

Теоретический анализ распределения примесей в кристаллическом кремнии

© К.В. Пономарев, П.А. Коржавый, Ю.Х. Векилов

Московский государственный институт стали и сплавов,
117936 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 3 февраля 1997 г.)

Представлены расчеты полной энергии примесей кислорода и углерода в кремнии при $T = 0$ К. Определено равновесное положение точечных дефектов при малых ($10^{-3} - 10^{-2}$ at.%) концентрациях.

Присутствие точечных дефектов (примесей, вакансий, межузельных атомов) фундаментальным образом изменяет электронные свойства материалов. Влияние дефектов на эти свойства зависит от позиции дефектов в кристаллической решетке. Исследованию распределения дефектов в решетке кремния, наиболее широко используемого материала в полупроводниковых приборах, посвящено большое число работ. Теоретические методы в основном базировались на феноменологическом термодинамическом анализе системы [1]. При этом рассматривалось распределение примеси между двумя "фазами": тетраэдрическими позициями в узлах решетки и в междоузлиях. В последнее время благодаря достигнутому прогрессу в расчетах электронной структуры точечных дефектов в полупроводниках из первых принципов квантовой механики показана возможность определения равновесного положения примесного атома в решетке на основе расчетов полной энергии [2].

Распределение дефектов в кристалле определяется энергиями растворения примесей и энергиями образования собственных дефектов. Расчеты для одиночных точечных дефектов позволяют находить их энергии образования в зависимости от заряда дефекта и уровня Ферми [3]. В работе [4] мы показали, что расчеты полной энергии соединения A_3B_5 с малой концентрацией ($10^{-3} - 10^{-2}$ at.%) точечных дефектов позволяют определять абсолютные значения энергий образования этих дефектов, при этом заряд дефекта и уровень Ферми определяются стехиометрическим составом соединения.

В настоящей работе разработанный в [4] метод применен для нахождения энергий образования собственных дефектов и энергий растворения кислорода и углерода в кристаллическом кремнии. Метод расчета и результаты приведены в разделе 1. В разделе 2 на основе анализа энергий реакций взаимодействия дефектов сделаны выводы о равновесном положении примесей в решетке.

1. Расчет энергии образования точечных дефектов

Расчеты электронной структуры идеального кристалла и кристалла с дефектами проводились методом ККР-функций Грина (Корринги-Кон-Ростокер) в приближении атомных сфер [5,6]. При самосогласовании

в рамках приближения локальной плотности в методе функционала электронной плотности использовался обменно-корреляционный функционал в форме, предложенной Педью и Цунгером [7].

Решетку алмаза можно разделить на атомную и подрешетку тетраэдрических пор. В расчете предполагалось, что в пределах каждой подрешетки дефекты распределены случайным образом (соединения с беспорядком замещения по подрешеткам). Неупорядоченное соединение на каждой подрешетке рассматривалось в приближении когерентного потенциала [6]. При построении потенциала Маделунга мы воспользовались моделью экранированной примеси с префактором $\beta = 0.6$ [8].

Для нахождения энергий образования точечных дефектов рассчитывалась полная энергия E_{SiX} соединения в 5–6 точках по концентрации C_X дефекта на подрешетке. Энтальпия образования соединения

$$H = E_{SiX} - C_{Si}E_{Si} - C_X E_X,$$

где E_{Si} и E_X — атомные химические потенциалы кремния и примеси. В [4] мы использовали в качестве химических потенциалов энергии чистых компонентов, здесь это сделано только для E_{Si} .

Энергия растворения E_j^i равна производной от энтальпии образования соединения H по концентрации C_i растворяющегося на подрешетке j элемента i при $C_i = 0$. В табл. 1 приведены вычисленные энергии образования собственных дефектов в кремнии (V_{Si} — вакансия, Si_V — межузельный атом), а также энергии растворения кислорода и углерода на атомной подрешетке (O_{Si} и C_{Si}) и в позициях внедрения (O_V и C_V). Энергии растворения примесей, приведенные в табл. 1, содержат в явном виде зависимость от атомных химических потенциалов E_O и E_C , однако в интересующие нас в дальнейшем величины входит разность энергий растворения, и зависимость от

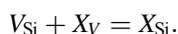
Таблица 1. Энергии образования собственных дефектов и энергии растворения примесей O и C в Si

Дефект	E_j^i, eV	Дефект	E_j^i, eV
V_{Si}	6.14	O_V	$-397.39 - E_O$
Si_V	3.49	C_{Si}	$-152.45 - E_C$
O_{Si}	$-394.55 - E_O$	C_V	$-151.64 - E_C$

E_O и E_C пропадает. Отметим, что энергия растворения кислорода ниже в позициях внедрения на 2.8 eV, а энергия растворения углерода ниже на атомной подрешетке на 0.8 eV.

2. Определение равновесного положения примеси

Уравнения реакций взаимодействия примеси с собственными дефектами имеют вид



Первое уравнение описывает переход атома примеси из междоузлия в узел решетки, при этом атом кремния переходит в междоузлие. Во втором уравнении записана реакция, при которой примесь из междоузлия переходит в вакантный узел решетки. Энергии этих реакций связаны с энергиями образования соответствующих дефектов

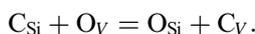
$$E_{V \rightarrow \text{Si}}^X = E_{\text{Si}}^X + E_V^{\text{Si}} - E_V^X,$$

$$E_{V \rightarrow \text{Si}}^{XV} = E_{\text{Si}}^X - E_{\text{Si}}^V - E_V^X.$$

Таблица 2. Энергии реакций взаимодействия примесей O и C с собственными дефектами в Si

Примесь	$E_{V \rightarrow \text{Si}}^X$, eV	$E_{V \rightarrow \text{Si}}^{XV}$, eV
O	6.33	-3.30
C	2.68	-6.95

В табл. 2 приведены энергии реакций для примесей кислорода и углерода. Энергии реакций свидетельствуют о том, что примеси C и O при отсутствии вакансий располагаются в междоузлиях, т.е. примеси не вытесняют атомы кремния из узлов решетки. При наличии вакансий примеси находятся в узлах решетки, т.е. переходят из междоузлия в вакантную узельную позицию. При взаимодействии примесей O и C между собой C располагается в узлах решетки, а O — в междоузлиях. Уравнение соответствующей реакции взаимодействия имеет вид



Энергия этой реакции $E = E_V^C + E_{\text{Si}}^O - E_V^O - E_{\text{Si}}^C = 3.65$ eV.

Для проверки возможности использования энергий образования одиночных дефектов при конечных концентрациях различных дефектов мы определили полные энергии кремния с дефектами и сравнили их с величиной

$$\tilde{E} = E^0 + \sum_i C_i \frac{dE_{\text{Si}X_i}}{dC_i},$$

где E^0 — энергия Si без дефектов, $dE_{\text{Si}X_i}/dC_i$ получены при расчете энергий растворения в разделе 1 при $C_i = 0$.

Например, для примеси O и междоузельного кремния с концентрациями $C_i \approx 10^{-3}$ at.% отличие \tilde{E} от вычисленной для данного соединения составляет не более $7 \cdot 10^{-5}$ eV/at, а для такой же концентрации вакансий и примеси O — не более $7 \cdot 10^{-6}$ eV/at. Следовательно, при малых конечных концентрациях дефектов можно использовать энергии образования одиночных дефектов, и все выводы о равновесном положении примеси сохраняются.

Существует неподтвержденное предположение, что образующиеся при $T > 700$ К термодоноры (ТД) связаны с расположением кислорода в узлах решетки [9]. При этом известно, что концентрация углерода более 10^{17} cm⁻³ подавляет генерацию ТД. Основываясь на наших результатах, можно предположить, что при отжиге выше 700 К кислород действительно размещается в узлах решетки, заменяя имеющиеся вакансии. При повышении концентрации углерода концентрация вакансий уменьшается, и ТД не образуются. Уменьшение концентрации вакансий с ростом концентрации углерода связано с тем, что при температурах ниже температуры плавления кремния твердый раствор углерода сильно пересыщен и при отжиге всегда образуется избыточный углерод, который и понижает концентрацию вакансий.

В заключение отметим, что расчет из первых принципов полной энергии кремния с дефектами позволил получить абсолютные значения энергий образования и взаимодействия дефектов, а также сделать вывод о равновесном положении примесей в кристалле при $T = 0$ К: углерод является примесью замещения, а кислород — примесью внедрения. При наличии вакансий в кристалле кислород может находиться в узлах решетки.

Список литературы

- [1] В.И. Фистуль. Амфотерные примеси в полупроводниках. Металлургия, М. (1992).
- [2] F. Beeler, M. Scheffler, O. Jepsen, O. Gunnarsson. Phys. Rev. Lett. **54**, 23, 2525 (1985); Ю.Х. Векилов, О.И. Горбатов, М.Ю. Лашкевич, А.В. Рубан. ФТТ **36**, 2, 301 (1994).
- [3] R.W. Jansen, O.F. Sankey. Phys. Rev. **B39**, 5, 3192 (1989); J.E. Northrup, S.B. Zhang. Phys. Rev. **B47**, 11, 6791 (1993).
- [4] К.В. Пономарев, П.А. Коржавый, Ю.Х. Векилов. ФТТ **39**, 2, 264 (1997).
- [5] O. Gunnarsson, O. Jepsen, O.K. Andersen. Phys. Rev. **B27**, 12, 7144 (1983).
- [6] A.V. Ruban, J.A. Abrikosov, H.L. Skriver. Phys. Rev. **B51**, 19, 12958 (1995).
- [7] J. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. **B23**, 10, 5048 (1981).
- [8] P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, J.A. Abrikosov, H.L. Skriver. Phys. Rev. **B51**, 9, 5773 (1995).
- [9] В.С. Вавилов, В.Ф. Кисилев, Б.Н. Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности. Наука, М. (1990).