

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА С ДЕФЕКТАМИ РЕШЕТКИ И ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ В КРЕМНИИ

Гуцев Г. Л., Мякенькая Г. С.

Электронная и геометрическая структура ряда кислородсодержащих дефектов в кремнии рассчитана дискретно-вариационным  $X_\alpha$ -методом в кластерном приближении. Рассмотрены следующие дефекты: атом кислорода в позиции замещения,  $A$ -центр, пары кислород—кислород, кислород—бор и кислород—гелий в вакансии, а также атом кислорода—собственный междоузельный атом кремния. Расчеты энергетических спектров в равновесных геометрических конфигурациях дефектов показывают, что только пара  $O_2$  пассивирует оборванные связи вакансии и удаляет примесные уровни из запрещенной щели кремния.

*Введение.* Кислород присутствует в большинстве монокристаллов кремния, используемых для производства приборов, и оказывает значительное влияние на фабричный выход и свойства материалов. Поведение кислорода в кремнии представляет большой интерес, поскольку имеется ряд противоречий в понимании его взаимодействия с дефектами решетки и образования соответствующих комплексов. Согласно современным представлениям, изолированные кислородные дефекты существуют в двух независимых конфигурациях — мостиковой [1, 2] и замещающей [3]. Мостиковая конфигурация является доминирующей вплоть до концентраций  $O_i \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В инфракрасном спектре  $O_i$  соответствует полоса поглощения 9 мкм, относящаяся к асимметричным колебаниям  $\text{Si—O—Si}$ , тогда как полоса поглощения 19 мкм связывается с конфигурацией замещения атомом кислорода узла решетки [3].

В образцах радиационно поврежденного кремния, т. е. при наличии достаточно высокой концентрации вакансий, формируются  $A$ -центры [4–6], состоящие из вакансии в узле совершенного кристалла и атома кислорода. В этой конфигурации атом кислорода расположен между междоузельным и замещающим положениями, и, следовательно, силовая постоянная должна иметь промежуточное значение. Действительно, в этом случае поглощение наблюдается на длине волны 12 мкм [5]. Дефект в положении  $A$ -центра может находиться как в нейтральном, так и отрицательно заряженном состояниях. Отрицательно заряженный  $A$ -центр, идентифицированный методом ЭПР [7], проявляет электрическую активность, обязанную своим происхождением электрону, захвачиваемому на две оборванные связи вакансии. При этом в запрещенной щели кремния появляется уровень с энергией  $E_c - 0.17 \text{ эВ}$ . Нейтральное зарядовое состояние  $A$ -центра с полным спином  $S=1$  исследовалось в [8] с применением подсветки для перевода электронов на акцепторный уровень.

Теоретические работы, посвященные стабильным конфигурациям в кремнии, можно разделить на две группы. К первой относятся методы, использующие одноэлектронное приближение. В этом приближении получены результаты, как предписывающие атому кислорода центральное положение в узле решетки [9, 10], так и показывающие его нецентральность вследствие проявления эффекта или псевдоэффекта Яна—Теллера [11–14]. Ко второй группе относятся методы, учитывающие электронную корреляцию как в полуэмпирическом [15], так и неэмпирическом [16, 17] подходах, а также метод функций Грина [18].

Значительно меньшее число исследований посвящено изучению более сложных комплексов, содержащих кислород. Методом электронного, двойного ядер-

ного резонанса показано наличие кислорода в термодонорах кремния [19]. В этой работе высказано предположение о наличии двух атомов кислорода в дефекте. Экспериментальные исследования примесных центров, содержащих два атома кислорода, проводились рядом методов [20-23]. Расчеты электронной структуры и геометрии комплекса вакансии +O<sub>2</sub> (VO<sub>2</sub>) проводились только полуэмпирическим методом MNDO [24], кроме того, при оптимизированной в этом подходе геометрии проведен расчет одноэлектронного энергетического спектра кластера O<sub>2</sub>+Si<sub>4</sub>H<sub>12</sub> X<sub>α</sub>-методом рассеянных волн в этой же работе [24]. В [25] появление новой фотолюминесцентной линии при энергии 1.117 эВ было связано с образованием комплекса бор—кислород, а в [26] наблюдалась пассивация кислородных доноров атомами водорода.

Для того чтобы понять разнообразные эффекты, обусловленные наличием примесных атомов кислорода в кремнии, необходимо предложить общую модель взаимодействия примесей с материалом и между собой. С целью исследования электронной и геометрической структуры ряда комплексов в кремнии, содержащем кислород, в настоящей работе выполнены расчеты неэмпирическим методом в рамках кластерного моделирования кристаллического кремния.

## 1. Детали вычислений

Расчеты проведены дискретно-вариационным (ДВ) X<sub>α</sub>-методом [27], реализующим решение уравнений Хартри—Фока—Слэтера в базе численных функций основных состояний атомов, входящих в соответствующие комплексы. Описание оригинальной версии программы дано в [28]. Так же как и в [29], выбор основной конфигурации дефектов определялся исходя из минимума полной энергии кластера по отношению к смещениям примесных атомов, а также выполнению статистики Ферми, т. е. требования последовательного заполнения энергетических уровней в порядке возрастания их энергий.

В качестве исходного выбран кластер SiSi<sub>4</sub>H<sub>12</sub>, в котором атомы второй координационной сферы центрального атома кремния заменены атомами водорода для насыщения оборванных связей. Атомы кластера размещались в узлах реальной кристаллической решетки [ $R(\text{Si}-\text{Si})=2.35 \text{ \AA}$ ]. Наличие вакансии моделировано удалением центрального атома.

Для исследования смещений атомов желательно определить упругие свойства кластера. С этой целью проведены расчеты полной энергии при смещении центрального атома в направлениях  $\langle 111 \rangle$  (симметрия кластера C<sub>3v</sub>) и  $\langle 001 \rangle$  (симметрия C<sub>2v</sub>). Энергия смещений аппроксимирована функцией, имеющей вид, предложенный в [30]. В этом приближении для упругой константы C<sub>11</sub> получена величина 14.8·10<sup>4</sup> дин/см<sup>2</sup>. Экспериментальное значение этой константы для объемного кремния составляет 16.57·10<sup>4</sup> дин/см<sup>2</sup>. Сопоставление этих величин позволяет заключить, что упругие свойства выбранного кластера вполне удовлетворительно воспроизводят таковые для реальной кристаллической решетки кремния.

## 2. Атом кислорода в позиции замещения и А-центр

В качестве модельного выбран кластер OSi<sub>4</sub>H<sub>12</sub>, в котором атом кислорода помещался в центре, т. е. симметрия кластера — T<sub>d</sub>. Расчет полной энергии кластера при смещении атомов кремния первой координационной сферы примесного атома показывает, что релаксация окружения нейтрального дефекта при сохранении тетраэдрической симметрии не выгодна. Схема одноэлектронных уровней кластера OSi<sub>4</sub>H<sub>12</sub> (T<sub>d</sub>) приведена на рис. 1. В запрещенной зоне «идеального» кластера Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub> расположен уровень 7a<sub>1</sub> с энергией ε = -5.3 эВ, заполненный двумя электронами. Так же как и в других расчетах [14], уровень 8t<sub>2</sub> расположен вблизи края зоны проводимости идеального кластера. Близость этих уровней по энергии может вести к деформации геометрии дефекта вследствие проявления псевдоэффекта Яна—Теллера [11-14]. С точки зрения качественной теории МО ЛКАО, понижение симметрии кластера (так же

как и в случае центрального примесного атома азота) связано со стремлением системы понизить разрыхление верхней МО путем смещения центрального атома.

Понижение симметрии  $T_d \rightarrow C_{2v}$ , достигаемое путем смещения атома кислорода по оси  $\langle 001 \rangle$  (рис. 1), ведет к уменьшению разрыхления (если даже происходит заполнение уровня  $10b_2$  одним электроном). В этом случае оптимизация геометрии (без учета релаксации окружения) ведет к равновесной конфигурации, в которой атом кислорода смещен на  $\sim 1.2$  а. е. по оси  $\langle 001 \rangle$ , что несколько меньше значения, полученного в расчетах методом MNDO [14]. Как показано в [14], а также в [17], учет релаксации геометрии первой координационной сферы не ведет к изменению качественных тенденций, поэтому в настоящей работе мы ограничились изучением релаксации только в конфигурации замещения.

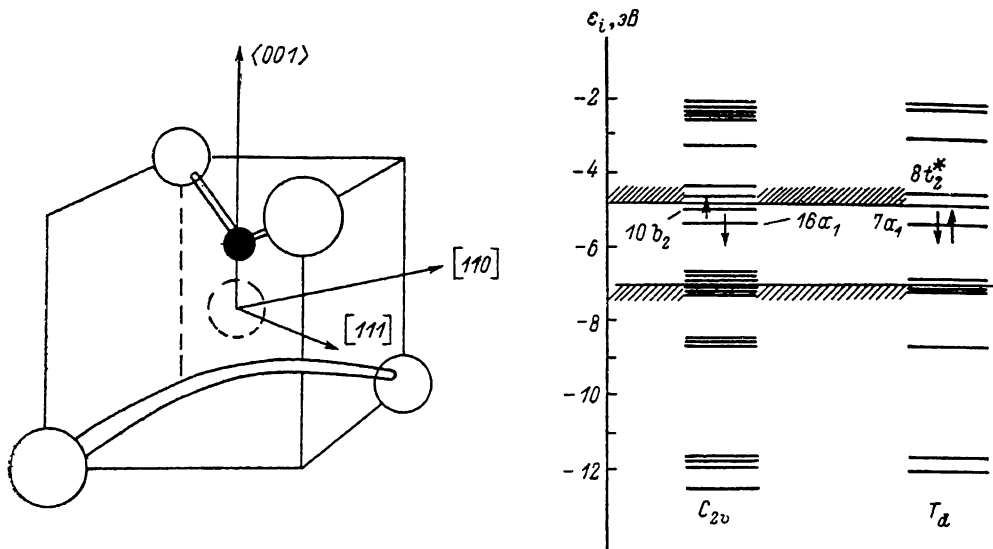


Рис. 1. Геометрическая структура А-центра и схема энергетических уровней в конфигурации А-центра ( $C_{2v}$ ) и атома кислорода в позиции замещения ( $T_d$ ).

Запрещенная щель идеального кластера  $Si_3H_{12}$  обозначена заштрихованными линиями.

Как видно из рисунка, уровень  $10b_2$  лежит вблизи края зоны проводимости на 0.17 эВ ниже, что отлично согласуется с экспериментальным значением  $E_g - 0.17$  эВ [31, 32] и результатами расчетов методом функции Грина [33],  $E_g - 0.06$  эВ. Конфигурация верхних занятых уровней  $16a_1^1 10b_2^1$  соответствует нейтральному А-центру с  $S=1$ . Захват электрона на уровень  $16a_1$  будет вести к отрицательно заряженному А-центру с  $S=1/2$ , тогда как переход электрона  $10b_2 \rightarrow 16a_1$  может вести к нейтральному А-центру с  $S=0$ .

### 3. Пара кислород—кислород в вакансии

Известно, что при растворении в кремнии атомы кислорода диффундируют по междоузлиям [34]. Накопление примесных атомов внутри образца должно вести к дисторсии атомов решетки, с другой стороны, большая часть упругой энергии напряжения может быть снята, если в образовании зародышей принимают участие вакансии решетки. Простейшим ядром термодонора в вакансии может быть пара атомов кислорода [7, 21], хотя и обнаружены термодоноры, содержащие до 13 атомов кислорода [35]. Вполне вероятно, что такие комплексы образуются в ди-, тривакансиях и т. д., в этом случае моновакансия является наименьшим структурным дефектом, с которым может быть связано образование термодонора, содержащего два атома кислорода. Экспериментально установлено, что локальная симметрия такого центра должна быть  $D_{2d}$  или даже ниже —  $C_{2v}$  [36]. Для объяснения данных, полученных методом ENDOR,

была предложена модель, в которой молекула  $O_2$  занимает вакансию вдоль оси  $\langle 001 \rangle$  и которая связана, с одной стороны, с двумя атомами кремния в плоскости  $[110]$ , а с другой — двумя оборванными связями ( $C_{2v}$ ) [37]. В [37] не исключается также возможность симметричного расположения атомов кислорода относительно центра вакансии. Так же как и в [24], в настоящей работе рассчитана геометрическая и электронная структура кластера  $O_2 + Si_4H_{12}$  при центрально-симметричном расположении двух атомов кислорода (симметрия  $D_{2d}$ ).

На рис. 2 приведены кривые полных энергий трех электронных конфигураций, характеризующихся разным заполнением верхних уровней  $9b_2$  и  $10a_1$ . Так же как и в [24], наиболее глубокий минимум соответствует большому

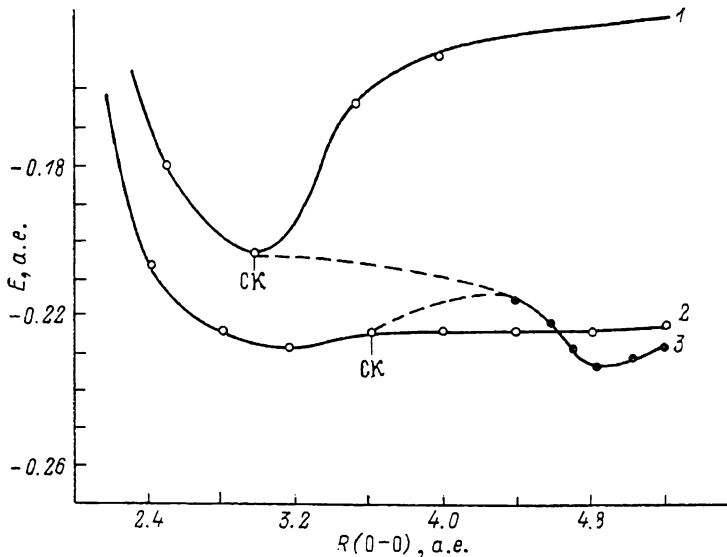


Рис. 2. Кривые полной энергии кластера  $O_2 + Si_4H_{12}$  как функции межатомного расстояния  $O-O$ .

Конфигурация верхних уровней: 1 —  $10a_1^2 9b_2^0$ , 2 —  $10a_1^1 9b_2^1$ , 3 —  $10a_1^0 9b_2^2$ . Отсчет энергии от  $-1311.0$  а. е. Символом СК обозначены точки смены электронных конфигураций, определяемых последовательным заполнением уровней (статистика Ферми).

межъядерному расстоянию  $R(O-O) = 4.85$  а. е. ( $2.67 \text{ \AA}$ ), что несколько больше полученного методом MNDO  $R(O-O) = 2.4 \text{ \AA}$ . Соответствующая электронная конфигурация имеет верхний заполненный уровень  $9b_2$ , отделенный от нижнего вакантного уровня  $10a_1^*$  щелью в  $1.2$  эВ. Конфигурации  $10a_1^2 9b_2^0$  и  $10a_1^1 9b_2^1$  имеют донорные уровни вблизи края зоны проводимости ( $\sim E_c - 0.2$  эВ). Однако эти конфигурации, характеризующиеся более короткими длинами связей, по-видимому, являются нестабильными, поскольку вблизи минимумов их кривых потенциальных энергий находятся точки, в которых происходит пересечение уровней  $10a_1$  и  $9b_2$ , т. е. наблюдается смена конфигураций. Отметим, что в [24] также наблюдался локальный минимум полной энергии (в конфигурации  $b_2^2$ ), который переходил в перегиб при релаксации геометрии кластера. Положение глобального минимума при этом не смещалось. Ввиду этого мы не проводим расчетов полной энергии с учетом релаксации, так как качественно наши результаты согласуются с результатами [24].

Таким образом, результаты расчетов ДВ  $X_\alpha$ -методом согласуются с экспериментальными данными об «отсутствии электрической активности» [21] комплекса «вакансия +  $O_2$ », если в соответствующих условиях проведения эксперимента реализуется конфигурация  $9b_2^2 10a_1^0$ . При уменьшении параметра решетки, например, под давлением возможны другие электронные конфигурации комплекса  $VO_2$ . В этих случаях будут наблюдаться донорные и акцепторные свойства дефекта.

Вакансионные кластеры могут и не иметь монополии в процессе гомогенного кислородного зародышеобразования. Возможны и другие агенты [38], обладающие требуемыми свойствами снижения упругой энергии решетки, например углерод, бор и т. д. В качестве простейшей модели рассмотрен примесный центр «вакансия+ВО», моделируемый кластером  $\text{VO Si}_4\text{H}_{12}$  ( $C_{2v}$ ). Оптимизация длины связи В—О проводилась так, что середина связи совпала с центром кластера. По нашим оценкам, смещение молекулы относительно этого положения невелико и не приводит к качественным изменениям. На рис. 3 приведены кривая полной энергии кластера как функция межъядерного расстояния В—О

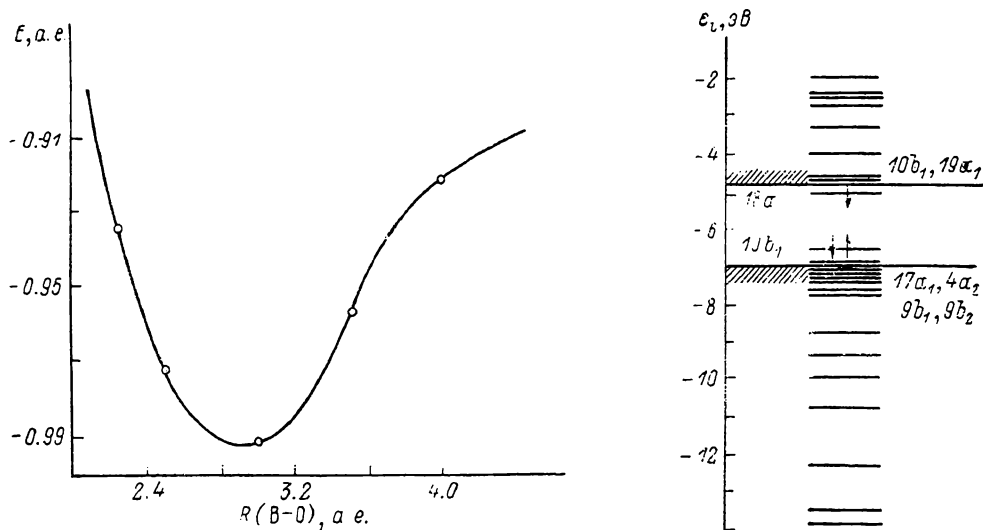


Рис. 3. Кривая полной энергии основного состояния кластера  $\text{VO}+\text{Si}_4\text{H}_{12}$  как функция расстояния В—О.

Отсчет энергии от значения  $E_0 = -1260.0$  а. е. Схема энергетического спектра кластера приведена для равно весной конфигурации дефекта, т. е. при  $R(\text{В—О}) = 3.02$  а. е.

и энергетический спектр, рассчитанный при равновесной длине связи  $R(\text{В—О}) = 3.02$  а. е. Как видно, полная энергия имеет глубокий минимум, что позволяет сделать вывод о значительной стабильности этого комплекса. Комплекс имеет акцепторный уровень, занятый неспаренным электроном, с энергией  $E_c = -0.34$  эВ. Энергетическая разница между акцепторным уровнем  $18a_1$  и ближайшим дважды занятым уровнем  $10b_1$  составляет 1.55 эВ, что несколько больше экспериментально определенного значения в 1.117 эВ [25].

Учет электронной релаксации при возбуждении электрона, а также геометрической релаксации кластера приведет к значительному улучшению согласия теории с опытом. Отметим также, что комплекс ВО, по-видимому, гораздо более устойчив, чем комплекс  $\text{O}_2$  в вакансии, однако он обладает акцепторным уровнем в запрещенной зоне кремния. Таким образом, бор вряд ли может служить кандидатом для целей пассивации кремния, содержащего кислород.

## 5. Другие дефекты

Из других дефектов, рассмотренных нами, следует остановиться на взаимодействии атома кислорода с собственным междоузельным атомом кремния. Стабильной конфигурацией, согласно нашим расчетам, полной энергии кластера  $\text{O}+\text{Si}+\text{Si}_4\text{H}_{12}$  является конфигурация симметрии  $C_{2v}$ , (рис. 4), в которой атом кислорода находится в плоскости [110] (почти так же, как в случае дефекта  $\text{O}_2$ ), а атом Si смещен от центра в противоположную сторону на  $\sim 0.4$  Å. В этом случае в запрещенной зоне появляются два однократно занятых уровня аналогично триплетному состоянию А-центра.

Отметим, что стабильных конфигураций комплекса  $O+He$  в симметрии как  $C_{2v}$ , так и  $C_{3v}$  найти не удалось. Учитывая то, что водород пассивирует кислородные доноры в кремнии [26], следует ожидать аналогичной пассивации атомами гелия. Согласно нашим предварительным расчетам, для пассивации  $A$ -центра достаточно двух атомов водорода. Не исключено, что два атома гелия также могут пассивировать  $A$ -центр.

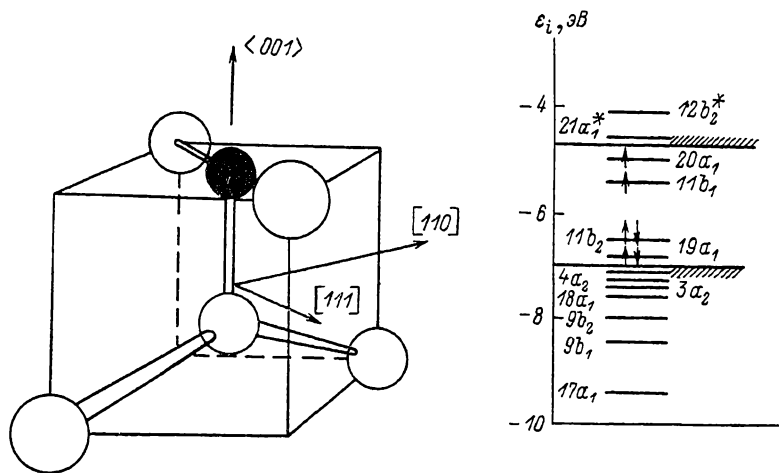


Рис. 4. Равновесная геометрическая конфигурация кластера  $SiO+Si_4H_{12}$  и схема энергетических уровней для этой конфигурации.

#### Список литературы

- [1] Hrstowski H. J., Kaiser R. M. // Phys. Rev. 1957. V. 107. N 4. P. 966—972.
- [2] Plans J., Diaz G., Martinez E., Yndurain F. // Phys. Rev. 1987. V. B35. N 2. P. 788—791.
- [3] O' Mara M. C. // Proc. Symp. Defects in Silicon / Ed. by W. M. Bullis, L. C. Kimerling. N. Y., 1983. P. 3—28.
- [4] Bemski G. // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. N 8. P. 1195—1198.
- [5] Watkins G. D., Corbett J. W. // Phys. Rev. 1961. V. 121. N 4. P. 1004—1014.
- [6] Corbett J. W., Watkins G. D., Chrenko R. M., McDonald R. C. // Phys. Rev. 1961. V. 121. N 4. P. 1015—1022.
- [7] Corbett J. W., Watkins G. D., McDonald R. S. // Phys. Rev. 1964. V. 135A. N 5. P. 1384—1385.
- [8] Brower K. L. // Phys. Rev. 1971. V. B4. N 6. P. 1968—1982.
- [9] Singh R. K., Sahu S. N., Singh V. A., Corbett J. W. // Phys. Rev. 1985. V. A112. N 3/4. P. 175—177.
- [10] Глазман В. Б., Мяненькая Г. С., Фролов В. В. // Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат. 1984. № 6. С. 4—9.
- [11] Watkins G. D., Deleo G. G., Fowler W. B. // Physica. 1983. V. 116B. N 1. P. 28—41.
- [12] Lannoo M. // Phys. Rev. 1982. V. B25. N 4. P. 2987—2990.
- [13] Canuto S., Fazzio A. // Phys. Rev. 1986. V. B33. N 4. P. 4432—4436.
- [14] Deleo G. G., Fowler W. B., Watkins G. D. // Phys. Rev. 1984. V. B29. N 6. P. 3193—3207.
- [15] Valle do Amaral O. A., Antonelli A., Fazzio F. // Phys. Rev. 1987. V. B35. N 12. P. 6450—6453.
- [16] Messmer R. P., Schultz P. A. // Sol. St. Commun. 1984. V. 52. N 5. P. 563—566.
- [17] Schultz P. A., Messmer R. P. // Phys. Rev. 1986. V. B34. N 4. P. 2532—2553.
- [18] Besson M., Deleo G. G., Fowler W. B. // Phys. Rev. 1986. V. B33. N 12. P. 8188—8195.
- [19] Van Wezep D. A., Gregorkiewicz T., Bekman H. H., Ammerlaan C. A. J. // Defects in Semiconductors / Ed. by H. J. von Bardeleben. Switzerland, 1986. V. 10-12. P. 1009—1014.
- [20] Kimerling L. C. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. «Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in crystalline silicon». Boston, 1985. P. 83—92.
- [21] Svensson J., Svensson B. G., Lindström J. L. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. N 21. P. 1435—1437.
- [22] Lindström J. L., Ohrlein G. S., Corbett J. W. // Phys. St. Sol. 1986. V. A95. N 1. P. 179—184.
- [23] Lindström J. L., Svensson B. G. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1986. V. 59. P. 45—58.
- [24] Deleo G. G., Milsted C. S., Kralik J. C. // Phys. Rev. 1985. V. B31. N 6. P. 3588—3592.

- [25] Van Kooten J. J., Gregorkiewicz T., Blaakmeer A. J., Ammerlaan C. A. J. // *J. Phys.* 1987. V. C20. N 14. P. 2183—2191.
- [26] Pearton S. J., Chantre A. M., Kimerling L. C., Cummings K. D., Dautremont-Smith W. C. // *Mat. Res. Soc. Symp.* 1986. V. 59. P. 475—480.
- [27] Ellis D. E., Painter G. S. // *Phys. Rev.* 1970. V. B2. N 8. P. 2887—2898.
- [28] Gutsev G. L., Levin A. A. // *Chem. Phys.* 1980. V. 51. N 3. P. 459—471.
- [29] Гудев Г. Л., Мякенькая Г. С. // *ФТП.* 1987. Т. 21. В. 5. С. 852—854.
- [30] Martin R. M. // *Phys. Rev.* 1970. V. B1. N 10. P. 4005—4011.
- [31] Wertheim G. K. // *Phys. Rev.* 1957. V. 105. N 6. P. 1730—1735.
- [32] Guo-Gang Q., Xiu-Chen Y., Jian-Xun M. // *Sol. St. Commun.* 1985. V. 56. N 2. P. 201—204.
- [33] Singh V. A., Lindelfelt V., Zunger A. // *Phys. Rev.* 1983. V. B27. N 8. P. 4909—4924.
- [34] Hu S. M. // *Proc. Mat. Res. Soc. Annual Meeting / Ed. by Y. Narayan, T. Y. Tan.* Amsterdam, 1980. P. 333.
- [35] Schroder D. K., Chen C. S., Kang J. S., Song X. D. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. N 1. P. 136—141.
- [36] Muller S. H., Sprenger M., Sieverts E. G., Ammerlaan C. A. J. // *Sol. St. Commun.* 1978. V. 25. N 12. P. 987—990.
- [37] Michel J., Niklas J. R., Spatch J. M. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. «Oxygen, Carbon, Hydrogen and Nitrogen in crystalline silicon».* Boston, 1985. P. 111—124.
- [38] Car R., Kelly P. J., Oshiyama A., Pantelides S. T. // *Physica.* 1984. V. BC127. N 1-3. P. 401—407.

Отделение института химической физики  
АН СССР  
Черноголовка

Получена 11.11.1988  
Принята к печати 8.02.1989