

- [1] Емцев В. В., Машовец Т. В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М., 1981. 248 с.
 [2] Yamaguchi M., Ando K. — J. Appl. Phys., 1986, v. 60, N 3, p. 935—940.
 [3] Ando K., Yamaguchi M., Uemura S. — J. Appl. Phys., 1984, v. 55, N 12, p. 4444—4446.
 [4] Кольченко Т. И., Ломако В. М., Мороз С. Е. — ФТП, 1987, т. 21, в. 6, с. 1075—1078.
 [5] Levinson M., Benton J. L., Kimerling L. C. — Phys. Rev. B, 1983, v. 27, N 10, p. 6216—6221.

Научно-исследовательский институт
 прикладных физических проблем
 им. А. Н. Севченко при БГУ им. В. И. Ленина
 Минск

Получено 3.11.1987
 Принято к печати 5.01.1988

ФТП, том 22, вып. 7, 1988

КЛАСТЕРНЫЙ РАСЧЕТ СВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЙ КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ

Филипенко Л. А., Коротеев Ю. М.

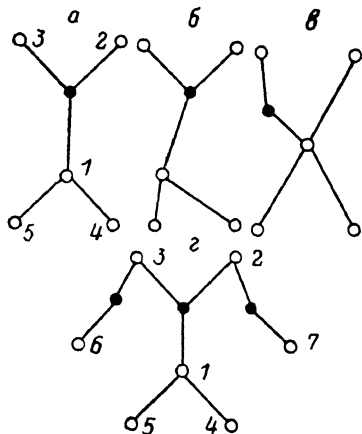
Известно, что термообработка кристаллов кремния, содержащих кислород в концентрации 10^{17} — 10^{18} см⁻³, способствует образованию различных связанных состояний кислорода. При нагревании до температуры 450 °С в течение нескольких часов образуются дефекты, изменяющие электрическую проводимость кристалла, названные термодонорами. Предполагается, что термодонорами являются кремниво-кислородные комплексы, имеющие низкий потенциал ионизации. Выяснению кинетики образования и структуры данного дефекта посвящены многие экспериментальные и теоретические работы, но полного понимания в этом вопросе до сих пор не достигнуто.

В настоящей работе проводится кластерный расчет связанных состояний кислорода в кремнии полуэмпирическим квантово-химическим методом ППДП/2 (поглоное пренебрежение дифференциальным перекрытие) [1] с использованием параметризации Бойда—Уайтхеда [2]. Молекулярный кластер содержит 18 атомов кремния и построен так, что можно выделить центральный атом кремния и две координационные сферы вокруг него. Это позволяет рассматривать перераспределение заряда вокруг дефекта, расположенного в центре не только на ближайших соседних атомах, но и на вторых соседях. Твердотельное окружение воспроизводится 36 атомами водорода, расположенными на расстоянии 1.493 Å. Длина связи Si—H равна 2.347 Å, все углы связей тетраэдрические.

Для кремниво-кислородного комплекса рассматривались конфигурации, показанные на рисунке: *a* — ирид (расщепленное междуузлие), *b* — пирамидальный ирид, *c* — междуузельный кислород, *d* — трехатомный кислородный комплекс, один атом которого образует расщепленную конфигурацию (ирид), а два находятся на поддерживающих связях. Такие связанные состояния кислорода, как *a*—*c*, исследовались в работах [3, 4]. Отметим, что мы рассматриваем расщепленную конфигурацию, сдвинутую к центру кластера. В [3] атом кислорода располагался в одной плоскости с атомами Si₂, Si₃. Кластерный расчет в [3, 4] проводился для очень малого кластера Si5OH12 и были получены противоречивые результаты. В [3] вычислялась полная энергия кластера с дефектом в конфигурациях *a* и *c* и сделан вывод о том, что наиболее стабильной является междуузельная конфигурация, в то время как конфигурация ирида представляет собой промежуточную стадию диффузии атомов кислорода, поскольку разность энергий кластеров составила 2.9 эВ, что приблизительно совпало с энергией активации диффузии 2.54 эВ. В [4], наоборот, было получено, что минимальной энергией обладает кластер, содержащий ирид, и была предложена еще одна кон-

фигурация — пирамидальный илид, которой соответствует энергия, на 0.9065 эВ меньшая энергии илида. На основании вычисленных эффективных зарядов атомов [3] в илиде предполагалась формальная передача одного электрона трехвалентным кислородом трехвалентному центральному атому кремния, и дефектный комплекс мог проявлять донорные свойства. Результаты вычислений в [4] этого не подтвердили. Авторами было отмечено, что при использовании в расчете полуэмпирического квантово-химического метода результаты могут зависеть от выбора параметризации. Поэтому, используя параметризацию [2], мы проверим данное утверждение, а также изучим электронную структуру более сложного кремниево-кислородного комплекса σ , включающего три атома кислорода, в качестве предполагаемого термодонора. Геометрия этого комплекса взята из [3]. Кроме того, рассмотрим конфигурации, включающие ионизованный атом кремния.

В таблице приведены результаты расчета полных энергий кластера с кремниево-кислородным комплексом в конфигурациях a — σ в нейтральном и однократно ионизованном состояниях, разности которых представляют собой потенциалы ионизации. Из расчетов следует, что более стабильной является междуузельная конфигурация, она же обладает потенциалом ионизации 7.419 эВ. Разность полных энергий кластера с дефектом в конфигурациях a и σ составляет 2.043 эВ и действительно близка к энергии активации диффузии 2.54 эВ,



Конфигурации кремниево-кислородного комплекса (показана часть молекулярного кластера).

a — расщепленная (илид), σ — пирамидальный илид, σ — междуузельная, σ — трехатомная. Светлые кружки — атомы кремния, темные — атомы кислорода.

что подтверждает выводы [3]. Необходимо отметить, что мы получили потенциал ионизации для конфигурации илида [3], равный потенциалу ионизации междуузельной конфигурации. Уменьшение его величины для расщепленной конфигурации наблюдается только в том случае, если центральная пара атомов Si—O сдвигается по направлению к центру кластера, т. е. если рассматривается геометрия a . Считается, что абсолютные значения потенциалов ионизации методом ППДП/2 вычисляются с большой погрешностью [1], но сравнительному анализу этой величины вполне можно доверять.

Самым минимальным потенциалом ионизации обладает дефект, содержащий три атома кислорода, по-видимому, в связи с тем, что с формированием такого трехатомного комплекса образуется глубокий уровень $E_c - 0.927$ эВ. Потенциал ионизации понижается на 0.4 эВ по сравнению с потенциалом ионизации для илида. Точность расчета собственных значений энергии в данном случае, как и во всех остальных, составляет 0.005 эВ. Спектры собственных значений энергии для идеального кластера и кластера с кремниево-кислородным комплексом, соответствующие состояниям в валентной зоне, значительно отличаются друг от друга, поэтому выделение уровней, принадлежащих кремниево-кислородному комплексу, если они появляются в валентной зоне, затруднено. Вследствие этого мы не можем точно объяснить причину уменьшения потенциала ионизации для конфигурации илидов в сравнении с междуузельной, можно лишь предположить, что илиду может принадлежать состояние вблизи потолка валентной зоны, а междуузельному кислороду — находящееся глубоко в валентной зоне.

Вычисление эффективных зарядов на атомах кремния и кислорода показало, что связь Si—O в илиде и пирамидальном илиде образуется за счет неподеленной электронной пары и атом кислорода имеет $Z = -0.56$, а атом кремния $Z = +0.5$. Формальной передачи электрона с атомной орбитали кислорода на гибридную

Полные энергии кластера с кремниево-кислородными комплексами
в нейтральном (а) и однократно ионизованном (б) состояниях

Конфигурация	Полная энергия, эВ	Е, эВ *	Потенциал ионизации, эВ
Расщепленная (илид) {	a — 2608.081 б — 2601.200	2.043	6.881
Пирамидальный илид {	a — 2607.415 б — 2600.419	2.709	6.996
Междуузельная {	a — 2610.124 б — 2602.705	0	7.419
Трехатомная {	a — 3284.843 б — 3278.350	—	6.493
Илид из [3] {	a — 2607.501 б — 2600.074	2.623	7.427

Примечание. * Энергии вычислены относительно энергии междуузельной конфигурации.

$3s-3p$ -орбиталь атома кремния не наблюдается. В трехатомном кислородном комплексе атомы кислорода имеют соответственно заряды $Z_1 = -0.82$, $Z_2 = -0.83$, $Z_3 = -0.83$. На окружающих кислород атомах кремния $Si_1, Si_2, Si_3, Si_6, Si_7$ появляются положительные заряды соответственно 0.6, 0.815, 0.89, 0.84, 0.9.

До сих пор мы рассматривали нейтральное состояние атомов, образующих дефектный комплекс. Если же в расщепленную конфигурацию поместить однократно ионизованный атом кремния, то изменение его электроотрицательности приведет к локализации дополнительного электрона. Эффективный заряд атома кремния в этом случае равен -1.16 или -1.09 , а связанного с ним атома кислорода $+0.017$ или -0.135 в илиде и трехатомном комплексе соответственно. На других атомах кислорода в трехатомном комплексе остаются заряды той же величины, что и ранее: $Z_2 = -0.762$, $Z_3 = -0.771$. В запрещенной зоне появляются дополнительные уровни, энергии которых, перенормированные на величину $E_g/3.079$, соответствуют значениям $E_c - 0.153$ и $E_c - 0.348$ эВ для трехатомного комплекса и илида соответственно. Перенормировка необходима для сопоставления с экспериментальными данными, так как в рамках используемого метода расчета ширина запрещенной зоны равна 3.079 эВ.

Как показано в [5], термодоноры в кремнии конфигурационно бистабильны и могут находиться в четырех состояниях $D_A^0, D_B^0, D_B^+, D_B^{+}$. В конфигурации D_A электроны сильно связаны с центром, а для D_B характерна малая энергия связи. Идентифицировано два термодонора такого типа из девяти, им соответствуют уровни $E_c - 0.22$ и $E_c - 0.32$ эВ. На основании проведенных расчетов с D_A можно сопоставить расщепленную конфигурацию из [3], поскольку она обладает большим потенциалом ионизации, а с D_B — илид, сдвинутый к центру кластера, или трехатомный комплекс, так как для этих конфигураций потенциал ионизации становится меньше и может реализоваться состояние D_B^+ . При этом, как показало моделирование дефекта с ионизованным атомом кремния, на дефекте появляется дополнительный электрон и в результате его эмиссии возможен переход к состоянию D_B^{+} .

Л и т е р а т у р а

- [1] Щембелов Г. А., Устынюк Ю. А., Мамаев В. М. и др. Квантовохимические методы расчета молекул. М., 1980. 256 с.
- [2] Boyd R. J., Whitehead M. A. — J. Chem. Soc., 1972, N T-1, p. 73—77.
- [3] Snyder L., Corbett J. W. — In: Proc. 13 Int. Conf. Def. Semicond. Coronado (California), 1984, p. 693—699.
- [4] Xie Ying, Snyder L., Sanu S. N., Corbett J. W. — Phys. St. Sol. (b), 1985, v. 130, N 1, p. 333—338.
- [5] Latushko Ja. I., Makarenko L. F., Markevich V. P., Murin L. I. — Phys. St. Sol. (a), 1986, v. 93, N 2, p. K181—K184.

Научно-исследовательский институт ядерной физики
при ТПИ им. С. М. Кирова
Томск

Получено 19.10.1987
Принято к печати 14.01.1988