

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ БОРА И КИСЛОРОДА С ЛИТИЕМ В КОМПЕНСИРОВАННОМ КРЕМНИИ

Гуцев Г. Л., Мьякенькая Г. С., Афанасьева Н. П.,
Коноплева Р. Ф.

Расчет электронной и геометрической структуры ряда примесных комплексов в кристаллическом кремнии проведен самосогласованным дискретно-вариационным X_α -методом. Согласно результатам вычислений, атом лития в комплексе «вакансия (V) + B + Li» находится в метастабильном состоянии с энергией активации движения ~ 0.5 эВ. Напротив, в комплексе V + O + Li энергия активации движения атома кислорода, занимающего такое же положение, как в A-центре, достаточно велика и составляет, согласно результатам расчетов, ~ 3 эВ. На основе анализа роли вакансии в комплексе V + O + Li показано, что ее наличие необходимо для электрической стабильности комплекса.

Известно, что получение высокоомного полупроводникового материала, необходимого для создания приборов с протяженной областью пространственного заряда, сопряжено со значительными технологическими трудностями. Одним из способов получения собственной проводимости германия и кремния до сих пор остается метод компенсации акцепторной примеси ионами лития при дрейфе их в электрическом поле [1]. Однако основной недостаток этого метода состоит в том, что ионы лития имеют достаточно высокую подвижность при комнатной температуре, в связи с чем приборы, изготовленные на основе использования метода дрейфа, оказываются нестабильными [2, 3]. Кроме того, высокая подвижность ионов лития приводит к существенному уменьшению радиационного ресурса приборов, полученных методом компенсации. Так, радиационный ресурс детекторов ядерных излучений на основе кремниевых литий-дрейфовых Si(Li)-структур на 2 порядка ниже, чем для поверхностно-барьерных золото-кремниевых детекторов [4]. Поэтому вопросы стабилизации атомов лития и связанное с этим изучение поведения лития в кремнии и германии до сих пор остаются актуальными [5-7].

Для выяснения природы взаимодействия Li с примесными атомами в настоящей работе проведены расчеты структуры кластеров, моделирующих взаимодействие примесных атомов III группы или кислорода, самосогласованным дискретно-вариационным X_α -методом (ДВ- X_α). Этот метод является неэмпирическим и предназначен для численного решения уравнений теории функционала плотности. Единственный параметр метода — константа (α) обменного взаимодействия электронов, для которой имеются значения, рассчитанные для атомов [8].

В качестве исходного выбран кластер Si_5H_{12} (точечная группа симметрии T_d), атомы которого занимают положение узлов в решетке кристаллического кремния. Вторая координационная сфера замещена атомами водорода для насыщения оборванных связей атомов первой координационной сферы. Рассчитанные электронные и упругие характеристики кластера Si_5H_{12} находятся в хорошем соответствии с таковыми для объемного кремния [9]. В частности, рассчитанная величина запрещенной щели, определяемая как разность орбитальных энергий верхней занятой и нижней вакантной молекулярных орбиталей (МО), составляет 2.25 эВ, что находится в хорошем согласии с величиной энергии прямого перехода $\Gamma_{25'} - \Gamma_{2'}$ (2.4—2.7 эВ) в кремнии. Вакансия (V) в крем-

нии моделирована путем удаления центрального атома кластера. Равновесные геометрические конфигурации примесей в области вакансии (кластеры $VSi_4H_{12} + Li$, $VSi_4H_{12} + B + Li$, $VSi_4H_{12} + O + Li$) определены исходя из минимума полной энергии [10] кластера по отношению к смещениям примесных атомов в центральной области кластера.

Комплексы бор—литий. Литий, так же как и водород, одновалентен, в кремнии является донором и образует в процессе компенсации комплексы с акцепторной примесью.

Согласно результатам интенсивных экспериментальных исследований образования водородно-акцепторных пар в Si [11, 12], проводимых в последние годы, во многих случаях водород нейтрализует или пассивирует электрическую и оптическую активность дефектов в материалах. В кремнии пассивация акцепторов III группы водородом хорошо известна [11, 13]. Однако предполагаемые

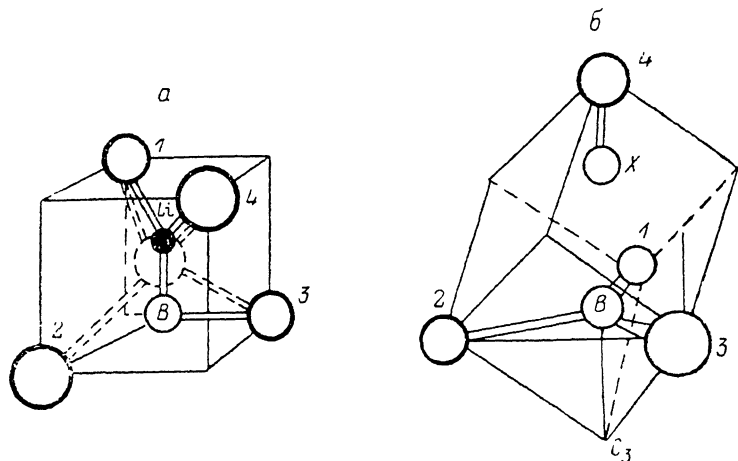


Рис. 1. Геометрическая модель комплекса $VSi_4H_{12} + Li$, содержащего расщепленную пару B—Li (а), модель комплекса симметрии C_{3v} (б).

модели [14, 15] не согласуются друг с другом и с экспериментом. В качестве возможных предполагаются структуры вида $H + BSi_4$, $SiH + BSi_3$, а наблюдаемые полосы поглощения 1870 и 2560 см^{-1} связываются с Si—H-дефектом и B—H-связью соответственно. Результаты расчетов [16] свидетельствуют в пользу такого отнесения этих частот. Тем не менее компенсировать слои кремния до собственной проводимости с помощью водорода на большие толщины не удастся [15], и в технологии по-прежнему для этих целей используется литий. Теоретических работ по изучению механизмов компенсации на основе лития гораздо меньше, чем на основе водорода. В одной из них [14] рассмотрен акцептор, нейтрализованный литием по аналогии с акцептором, упомянутым выше, а в другой — рассчитана электронная структура комплексов с атомом Li в позиции замещения Si, а также четырьмя атомами Li, расположенными по связи Si [17]. Однако вопрос о поведении Li в решетке, по данным [17], остается открытым, так как теоретически не подтверждена пассивация оборванных связей вакансии атомами Li.

В развитие идеи пассивации литием ненасыщенных связей вакансии в Si в работе [18] была предложена новая конфигурация Li_4 -комплекса, названная кубо-тетраэдрической, электронный спектр которой не содержит акцепторных уровней в запрещенной зоне, а уровень симметрии t_2 , полностью заполненный электронами, находится вблизи края валентной зоны. Подчеркиваем, что эта модель реализуется в случае, если на одну вакансию приходится четыре атома Li.

Наряду с дефектами вакансионного типа, вводимого облучением, в кремнии присутствуют легирующие примеси, такие как бор, алюминий, а также кислород, углерод и др. Все основные свойства кремния, связанные с взаимодействием лития с примесями и дефектами, являются недостаточно изученными. Поэтому

в настоящей работе приведены расчеты структуры ряда комплексов примесь—литий.

Учитывая то, что бор (В) находится в кремнии в позиции замещения, при взаимодействии атомов В с атомами Li следует ожидать образования двух возможных конфигураций: I) расщепленной пары В—Li (симметрия C_{2v}), II) конфигурации $SiLi+B+Si_3$ (C_{3v}). В случае I структуры (рис. 1, а) атомы В и Li синхронно смещаются в противоположные стороны от центра вакансии. В дискретном числе точек вдоль координаты смещения рассчитываются полная энергия (рис. 2) и электронный спектр. При $R_{B-Li}^{расч}=2.38 \text{ \AA}$ имеется минимум полной энергии (точность определения $\Delta R=0.26 \text{ \AA}$). Эта величина находится в согласии с R_{Si-B} , определенной по ковалентным радиусам при образовании В—Si-связи, $r_{Si}+r_B=2.05 \text{ \AA}$. Однако для длины связи Li—В, вычисленной также из ионных радиусов $r_{Li}^+=0.601$ и $r_B^+=0.9 \text{ \AA}$ (данные для радиусов заимствованы из работы [19]), следует, что $R_{Li-B}^{расч}=1.5 \text{ \AA}$, и сравнение $R^{расч}$ и $R^{расч}$ показы-

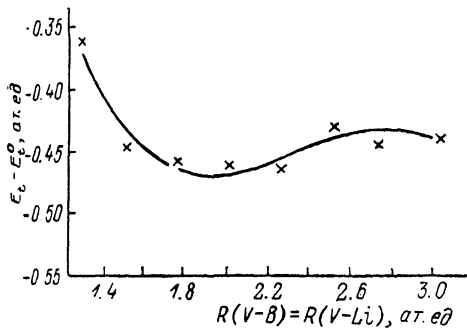


Рис. 2. Полная энергия кластера $BVSi_4H_{12}+Li$ как функция расстояния между атомами В и Li в расщепленной по $\langle 001 \rangle$ осн конфигурации.

Значения переменных даны в атомных единицах (1 ат. ед.=27.2 эВ, 1 ат. ед.=0.529 Å).

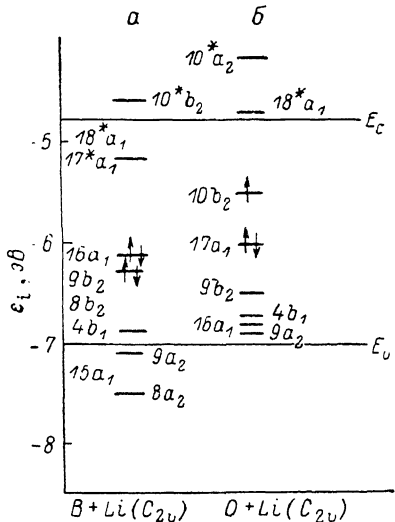


Рис. 3. Одноэлектронный спектр энергий для кластеров $BVSi_4H_{12}+Li$ (а) и $OVSi_4H_{12}+Li$ (б) в точке минимума полной энергии.

вает, что образуется не столько парная молекула, сколько комплекс $BVLi+Si_4H_{12}$. Действительно, заселенность перекрывания атомных орбиталей бора с парой ближайших атомов Si составляет $Q=0.43e^-$, тогда как с атомом Li она отрицательна и составляет $-0.05e^-$. В то же время атом Li с парой ближайших к нему атомов Si находится в антисвязанном состоянии с $Q=0.03e^-$ и несет положительный заряд, равный $0.76e^-$; поскольку, согласно расчетам, бор имеет заряд $-0.46e^-$, характер взаимодействия Li—В между собой является ионным, а знаки зарядов на этих атомах находятся в соответствии с величинами электроотрицательностей, введенных Паулингом [19]: Li — 1.0, В — 2.0, Si — 1.8. На основании полученных данных можно сделать вывод, что атом Li, не вступая в ковалентное взаимодействие с кристаллическим окружением и бором, находится в метастабильном состоянии, а энергия активации его движения, определенная из адиабатического потенциала (рис. 2), составляет величину $\sim 0.5 \text{ эВ}$, что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 0.3 эВ , приведенным в работе [20].

Электронный спектр комплекса $BVLi+Si_4H_{12}$, рассчитанный для равновесной конфигурации, приведен на рис. 3, а. В «запрещенной зоне» исходного кластера Si_4H_{12} расположен глубокий акцепторный уровень $17a_1$ с энергией $E_c-0.58 \text{ эВ}$, который может существенно влиять на время жизни носителей в кремнии после литиевой компенсации. Однако, как показывают экспериментальные данные [21], различие обратных токов кремниевых диодов до и после компенсации литием связано только с увеличением области объемного заряда. По-видимому,

сечение образования таких комплексов в образцах, компенсированных Li, будет достаточно мало.

Последние экспериментальные данные [22] по изучению структуры акцепторно-водородных комплексов в Si методом ИК поглощения при приложенном напряжении показывают, что комплексы имеют тригональную симметрию. Тригональная симметрия В—Н-комплекса согласуется с некоторыми теоретическими вычислениями [23, 24], а также с результатами по исследованию эффекта каналирования для комплексов бор—донор [25]. Атом водорода в таком комплексе расположен на оси $\langle 111 \rangle$ по связи В—Si. Подобие геометрических структур в случае водорода и лития позволяет предположить, что конфигурация симметрии C_{3v} будет реализовываться для В—Li и комплексов с другими примесями III группы.

В рамках ДВ— X_α были выполнены расчеты электронной и геометрической структуры кластеров $X+Li+VSi_4H_{12}$ и $X+H+VSi_4H_{12}$, где $X=B, Al, Ga$.

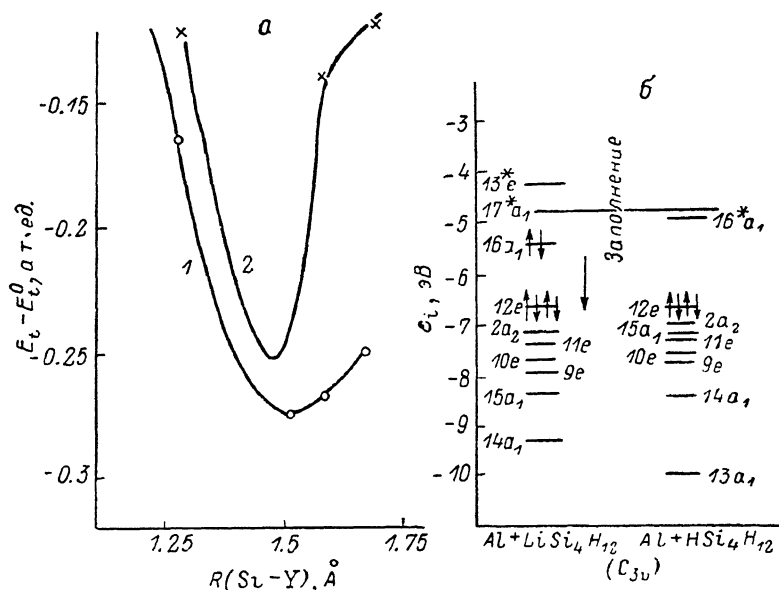


Рис. 4. Полная энергия кластера как функция расстояния между атомом кремния каркаса Si_4 и внедренной примеси $Y=Li$ (1) и $Y=H$ (2).

Начало отсчета энергии $E_i^0 = -1410$ (1) и -1404 ат. ед. (2) (а), одноэлектронный спектр энергий для этих же кластеров в точке минимума полной энергии (б).

с целью нахождения их равновесных конфигураций симметрии C_{3v} (рис. 3, б). Во всех случаях получены схожие стабильные конфигурации (рис. 4 и 5). В качестве примера рассмотрим результаты вычислений для примесного атома алюминия. По энергетической стабильности комплексы $Al+Li+V$ и $Al+H+V$ весьма близки, однако электронная структура их (рис. 4, б) существенно различается. Так, комплекс $Al+V$ будет проявляться, скорее всего, как многократный донорный дефект, так как уровень симметрии $16a_1$ с энергией $E_c = -0.65$ эВ, заполненный двумя электронами, лежит в запрещенной зоне исходного кластера. Поэтому такой дефект будет обмениваться носителями с зоной проводимости посредством процессов испускания электронов. Комплекс же $Al+H+V$ может обмениваться носителями (дырками) с валентной зоной при их наличии. В противном случае будет наблюдаться пассивация акцепторной примеси водородом. По всей видимости, в процессах обмена носителями и заключается существенная разница между Li- и H-комплексами. К тому же связывание между атомами Al, Li и Si, если судить по интегралам перекрытия (рис. 5, а) Q_{Al-Li} и Q_{Si-Li} , отрицательное и довольно значительное. Изменение зарядов на атомах в зависимости от их геометрического расположения приведено на рис. 5, б. На атоме Li сосредоточен большой положительный заряд, монотонно увеличивающийся по мере роста $R(Si-Li)$, в то время как изменение Q на ато-

мах Li и Al с R немонотонно. Иная картина возникает в комплексах X—H (см. таблицу). Для всех атомов наблюдается монотонное изменение зарядовых характеристик комплексов. Из сопоставления результатов расчета по нейтрализации акцепторной примеси литием и водородом можно заключить, что более вероятной является конфигурация, приведенная на рис. 1, б, где атом акцептора связывается Sp^2 -гибридной связью с тремя атомами Si. В этом случае в запрещенной зоне образуются спаренные состояния электронов. Поэтому в процессе захвата носителей из зоны проводимости в p-Si будет меняться зарядовое состояние дефекта и внедренная примесь Li образует более стабильный комплекс,

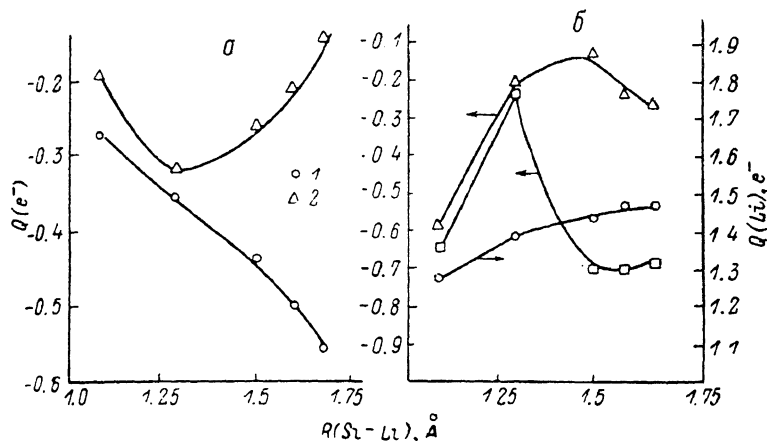


Рис. 5. Заряд перекрытия между атомами Al—Li (1) и Si—Li (2) (а), заряды на атомах Li, Al и Si в кластере $\text{AlLi} + \text{Si}_4\text{H}_{12}$ (б).

чем H. Возможно, этим объясняется тот экспериментальный факт, что в Si при дрейфе в него H после снятия приложенного напряжения наблюдается раскомпенсация i -области.

Комплекс литий—кислород. Кислород присутствует в большинстве полупроводниковых материалов, используемых в технологических целях, поэтому оказывает существенное влияние на качество изготавливаемых приборов. Это связано с тем, что атомы кислорода активно вступают во взаимодействие с дефектами и примесями в решетке кремния. Известно, что подвижность ионов Li:

Заряды на атомах и заряды перекрытия в кластерах $\text{AlH} + \text{Si}_4\text{H}_{12}$ и $\text{VBH} + \text{Si}_4\text{H}_{12}$

$R(\text{Si}-\text{H}), \text{\AA}$	Q_{H}, e^-	Q_{Al}, e^-	Q_{Si}, e^-	$Q_{\text{Al}-\text{H}}, e^-$	$Q_{\text{Si}-\text{H}}, e^-$	$Q_{\text{Si}-\text{Al}}, e^-$	Q_{B}, e^-	$Q_{\text{B}-\text{H}}, e^-$	$Q_{\text{Si}-\text{B}}, e^-$
1.29	-0.27	0.53	0.19	-0.048	0.37	0.32			
1.45	-0.25	0.48	0.18	0.0004	0.34	0.31			
1.57	-0.25	0.50	0.20	0.042	0.31	0.31			
1.66	-0.26	0.50	0.22	0.073	0.28	0.31			
1.57	-0.04		-0.23		0.23		-0.45	0.10	0.31
1.66	-0.07		0.21		0.25		-0.40	0.15	0.31
1.82	-0.83		-0.05		0.20		-0.29	0.23	0.31

при дрейфе в электрическом поле сильно зависит от концентрации кислорода в полупроводнике [26]. Экспериментально установлено, что присутствие кислорода (O) замедляет рост i -области, так как образующиеся комплексы LiO устойчивы и малоподвижны [27, 28]. Для изучения комплекса LiVO , который по структуре аналогичен комплексу LiVB (рис. 1, а), где вместо B участвует O, были проведены расчеты ДВ— X_α -методом. Варьируя координаты Li и O (при сохранении симметрии C_{2v}), авторы показали, что минимальной энергией обладает несимметричный относительно вакансии комплекс со следующим располо-

жением атомов: O (0.0—1.5 ат. ед.), Li (0.0—1.0 ат. ед.). Энергия активации комплекса $\text{LiVO} \approx 3$ эВ по сравнению с 0.5 эВ для комплекса LiVB .

Известно [29], что комплекс LiO в Si обычно проявляет донорные свойства. Картина энергетических уровней (рис. 3, б) подтверждает это: в запрещенной зоне расположен уровень с энергией $E_c - 0.72$ эВ, заполненный одним электроном. Согласно данным милликеновского анализа заселенностей, атом Li в первую очередь связывается с кислородом, причем эта связь прочнее, чем B—Li. Кроме того, взаимодействие с каркасом также осуществляется иначе: связь Li с атомами Si (первым и четвертым) с $Q = -0.17e^-$, а кислорода с Si (вторым и третьим) с $Q = 0.19e^-$. Заряд на кислороде $-0.6e^-$, на Li — $+1.23e^-$. Между атомами Li и Si осуществляется ионная связь, в результате чего атомы Si заряжаются отрицательно ($-0.45e^-$), а связь O с Si является ковалентной. Поэтому существенную роль в этом комплексе играет вакансия, объединяющая оборванные связи, с одной стороны, атомом кислорода, а с другой, — атомом лития и комплекс оказывается стабильным.

Таким образом, представленные результаты теоретических расчетов дают возможность объяснить основные экспериментальные данные процесса компенсации кремния понами лития и механизма взаимодействия лития с акцепторной примесью и кислородом.

Список литературы

- [1] Pell E. M. // Appl. Phys. 1960. V. 31. N 2. P. 291—296.
- [2] Демидова Г. И., Лптовченко П. Г. // Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев, 1970. № 4. С. 83—92.
- [3] Азимов С. А., Муминов Р. А., Яфасов А. Я. // Прикладная ядерная спектроскопия. М., 1975. № 5. С. 97—99.
- [4] Kraner M. W. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1982. V. 29. N 3. P. 1088—1095.
- [5] Norgate G., McIntyre R. I. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1964. V. 11. N 3. P. 291—293.
- [6] Tuzzolino A. I., Perkins M. A., Kristoff I. // Nucl. Inst. Meth. 1967. V. 48. P. 33—41.
- [7] Hayashi I. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1966. V. 13. N 3. P. 214—220.
- [8] Schwarz K. // Phys. Rev. 1972. V. B5. N 7. P. 2466—2468.
- [9] Гудев Г. Л., Мякенькая Г. С. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 7. С. 1153—1157.
- [10] Gutsev G. L., Levin A. A. // Chem. Phys. 1980. V. 51. N 3. P. 459—471.
- [11] Pankove J. I., Carlson D. E., Berkeyheiser J. E., Wance R. O. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 24. P. 2224—2228.
- [12] Pankove J. I., Lampert M. A., Tarng M. L. // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 32. N 7. P. 439—441.
- [13] Sah C. T., Sun J. Y.-C., Tzou J. S.-T. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. N 3. P. 204—206.
- [14] Assali L. V. C., Leite J. R. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. N 9. P. 980—982.
- [15] Perton S. J., Corbett J. W., Shi T. S. // Appl. Phys. A. 1987. V. 43. N 2. P. 153—195.
- [16] Deleo G. G., Fowler W. B. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 4. P. 402—407.
- [17] Deleo G. G., Fowler W. B., Watkins G. D. // Phys. Rev. 1984. V. 29B. N 4. P. 1819—1823.
- [18] Afanasyeva N. P., Evseev V. A., Konopleva R. F. // Phys. St. Sol. 1989.
- [19] Паулинг Л. Природа химической связи. М., 1947. 340 с.
- [20] Pell E. M. // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. N 9. P. 1675—1679.
- [21] Афанасьева Н. П., Новиков С. Р. // Предприт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1968. № 159.
- [22] Bergman K., Stavola M., Pearton S. J., Hayes T. // Phys. Rev. 1988. V. B38. N 14. P. 9643—9648.
- [23] Deleo G. G., Fowler W. B. // Phys. Rev. 1985. V. B31. N 9. P. 6864—6864.
- [24] Chang K. J., Chadi D. J. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 15. P. 1422—1425.
- [25] Nielsen B., Andersen J. U., Pearton S. J. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 3. P. 321—324.
- [26] Pell E. M. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. N 5. P. 1048—1052.
- [27] Ammerlaan C. H., Mulder K. // Nucl. Inst. Meth. 1963. V. 21. P. 97—100.
- [28] Guislain H. J., De Laet L. H. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1972. V. 19. N 1. P. 323—328.
- [29] Haller E. E., Falikov L. M. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. N 12. P. 1192—1194.