

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДА С АКЦЕПТОРНЫМИ И ДОНОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ В КРЕМНИИ

Гельфанд Р. Б., Мудрый А. В., Пушкарчук А. Л., Ульяшин А. Г.

С использованием метода полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП/2) вычислены энергии связи водорода с примесными атомами В, Al, P, As в кремнии. Определены наиболее вероятные места локализации атомарного водорода в кремнии при наличии рассмотренных примесей. Проведен сравнительный анализ эффективности пассивации акцепторов и доноров в зависимости от химической индивидуальности атомов В, Al или P, As.

Использование атомарного водорода для пассивации примесей и дефектов в полупроводниках требует детального теоретического рассмотрения механизмов этого явления, так как имеющиеся экспериментальные результаты не получили до сих пор однозначной интерпретации [1-3]. Теоретический анализ возможных механизмов пассивации в кремнии проведен в [4-6] и основан на рассмотрении процессов комплексообразования с участием атомов водорода и примесных атомов. В частности, в [6] рассмотрена пассивация не только мелких акцепторов, но и доноров и указано на то, что эффект пассивации в кремнии *n*-типа возможен, но он может быть подавлен из-за образования молекул H₂. Наиболее детально механизм пассивации бора и фосфора проанализирован в [7], где проведено сопоставление двух конкурирующих процессов комплексообразования «примесь—водород» и «водород—водород» с соответствующим образованием молекулы H₂. Показано, что возможно существование устойчивых комплексов «фосфор—водород» с энергией связи, несколько большей, чем энергия связи в молекуле H₂ в кристаллическом кремнии. С использованием полученных в [7] данных удается объяснить незначительную пассивацию фосфора в кремнии, наблюдающуюся экспериментально в [8]. Однако необходимо отметить, что в большинстве экспериментальных работ пассивация доноров не наблюдалась, а интерпретация полученных в [8] результатов неоднозначна [9]. В связи с этим представлялось целесообразным провести более полный сравнительный анализ эффективности пассивации акцепторов и доноров в зависимости от химической индивидуальности атомов В, Al или P, As.

В настоящей работе проведен расчет энергий связи водорода с примесными атомами В, Al, P, As в кремнии в сравнении с энергией связи атомов водорода в молекуле H₂, образующейся в кристалле. Расчеты проведены с использованием метода полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП/2), хорошо зарекомендовавшим себя при такого рода расчетах [10].

Рассматривался кластер HXSi₇H₁₈, где X=В, Al, P, As, центр координат которого совпадал с центром связи между атомом X, находящимся в узле, и атомом Si, лежащим на оси <111>. Оборванные связи на границе кластера насыщались водородными атомами H [11]. Для атомарного водорода учитывались атомные 1s-орбитали (АО), для В — 2s и 2p, для Al, Si, P — 3s и 3p, для As — 4s и 4p со стандартной параметризацией [12]. Учитывалась симметричная релаксация ближайшей к примесному атому X координационной сферы. Величины такой релаксации составили (в Å): для В — 0.29, для Al — 0.10, для P — 0.20,

для As — 0.04. Корректность применимости метода ППДП/2 и параметризации, используемой в данной работе, была проверена путем расчетов молекул водорода H_2 и силана SiH_4 . Равновесные длины связей $H-H$ и $Si-H$, полученные при этом, составляют 0.74 и 1.52 Å соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными 0.74 и 1.48 Å [13, 14].

Атомарный водород, пассивирующий акцепторные и донорные примеси в кремнии, был локализован в различных положениях на оси $\langle 111 \rangle$, как показано на рис. 1. Рассматривались наиболее вероятные, предложенные в [7] модели: атом водорода локализован в «антисвязывающем» направлении со стороны атома Si (*AB*-точка Si), атом водорода локализован на центре связи между атомом Si и примесным атомом X вдоль оси $\langle 111 \rangle$ (*BC*-точка); атом водорода локализован в антисвязывающем направлении со стороны примесного атома X (*AB*-точка B, Al, P, As). Равновесные положения атома водорода для рассматриваемых кластеров находились при минимизации полной энергии, рассчитываемой в рамках ССП МО ЛКАО в приближении ППДП/2.

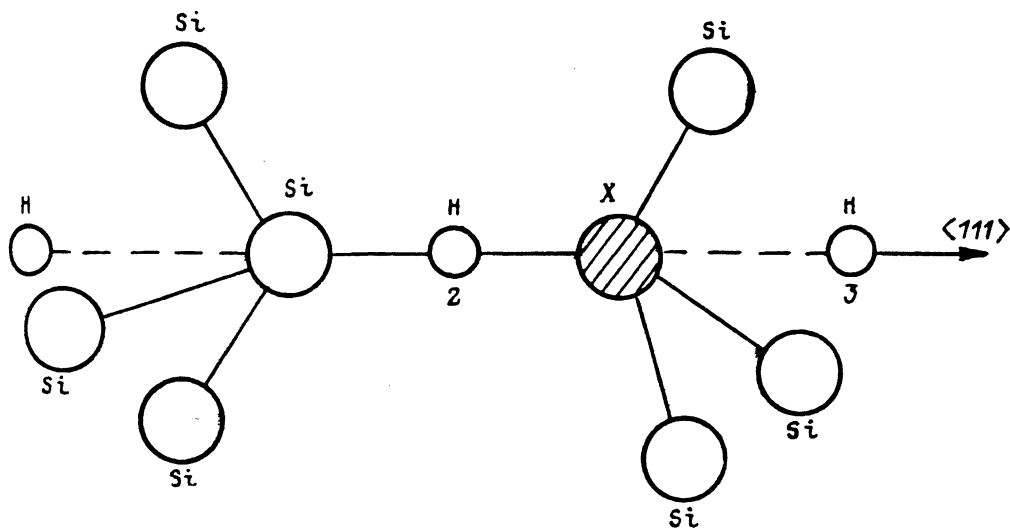


Рис. 1. Схематическая модель кристаллической структуры кремния с различными положениями атомарного водорода.

1 — *AB*-точка Si; 2 — *BC*-точка; 3 — *AB*-точка X (X=B, Al, P, As).

ваемой в рамках ССП МО ЛКАО в приближении ППДП/2. В случае пассивации акцепторных примесей (B, Al) при локализации H в *AB*-точке Si расстояния Si—H составили 1.62 Å для B и 1.59 Å для Al. При локализации H на центре связи (*BC*-точка) расстояния X—H и Si—H составили 1.26 и 1.66 Å соответственно для B и Al. При локализации H в *AB*-точке со стороны примесного атома расстояния X—H составили соответственно 1.30 Å для B и 1.69 Å для Al. Полная энергия кластера $HXSi_7H_{18}$ для B при локализации H в *BC*-точке на 0.5 и 1.1 эВ меньше, чем для H в *AB*-точке X и *AB*-точке Si соответственно, а для Al — меньше на 0.7 и 0.9 эВ, чем для H в *AB*-точке X и *AB*-точке Si соответственно. Таким образом, из расчетов следует, что при пассивации акцепторов наиболее устойчивой является конфигурация, в которой атомарный водород локализован в *BC*-точке, так как ей соответствует более глубокий минимум полной энергии кластера.

В случае пассивации донорных примесей (P, As) рассматривались аналогичные конфигурации. Полная энергия кластера $HXSi_7H_{18}$ для P при локализации H в *AB*-точке Si на 0.2 и 1.0 эВ меньше, чем для H в *AB*-точке X и *BC*-точке соответственно, а для As меньше на 0.4 и 1.2 эВ, чем для H в *AB*-точке As и *BC*-точке соответственно. Анализ полной энергии кластеров показывает, что наиболее устойчивой является конфигурация, в которой водород локализован в антисвязывающем направлении со стороны атома Si (рис. 1). При локализации H в *AB*-точке Si расстояния Si—H составили 1.70 Å для P и 1.76 Å для As. Расстояния

X—H и Si—H при локализации H на центре связи (BC-точка) составили 1.64 Å для P и 1.70 Å для As. При локализации H в AB-точке атома X (P, As) расстояния X—H равны 1.87 и 1.99 Å для P и As соответственно.

Результаты расчетов энергий связи водорода с рассматриваемыми атомами в сравнении с энергией связи водорода в молекуле H₂ в кремнии представлены на рис. 2. Энергия связи примесь—водород была получена сравнением полной энергии кластера при взаимодействии пар X—H с полной энергией кластера с не взаимодействующими атомами X и H, т. е. когда они пространственно разделены, как это предложено в [7]. По аналогии с [7] в случае молекулы H₂ энергия связи находилась как разность полных энергий кластера, в котором

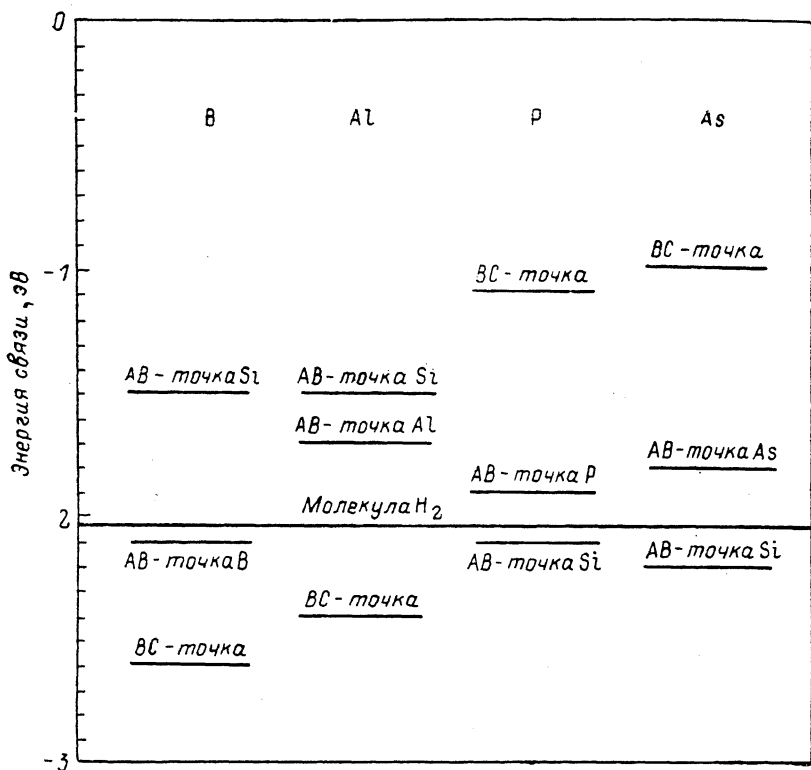


Рис. 2. Энергии связи пар X—H (X=B, Al, P, As) в сравнении с энергией связи молекулы H₂ в кремнии.

молекула H₂ была ориентирована вдоль оси <111> кристалла в области T-междоузлия в равновесной конфигурации (расстояние H—H составило 0.80 Å), и кластера, в котором атомы H находились в различных T-междоузлиях и не взаимодействовали между собой.

Из рис. 2 видно, что в случае акцепторов локализация атома H в BC-точке более энергетически выгодна по сравнению с процессом образования молекулы H₂, тогда как в случае доноров образование таких центров энергетически не выгодно. Однако, как видно из рис. 2, могут образовываться центры, включающие атомы P или As и атом водорода, локализованный в AB-точке Si, что согласуется с данными работы [7]. Вместе с тем из рис. 2 видно, что образование комплекса, содержащего атомы As и H, энергетически более выгодно, чем образование аналогичного комплекса, содержащего атом P, или молекулы H₂. Поэтому пассивация атомов As в кремнии должна происходить более эффективно, что находится в соответствии с экспериментом [3].

Таким образом, полученные результаты подтверждают вывод о возможности пассивации доноров, сделанный в [7], и показывают, что эффективность пассивации возрастает при переходе от фосфора к мышьяку.

Список литературы

- [1] Wichert Th., Skudlik H., Deicher M. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 18. P. 2087—2090.
- [2] Stutzmann M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 11. P. 5921—5924.
- [3] Bergman K., Stavola M., Pearton S. J., Lopata J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. N 5. P. 2770—2773.
- [4] Assali V. S., Leite J. R. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. N 9. P. 980—982.
- [5] Amore Bonapasta A., Lapicciarella A., Tomassini N., Capizzi M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 11. P. 6228—6230.
- [6] Pantelides S. // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. N 15. P. 995—997.
- [7] Chang K. J., Chadi D. J. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 14. P. 1442—1445.
- [8] Johnson N. M., Herring C., Chadi D. J. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. N 7. P. 769—772.
- [9] Suman B. I., Kumar V. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 18. P. 2115—2116.
- [10] Губанов В. А., Жуков В. П., Литинский А. О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М., 1976. 220 с.
- [11] Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л., 1982. 280 с.
- [12] Santry D. P., Segal G. A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. N 2. P. 158—165.
- [13] Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник / Под ред. К. С. Краснова. Л., 1979. 448 с.
- [14] Краснов К. С. Молекулы и химическая связь. М., 1984. 296 с.

Институт физики твердого тела
и полупроводников АН БССР
Минск

Получена 3.02.1989
Принята к печати 10.04.1989