P., Snyder L.C., Heinrich M., Ortiz C.R., Corbett J.W. Hydrogen Complexes and Their Vibrations in Undoped Crystalline Silicon // *Physica B*. 1991. T. 170. № 1-4. — C. 253-258.
102. Budde M., Lupke G., Cheney C.P., Tolk N.H., Feldman L.C. Vibrational lifetime of bond-center hydrogen in crystalline silicon // *Physical Review Letters*. 2000. T. 85. № 7. — C. 1452-1455.
103. Budde M., Cheney C.P., Lupke G., Tolk N.H., Feldman L.C. Vibrational dynamics of bond-center hydrogen in crystalline silicon // *Physical Review B*. 2001. T. 63. № 19.
104. Stein H.J. Vacancies and the Chemical Trapping of Hydrogen in Silicon // *Physical Review Letters*. 1979. T. 43. № 14. — C. 1030-1033.
105. Deák P., Snyder L., Corbett J. State and motion of hydrogen in crystalline silicon // *Physical Review B*. 1988. T. 37. № 12. — C. 6887-6892.
106. Gorelkinskii Y.V., Nevinnyi N.N. Electron Paramagnetic Resonance of Hydrogen in Silicon // *Physica B*. 1991. T. 17. — C. 155-167
107. Hitti B., Kreitzman S.R., Estle T.L., Bates E.S., Dawdy M.R., Head T.L., Lichti R.L. Dynamics of negative muonium in n-type silicon // *Physical Review B*. 1999. T. 59. № 7. — C. 4918-4924.
108. Cox S.E.J., Symons M.C.R. Mu-Sr Spectroscopy on Free-Radicals - a Complement to Electron-Spin-Resonance Spectroscopy // *Hyperfine Interactions*. 1986. T. 32. № 1-4. — C. 689-706.
109. Deak P., Snyder L.C., Lindstrom J.L., Corbett J.W., Pearton S.J., Tavendale A.J. The Self-Trapping of Hydrogen in Semiconductors // *Physics Letters A*. 1988. T. 126. № 7. — C. 427-430.
110. Nielsen B.B. Interaction of Deuterium with Defects in Silicon Studied by Means of Channeling // *Physical Review B*. 1988. T. 37. № 11. — C. 6353-6367.
111. Deak P., Heinrich M., Snyder L.C., Corbett J.W. Hydrogen-Related Vibrations in Crystalline Silicon // *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 1989. T. 4. № 1-4. — C. 57-62.



112. Burrows V.A., Chabal Y.J., Higashi G.S., Raghavachari K., Christman S.B. Infrared-Spectroscopy of Si(111) Surfaces after Hf Treatment - Hydrogen Termination and Surface-Morphology // *Applied Physics Letters*. 1988. T. 53. № 11. — C. 998-1000.
113. Dumas P., Chabal Y.J., Higashi G.S. Coupling of an Adsorbate Vibration to a Substrate Surface Phonon - H on Si(111) // *Physical Review Letters*. 1990. T. 65. № 9. — C. 1124-1127.
114. Jakob P., Chabal Y.J. Chemical Etching of Vicinal Si(111) - Dependence of the Surface-Structure and the Hydrogen Termination on the Ph of the Etching Solutions // *Journal of Chemical Physics*. 1991. T. 95. № 4. — C. 2897-2909.
115. Higashi G.S., Chabal Y.J., Trucks G.W., Raghavachari K. Ideal Hydrogen Termination of the Si-(111) Surface // *Applied Physics Letters*. 1990. T. 56. № 7. — C. 656-658.
116. Morin M., Jakob P., Levinos N.J., Chabal Y.J., Harris A.L. Vibrational-Energy Transfer on Hydrogen-Terminated Vicinal Si(111) Surfaces - Interadsorbate Energy-Flow // *Journal of Chemical Physics*. 1992. T. 96. № 8. — C. 6203-6212.
117. Bai G.R., Qi M.W., Xie L.M., Shi T.S. The Isotope Study of the Si-H Absorption Peaks in the FZ-Si Grown in Hydrogen Atmosphere. // *Solid State Communications*. 1985. T. 56. № 3. — C. 277-281.
118. Xie L.M., Qi M.W., Chen J.M. The Nature of Several Intense Si-H Infrared Stretching Peaks in the Neutron-Transmutation-Doped Si-H System // *Journal of Physics-Condensed Matter*. 1991. T. 3. № 44. — C. 8519-8528.
119. Mukashev B.N., Nussupov K.H., Tamendarov M.F. New Infrared-Absorption Bands in Hydrogen-Implanted Silicon // *Physics Letters A*. 1979. T. 72. № 4-5. — C. 381-383.
120. Chabal Y.J. Infrared spectroscopy of hydrogen on silicon surfaces // *Physica B*. 1991. T. 170 — C. 447-456.
121. Niwano M., Kageyama J., Kurita K., Kinashi K., Takahashi I., Miyamoto N. Infrared-Spectroscopy Study of Initial-Stages of Oxidation of Hydrogen-Terminated Si Surfaces Stored in Air // *Journal of Applied Physics*. 1994. T. 76. № 4. — C. 2157-2163.
122. Kitahara K., Ogasawara H., Kambara J., Kobata M., Ohashi Y. Characterization of Defects in Polycrystalline Silicon Thin Films Using Chemical Etching, Hydrogenation, and Raman Spectroscopy // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2008. T. 47. № 1. — C. 54-58.

123. Kitahara K., Ishii T., Suzuki J., Bessyo T., Watanabe N. Characterization of Defects and Stress in Polycrystalline Silicon Thin Films on Glass Substrates by Raman Microscopy // *International Journal of Spectroscopy*. 2011. T. 2011. — C. 1-14.
124. Nielsen B.B., Hoffmann L., Budde M. Si-H stretch modes of hydrogen-vacancy defects in silicon // *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 1996. T. 36. № 1-3. — C. 259-263.
125. Stallinga P., Johannesen P., Herstrom S., Nielsen K.B., Nielsen B.B., Byberg J.R. Electron paramagnetic resonance study of hydrogen-vacancy defects in crystalline silicon // *Physical Review B*. 1998. T. 58. № 7. — C. 3842-3852.
126. Budde M. Hydrogen-Related Defects in Proton-Implanted Silicon and Germanium // 1998.
127. Cui S.F., Mai Z.H., Ge P.W., Shen D.Y. Infrared-Absorption Spectra of Si-H Bond in Silicon and the Related Bond Properties // *Kexue Tongbao*. 1982. T. 27. № 4. — C. 382-388.
128. Budde M., Nielsen B.B., Leary P., Goss J., Jones R., Briddon P.R., Oberg S., Breuer S.J. Identification of the hydrogen-saturated self-interstitials in silicon and germanium // *Physical Review B*. 1998. T. 57. № 8. — C. 4397-4412.
129. Bech Nielsen B., Hoffmann L., Budde M. Si-H stretch modes of hydrogen-vacancy defects in silicon. // *Materials Science and Engineering B*. 1996. T. 36. — C. 259-263.
130. Denteneer P.J., Van de Walle C.G., Pantelides S.T. Microscopic structure of the hydrogen-boron complex in crystalline silicon // *Phys Rev B Condens Matter*. 1989. T. 39. № 15. — C. 10809-10824.
131. DeLeo G.G., Fowler W.B. Hydrogen-acceptor pairs in silicon: Pairing effect on the hydrogen vibrational frequency // *Phys Rev B Condens Matter*. 1985. T. 31. № 10. — C. 6861-6864.
132. Chang K., Chadi D. Theory of hydrogen passivation of shallow-level dopants in crystalline silicon // *Physical Review Letters*. 1988. T. 60. № 14. — C. 1422-1425.
133. Bonapasta A.A., Giannozzi P., Capizzi M. Silicon-Hydrogen-Acceptor Complexes in Crystalline Silicon // *Physical Review B*. 1992. T. 45. № 20. — C. 11744-11748.
134. Stavola M., Pearton S.J., Lopata J., Dautremontsmith W.C. Vibrational Characteristics of Acceptor-Hydrogen Complexes in Silicon // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1987. T. 50. № 16. — C. 1086-1088.

135. Stutzmann M. Hydrogen Passivation of Boron Acceptors in Silicon - Raman Studies // *Physical Review B*. 1987. T. 35. № 11. — C. 5921-5924.
136. Stavola M., Pearton S., Lopata J., Dautremont-Smith W. Vibrational spectroscopy of acceptor-hydrogen complexes in silicon: Evidence for low-frequency excitations // *Physical Review B*. 1988. T. 37. № 14. — C. 8313-8318.
137. Bergman K., Stavola M., Pearton S.J., Lopata J. Donor-Hydrogen Complexes in Passivated Silicon // *Physical Review B*. 1988. T. 37. № 5. — C. 2770-2773.
138. Tripathi D., Srivastava P.C., Chandra S. Hydrogen Passivation Studies on Pd-N-Type-Si Diodes // *Physical Review B*. 1989. T. 39. № 18. — C. 13420-13425.
139. Chevallier J., Aucouturier M. Hydrogen in Crystalline Semiconductors // *Annual Review of Materials Science*. 1988. T. 18. — C. 219-256.
140. Zhang S.B., Chadi D.J. Microscopic Structure of Hydrogen Shallow-Donor Complexes in Crystalline Silicon // *Physical Review B*. 1990. T. 41. № 6. — C. 3882-3884.
141. Bonapasta A., Giannozzi P., Capizzi M. Vibrational frequencies of Si-P-H complexes in crystalline silicon: A theoretical study // *Physical Review B*. 1990. T. 42. № 5. — C. 3175-3178.
142. Denteneer P.J., Van de Walle C.G., Pantelides S.T. Microscopic structure of the hydrogen-phosphorus complex in crystalline silicon // *Phys Rev B Condens Matter*. 1990. T. 41. № 6. — C. 3885-3888.
143. Zhou Y., Luchsinger R., Meier P.F. Theoretical study of H-P and H-B complexes in silicon // *Phys Rev B Condens Matter*. 1995. T. 51. № 7. — C. 4166-4171.
144. Bonapasta A., Lapicciarella A., Tomassini N., Capizzi M. Si-P-H complexes in crystal silicon: A theoretical study // *Physical Review B*. 1989. T. 39. № 17. — C. 12630-12632.
145. DeLeo G.G., Fowler W.B., Sudol T.M., O'Brien K.J. Semiempirical electronic-structure calculations of the hydrogen-phosphorus pair in silicon // *Phys Rev B Condens Matter*. 1990. T. 41. № 11. — C. 7581-7586.
146. Bonapasta A.A., Giannozzi P., Capizzi M. Structural and Vibrational Properties of the Si-H-Al Complex in Crystalline Silicon // *Physical Review B*. 1991. T. 44. № 7. — C. 3399-3402.
147. Van de Walle C. Energies of various configurations of hydrogen in silicon // *Physical Review B*. 1994. T. 49. № 7. — C. 4579-4585.

148. Kisielowski-Kemmerich C., Beyer W. Hydrogen desorption from crystalline silicon and its modification due to the presence of dislocations // *Journal of Applied Physics*. 1989. T. 66. № 2. — C. 552.
149. Park Y., Lu J., Rozgonyi G. Segregation and Thermal Dissociation of Hydrogen at the (110)/(001) Silicon Grain Boundary // *Electronic Materials Letters*. 2010. T. 6. № 1. — C. 1-5.
150. Matsubara M., Godet J., Pizzagalli L. Investigation of the interaction between hydrogen and screw dislocation in silicon by first-principles calculations // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2010. T. 22. № 3. — C. 035803.
151. Heggie M.I., Jones R., Umerski A. Ab-Initio Total-Energy Calculations of Impurity Pinning in Silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. 1993. T. 138. № 2. — C. 383-387.
152. Pizzini S. Chemistry and physics of segregation of impurities at extended defects in silicon // *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*. 1999. T. 171. № 1. — C. 123-132.
153. Buda F., Chiarotti G., Car R., Parrinello M. Proton diffusion in crystalline silicon // *Physical Review Letters*. 1989. T. 63. № 3. — C. 294-297.
154. Pearton S.J., Corbett J.W., Shi T.S. Hydrogen in Crystalline Semiconductors // *Applied Physics a-Materials Science & Processing*. 1987. T. 43. № 3. — C. 153-195.
155. Carlson D.E., Magee C.W. Sims Analysis of Deuterium Diffusion in Hydrogenated Amorphous Silicon // *Applied Physics Letters*. 1978. T. 33. № 1. — C. 81-83.
156. Capizzi M., Mittiga A. Hydrogen in Si - Diffusion and Shallow Impurity Deactivation // *Physica B & C*. 1987. T. 146. № 1-2. — C. 19-29.
157. Zhu J., Johnson N., Herring C. Negative-charge state of hydrogen in silicon // *Physical Review B*. 1990. T. 41. № 17. — C. 12354-12357.
158. Johnson N., Herring C. Diffusion of negatively charged hydrogen in silicon // *Physical Review B*. 1992. T. 46. № 23. — C. 15554-15557.
159. Estreicher S.K., Hastings J.L., Fedders P.A. Defect-induced dissociation of H-2 in silicon // *Physical Review B*. 1998. T. 57. № 20. — C. R12663-R12665.
160. Shi T.S., Sahu S.N., Corbett J.W., Snyder L.C. // *Scientica Sinica*. 1984. T. 27. № 98.
161. Herrero C., Stutzmann M., Breitschwerdt A., Santos P. Trap-limited hydrogen diffusion in doped silicon // *Physical Review B*. 1990. T. 41. № 2. — C. 1054-1058.

162. Zundel T., Weber J. Trap-limited hydrogen diffusion in boron-doped silicon // *Physical Review B*. 1992. T. 46. № 4. — C. 2071-2077.
163. Zundel T., Weber J. Dissociation-Energies of Shallow-Acceptor Hydrogen Pairs in Silicon // *Physical Review B*. 1989. T. 39. № 18. — C. 13549-13552.
164. Ishikawa Y., Yamamoto C., Tabe M. Single-electron tunneling in a silicon-on-insulator layer embedding an artificial dislocation network // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 2006. T. 88. № 7. — C. 073112.
165. Legros M., Dehm G., Arzt E., Balk T.J. Observation of giant diffusivity along dislocation cores // *Science*. 2008. T. 319. № 5870. — C. 1646-1649.
166. Ewels C.P., Leoni S., Heggie M.I., Jemmer P., Hernandez E., Jones R., Briddon P.R. Hydrogen interaction with dislocations in Si // *Physical Review Letters*. 2000. T. 84. № 4. — C. 690-693.
167. Murray R., Brown A.R., Newman R.C. Enhanced Thermal Donor Formation and Oxygen Diffusion in Silicon Exposed to a Hydrogen Plasma // *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 1989. T. 4. № 1-4. — C. 299-302.
168. Yamashita Y., Jyobe F., Kamiura Y., Maeda K. Hydrogen enhanced dislocation glides in silicon // *Physica Status Solidi a-Applied Research*. 1999. T. 171. № 1. — C. 27-34.
169. Estreicher S.K. Interstitial-O in Si and Its Interactions with H // *Physical Review B*. 1990. T. 41. № 14. — C. 9886-9891.
170. Holm B., Bonde Nielsen K., Bech Nielsen B. Deep state of hydrogen in crystalline silicon: Evidence for metastability // *Physical Review Letters*. 1991. T. 66. № 18. — C. 2360-2363.
171. Johnson N.M., Herring C., Vandewalle C.G. Inverted Order of Acceptor and Donor Levels of Monatomic Hydrogen in Silicon // *Physical Review Letters*. 1994. T. 73. № 1. — C. 130-133.
172. Sachse J.U., Sveinbjornsson E.O., Yarykin N., Weber J. Similarities in the electrical properties of transition metal-hydrogen complexes in silicon // *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*. 1999. T. 58. № 1-2. — C. 134-140.
173. Yarykin N.A., Weber J. Identification of copper-copper and copper-hydrogen complexes in silicon // *Semiconductors*. 2013. T. 47. № 2. — C. 275-278.

174. Kveder V., Badylevich M., Steinman E., Izotov A., Seibt M., Schröter W. Room-temperature silicon light-emitting diodes based on dislocation luminescence // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 2004. Т. 84. № 12. — С. 2106.
175. Kveder V., Badylevich M., Schröter W., Seibt M., Steinman E., Izotov A. Silicon light-emitting diodes based on dislocation-related luminescence // *physica status solidi (a)*. 2005. Т. 202. № 5. — С. 901-910.
176. Feklisova O.V., Yarykin N.A. Transformation of deep-level spectrum of irradiated silicon due to hydrogenation under wet chemical etching // *Semiconductor Science and Technology*. 1997. Т. 12. № 6. — С. 742-749.
177. Kononchuk O., Boedt F., Allibert F. Internal Dissolution of Buried Oxide in SOI Wafers // *Solid State Phenomena*. 2008. Т. 131-133. — С. 113-118.
178. Fournel F., Moriceau H., Aspar B., Rousseau K., Eymery J.I., Rouvière J.-L., Magnea N.I. Accurate control of the misorientation angles in direct wafer bonding // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 2002. Т. 80. № 5. — С. 793.
179. Григорьев С.Н., Косевич В.М., Космачёв С.М., Мышляев М.М., Максимов С.К., Палатник Л.С., Пикус Е.А., Русакова И.А., Сокол А.А., Федоренко А.И., Ходос И.И., Черняков Э.И., Чернякова Л.Е. Электронно микроскопические изображения дислокаций и дефектов упаковки. А. А. В. — М.: Наука, 1976. — 224.
180. Vdovin V.I., Ubyivovk E.V., Vyvenko O.F. Regularities in the formation of dislocation networks on the boundary of bonded Si(001) wafers // *Semiconductors*. 2013. Т. 47. № 2. — С. 264-268.
181. Knotter D.M. Etching Mechanism of Vitreous Silicon Dioxide in HF-Based Solutions // *Journal of the American Chemical Society*. 2000. Т. 122. № 18. — С. 4345-4351.
182. Robbins H., Schwartz B. Chemical Etching of Silicon .1. The System Hf, HNO<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>O // *Journal of the Electrochemical Society*. 1959. Т. 106. № 6. — С. 505-508.
183. Tavendale A.J., Alexiev D., Williams A.A. Field Drift of the Hydrogen-Related, Acceptor-Neutralizing Defect in Diodes from Hydrogenated Silicon // *Applied Physics Letters*. 1985. Т. 47. № 3. — С. 316-318.
184. Orton P., Blood J.W. The Electrical Characterization of Semiconductors - Majority Carriers and Electron States March N.H. — Oxford, England: Academic Press Limited, 1992. — 735.

185. Lang D.V. Deep-Level Transient Spectroscopy - New Method to Characterize Traps in Semiconductors // *Journal of Applied Physics*. 1974. T. 45. № 7. — C. 3023-3032.
186. Lang D.V. Space charge spectroscopy in sc. // *Applied Physics*. 1979. T. 37. — C. 95-133.
187. Istratov A.A. The resolution limit of traditional correlation functions for deep level transient spectroscopy // *Review of Scientific Instruments*. 1997. T. 68. № 10. — C. 3861-3865.
188. Istratov A.A. New correlation procedure for the improvement of resolution of deep level transient spectroscopy of semiconductors // *Journal of Applied Physics*. 1997. T. 82. № 6. — C. 2965-2968.
189. Pearton S.J., Corbett J.W., Borenstein J.T. Hydrogen Diffusion in Crystalline Semiconductors // *Physica B*. 1991. T. 170. № 1-4. — C. 85-97.
190. Wang D.S., Chew H., Kerker M. Enhanced Raman scattering at the surface (SERS) of a spherical particle // *Appl Opt*. 1980. T. 19. № 14. — C. 2256-7.
191. Connell G.A.N., Nemanich R.J., Tsai C.C. Interference enhanced Raman scattering from very thin absorbing films // *Applied Physics Letters*. 1980. T. 36. № 1. — C. 31-33.
192. Loshachenko A., Bondarenko A., Vyvenko O., Kononchuk O. Impact of hydrogen on electrical levels and luminescence of dislocation network at the interface of hydrophilically bonded silicon wafers // *physica status solidi (c)*. 2013. T. 10. № 1. — C. 36-39.
193. Vysotskii N.V., Loshachenko A.S., Vyvenko O.F. Atomic configuration and charge state of hydrogen at dislocations in silicon // *Semiconductors*. 2017. T. 51. № 3. — C. 293-298.
194. Loshachenko A.S., Vyvenko O.F., Kononchuk O. Kinetics of Hydrogen Motion via Dislocation Network in Hydrophilically Direct Bonded Silicon Wafers // *Solid State Phenomena*. 2013. T. 205-206. — C. 341-345.
195. Vysotskii N., Loshachenko A., Borisov E., Vyvenko O. Raman spectroscopy of monoatomic hydrogen at dislocations in silicon // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. T. 690. — C. 012004.
196. Peng C.-Y., Huang C.-F., Fu Y.-C., Yang Y.-H., Lai C.-Y., Chang S.-T., Liu C.W. Comprehensive study of the Raman shifts of strained silicon and germanium // *Journal of Applied Physics* 2009. T. 105. № 8. — C. 083537.
197. Volodin V.A., Koshelev D.I. Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy // *J. Raman Spectrosc*. 2013. T. 44. — C. 1760–1764.

198. Van de Walle C.G., Denteneer P.J.H., Bar-Yam Y., Pantelides S.T. Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon // *Physical Review B*. 1989. T. 39. № 15. — С. 10791-10808.
199. Auret F.D., Kleinhenz R., Schneider C.P. Deep Level Transient Spectroscopy of Defects Introduced by Resistive Evaporation of Metals on Silicon // *APPLIED PHYSICS LETTERS*. 1984. T. 44. № 2. — С. 209-211.
200. Auret F.D., Mooney P.M. Transient Capacitance Study of Defects Introduced by Electron-Beam Deposition of Metals on P-Type Silicon // *Journal of Applied Physics*. 1984. T. 55. № 4. — С. 984-987.
201. Paz O., Auret F.D., White J.F. Characterization of Rf Sputter-Deposited Ti-W Schottky-Barrier Diodes in Boron-Doped Silicon // *Journal of the Electrochemical Society*. 1984. T. 131. № 7. — С. 1712-1715.
202. Meijer E., Ledebro L.A., Wang Z.G. Influence from Free-Carrier Tails in Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) // *Solid State Communications*. 1983. T. 46. № 3. — С. 255-258.
203. Trushin M.V. Electronic properties of interfaces produced by silicon wafer hydrophilic bonding.: Technische Universität Cottbus, 2011.
204. Mchedlidze T., Matsumoto K., Asano E. Electrical activity of defects induced by oxygen precipitation in Czochralski-grown silicon wafers // *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*. 1999. T. 38. № 6A. — С. 3426-3432.
205. Истратов А.А., Вывенко О.Ф. Глубокие центры в монокристаллах сульфида кадмия: новый метод сопоставления данных DLTS различных авторов // *Физика и техника полупроводников*. 1995. Т. 29. № 4. — С. 654-664.
206. Jaworowski A.E., Wielunski L.S., Listerman T.W. Direct measurement of the subsurface hydrogen barrier layer in plasma-treated silicon ribbon. // *Materials Research Society Symposia Proceedings*. 1985. T. 46. — С. 561-565.
207. Jaworowski A.E. Hydrogen in the near-Surface of Crystalline Silicon // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 1989. T. 112. № 1-2. — С. 167-176.



### *Благодарности*

В первую очередь, хотелось бы выразить искреннюю благодарность научному руководителю д. ф.-м. н., профессору Вывенко Олегу Фёдоровичу, за постоянную всеобъемлющую поддержку, нескончаемый поток оптимизма и мотивацию на всём протяжении, как учёбы, так и научной деятельности. За постановку интересных нетривиальных задач, помощь в их решении, обсуждении и трактовке, полученных экспериментальных результатов.

Также хочется выразить признательность д. ф.-м. н., ведущему научному сотруднику ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН Соболеву Николаю Алексеевичу за интерес к данной работе, бесценные советы и плодотворное сотрудничество.

Коллективам лаборатории электронной и ионной микроскопии кафедры электроники твёрдого тела и Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии» Научного Парка СПбГУ, с кем посчастливилось работать все эти годы. За обсуждение, критические замечания и предложения по содержанию настоящей работы выражаю благодарность к. ф.-м. н., доценту, Петрову Юрию Владимировичу и к. ф.-м. н., старшему научному сотруднику Бондаренко Антону Сергеевичу. Высотскому Никите Владимировичу за помощь и непосредственное участие в проведении экспериментов, описанных в данной работе.

Компании SOITEC и лично Олегу Конончуку за изготовление и предоставление образцов сращенных пластин кремния, которые во много и определили оригинальность настоящей работе.

Ресурсным центрам «Оптические и лазерные методы исследования вещества» и «Диагностика функциональных материалов для медицины и фармакологии» Научного Парка СПбГУ и лично Борисову Евгению и Ревегуку Захару за проведение измерений спектров комбинационного рассеяния.