

©1994 г.

РАВНОВЕСНЫЕ ПОЗИЦИИ И ПУТИ МИГРАЦИИ ВОДОРОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

З.М.Хакимов, А.П.Мухтаров, Ф.Т.Умарова, А.А.Левин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, 117907, Москва, Россия
(Получена 27 апреля 1993 г. Принята к печати 25 марта 1994 г.)

Ранее предложенным полуэмпирическим методом ЛКАО рассчитаны устойчивые положения и пути миграции водорода в кремнии. Показано, что атом водорода локализуется в точке M^* , находящейся приблизительно на середине расстояния от центра (BC) связи Si-Si до гексагонального междоузлия (H), ближе к первому, а состояния H^+ , H^0 и H^- образуют \bar{U} -систему. H^- и H^0 мигрируют по траектории M^*-BC-M^* с энергиями активации соответственно 0.21 и 0.36 эВ; H^+ мигрирует по траектории M^*-C-M^* (0.42 эВ), проходящей через точку C , которая является центром ромба, образованного тремя ближайшими атомами кремния и тетраэдрическим междоузлем.

Согласно последним экспериментальным [1-5] и расчетным [6-9] данным примесные атомы водорода занимают положения в центрах связей Si-Si [положения bond-centered (BC)]. Вместе с тем есть некоторые указания [3] на возможное отклонение позиции водорода от точки BC . Хотя авторы [6] считают, что для водорода в нейтральном и положительном зарядовом состояниях глобальный минимум соответствующей потенциальной поверхности находится в точке BC , однако в [6] отмечено практическое постоянство энергии атома водорода на линии, соединяющей точки BC и M (рис. 1). Альтернативным вариантом может быть также асимметричное положение водорода на связи [10]. По этой причине вопрос о локализации водорода в решетке Si нуждается в дальнейшем исследовании. Интерес представляет также изучение вопроса о стабильности различных зарядовых состояний водорода.

В данной работе приведены результаты изучения устойчивых положений и путей миграций водорода в решетке кристаллического Si с использованием ранее предложенного метода [11,12], который в [13] был применен для анализа \bar{U} -характера вакансии в кремнии и дал результаты, сопоставимые с результатами хорошо известной работы Баратфа, Кейна и Шлютера [14].

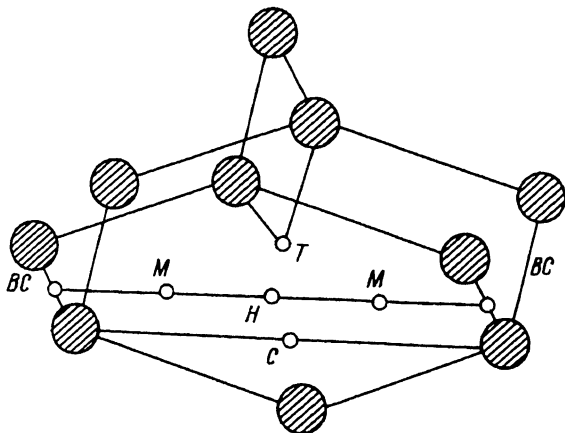


Рис. 1. Фрагмент решетки кремния, моделируемый кластером $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$. T — тетраэдрическое междуузлие; H — гексагональное междуузлие; BC — позиция на середине связи Si-Si; M — середина отрезка $BC-H$; C — центр ромба, образованного тремя соседними атомами кремния и ближайшей точкой T ; позиция AB находится на продолжении связи Si-Si в направлении междуузлия T . Атомы водорода на поверхности не показаны.

Расчеты проведены в кластерном приближении. Энергия образования дефекта определялась как разность полных энергий (связи) кластера с примесью и без него, рассчитываемых по формуле

$$W = \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Z_{\mu}^{scr}(R_{\mu\nu})Z_{\nu}^{scr}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Q_{\mu}(R_{\mu\nu})Q_{\nu}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \sum_i \sum_j P_{\mu i, \nu j} H_{\mu i, \nu j} + \sum_{\mu} (W_{\mu} - W_{\mu}^0), \quad (1)$$

где первое слагаемое отвечает отталкиванию нейтральных атомов, второе — взаимодействию (неточечных) ионов, третье — ковалентной составляющей энергии, а последнее — изменению энергии вследствие изменения заселенностей атомных орбиталей (АО) при образовании многоатомной системы; P — матрица порядков связи.

Экранированные заряды ядер $Z_{\mu}^{scr}(R_{\mu\nu})$ и неточечные заряды ионов $Q_{\mu}(R_{\mu\nu})$ определяются как

$$Z_{\mu}^{scr}(R_{\mu\nu}) = Z_{\mu} - \sum_i N_{\mu i}^0 \eta_{\mu i}(R_{\mu\nu}), \quad (2)$$

$$Q_{\mu}(R_{\mu\nu}) = \sum_i (N_{\mu i}^0 - N_{\mu i}) \tilde{\eta}_{\mu i}(R_{\mu\nu}), \quad (3)$$

где Z_{μ} — заряд ядра (или остова); $N_{\mu i}^0$ и $N_{\mu i} \equiv P_{\mu i, \mu i}$ — заселенности АО для атома в основном состоянии и во взаимодействующей системе; $\eta_{\mu i}(R_{\mu\nu})$ и $\tilde{\eta}_{\mu i}(R_{\mu\nu})$ — функции, характеризующие протяженность электронного облака и эффективного заряда атомов:

$$\eta_{\mu i}(R_{\mu\nu}) = 1 - A_{\mu\nu} \exp(-B_{\mu} R_{\mu\nu} / R_{\mu i}^0); \quad (2a)$$

$$\tilde{\eta}_{\mu i}(R_{\mu\nu}) = \begin{cases} \tilde{\eta}^2, & \text{если } \tilde{\eta} > 0 \\ 0, & \text{если } \tilde{\eta} \leq 0 \end{cases}, \quad \tilde{\eta} = 1 - 2A_{\mu\nu} \exp(-B_{\mu} R_{\mu\nu} / (2R_{\mu i}^0)). \quad (3a)$$

Энергии уровней и коэффициенты ЛКАО разложения волновых функций электронов определяются путем итерационного решения уравнения

$$|H_{\mu i, \nu j} - \varepsilon \delta_{\mu\nu} \delta_{ij}| = 0. \quad (4)$$

Здесь матричные элементы гамильтониана имеют вид

$$\begin{aligned} H_{\mu i, \mu j} &= -(E_{\mu i} + U_{\mu i}^{\text{mad}}) \delta_{ij}, \\ H_{\mu i, \nu j} &= -h_{\mu i} h_{\nu j} f_{ij}, \quad \nu \neq \mu, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$h_{\mu i} = [C_{\mu\nu} E_{\mu i}^0 \exp(-B_{\mu} R_{\mu\nu} / \bar{R}_{\mu i}^0)]^{1/2}, \quad (6)$$

$$U_{\mu i}^{\text{mad}} = \sum_{\nu \neq \mu} \frac{\tilde{\eta}_{\mu i}(R_{\mu\nu}) Q_{\nu}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}}, \quad (7)$$

$E_{\mu i}^0$ и $E_{\mu i}$ — энергии АО для атома в основном состоянии и во взаимодействующей системе, $R_{\mu i}^0 = n \xi_{\mu i}^{-1}$, и $\bar{R}_{\mu i}^0 = (n + 1/2) \xi_{\mu i}^{-1}$ (n и $\xi_{\mu i}$ — главное квантовое число и показатель экспоненты слейтеровских АО [15]) — наиболее вероятное и среднее расстояния электрона от ядра, f_{ij} — функция взаимной ориентации АО. Зависимость $E_{\mu i}$ и последнего слагаемого в (1) от $\{N_{\mu i}\}$ аппроксимируется с использованием электронного родства и нескольких потенциалов ионизации атомов.

Безразмерные параметры $A_{\mu\nu}$, B_{μ} и $C_{\mu\nu}$ являются подгоночными, определяемыми из условия воспроизведения энергий и длин связей, а также частот основных колебаний двухатомных молекул. Значения параметров приведены в табл. 1.

Рассчитанные с использованием этих параметров характеристики кристаллического кремния [12] в целом являются одними из лучших среди расчетов в кластерном приближении. Например, для кластеров Si_3H_{18} , $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ и $\text{Si}_{17}\text{H}_{36}$ межатомное расстояние Si-Si составляет $\sim 2.35 \text{ \AA}$, а расстояние между Si и периферийными атомами H такое же как в силане — $\sim 1.48 \text{ \AA}$. Значение ширины запрещенной зоны E_g очень быстро стремится к экспериментальной (1.2 эВ): $E_g = 2.47 \text{ эВ}$ для $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ и $E_g = 1.7 \text{ эВ}$ для $\text{Si}_{17}\text{H}_{36}$. В то же время методы MINDO/3 и MNDO сильно переоценивают ширину запрещенной зоны полупроводников и для упомянутых кластеров дают значения $> 6-7 \text{ эВ}$ [8,10].

Заметим, что при наличии достаточно корректного метода расчета полной энергии, для оценки энергий ионизации и возбуждений дефектных уровней можно пользоваться разностью полных энергий начального и конечного состояний системы, т.е. нет необходимости в использовании приближения Купманса. Таким образом, проблема сходимости

Таблица 1.

Атом	Связь	A	B	C
Si	Si-Si	2.70	1.30	3.00
H	H-H	1.22	1.04	1.23
	Si-H	2.42		1.94

Таблица 2. Энергии (в эВ) и эффективные заряды атома водорода в различных позициях (кластер $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$)

Место локализации	Энергия образования			Самосогласованные заряды		
	H^+	H^0	H^-	H^+	H^0	H^-
<i>T</i>	1.87	-0.01	-0.67	+0.88	+0.87	+0.85
<i>H</i>	1.33	-0.23	-0.58	+0.77	+0.74	+0.71
<i>BC</i>	1.86	1.01	1.23	+0.02	-0.02	-0.05
<i>AB</i>	2.04	0.59	0.42	+0.70	+0.66	+0.58
<i>C</i>	2.02	0.31	0.30	+0.37	+0.31	+0.24
<i>M*</i>	2.44	1.37	1.44	+0.42	+0.25	+0.14

ширины запрещенной зоны в кластерных расчетах, по-видимому, не столь существенна, поскольку полная энергия в расчете на связь (или атом), будучи интегральной величиной, быстро стремится к значению, отвечающему массивному образцу. Более детальное обсуждение этого и связанных с ним вопросов кластерного приближения требует отдельного исследования.

В работе исследовались зарядовые состояния H^0 , H^+ и H^- атома водорода, локализованного в *BC* и в других симметричных межузельных положениях (рис. 1), на линии, соединяющей точки *BC* и *M*, а также вдоль связи Si-Si. Расчеты проводились для кластера Si_8H_{18} с центром на связи Si-Si и для кластера $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$, центр которого находится в тетраэдрическом междоузлии. Для каждого положения водорода оптимизировались расстояния до ближайших соседей. Для *T*-, *H*- и *C*-позиций смещения ближайших соседей водорода оказались пренебрежимо малыми ($< 0.01 \text{ \AA}$).

В табл. 2 приведены значения энергии атома водорода в различных положениях и соответствующие им эффективные заряды на этом атоме. Расчеты показывают, что для всех зарядовых состояний энергетически наиболее выгодна локализация водорода вблизи положения *M*, которое в дальнейшем обозначим *M** (характеристики *M** см. в табл. 3). При этом самосогласованно рассчитанные эффективные заряды водорода положительны. В то же время в позиции *BC* эффективные заряды водорода близки к нулю, а смещение водорода в область с

Таблица 3. Характеристики глобального минимума (*M**) для различных зарядовых состояний атома водорода

Кластер	Si_8H_{18}			$\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$		
	H^+	H^0	H^-	H^+	H^0	H^-
Удлинение связи Si-Si, \AA	0.28	0.59	0.71	0.31	0.51	0.53
Расстояние Si-H, \AA	1.58	1.61	1.63	1.64	1.65	1.66
Расстояние <i>BC</i> - <i>M*</i> , \AA	0.89*	0.67	0.57	0.96	0.83	0.84
E_f , эВ	2.57	1.31	1.80	2.44	1.37	1.44
Эффективный заряд H	+0.46	+0.33	+0.19	+0.42	+0.25	+0.14

Примечание. * Расстояние между точками *BC* и *M* равно 0.96 \AA .

повышенной электронной плотностью (*BC*-положение) приводит к увеличению энергии. На рис. 2 показано изменение полной энергии атома водорода вдоль линии, соединяющей точки *BC* и *M*. Для H^+ изменение энергии является заметным (отметим также значительное изменение заряда водорода при переходе из M^* в *BC*), а для состояний H^0 и H^- энергия меняется мало. Поскольку значения самосогласованного заряда водорода в *BC*-положении близки (это имеет место и в [6]), вряд ли имеет смысл говорить о предпочтительности того или иного зарядового состояния в этой точке.

Оптимизированное значение расстояния Si-H от точки M^* до ближайших атомов кремния практически совпадает со значениями, полученными методами MINDO/3 [8], MNDO [10] и функционала локальной плотности (ФЛП) с использованием циклического кластера Si_{32} [6], и слабо меняется при изменении зарядового состояния водорода в положении M^* . Во всех случаях точка M^* расположена симметрично относительно двух ближайших атомов Si. Таким образом, согласно нашим расчетам глобальные минимумы для всех зарядовых состояний водорода смещены из *BC*-положения вдоль линии, соединяющей точки *BC* и *M*, а величина смещения симбатна величине положительного заряда водорода.

Была исследована также возможность асимметричного положения водорода на связи. Полная энергия кластера Si_8H_{18} рассчитывалась как функция отклонения водорода от центра вдоль связи Si-Si при различных расстояниях между атомами кремния. Полученные равновесные расстояния Si-Si изменяются симбатно зарядовому состоянию водорода: 3.10 Å для H^+ , 3.17 Å для H^0 и 3.20 Å для H^- . Однако смещение водорода из центра, в отличие от [10], не приводит к снижению полной энергии. Поскольку потенциальный рельеф для водорода понижается в направлении к M^* и повышается к периферии связи, позиция *BC* является не минимумом, а седловой точкой.

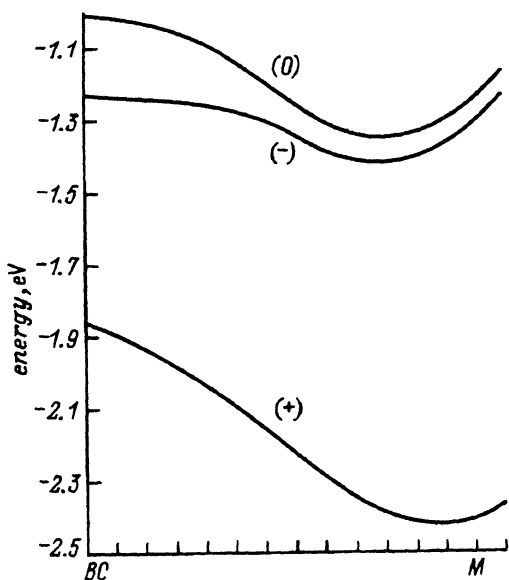


Рис. 2. Энергии образования водорода в различных зарядовых состояниях в зависимости от его положения вдоль линии, соединяющей точки *BC* и *M*.

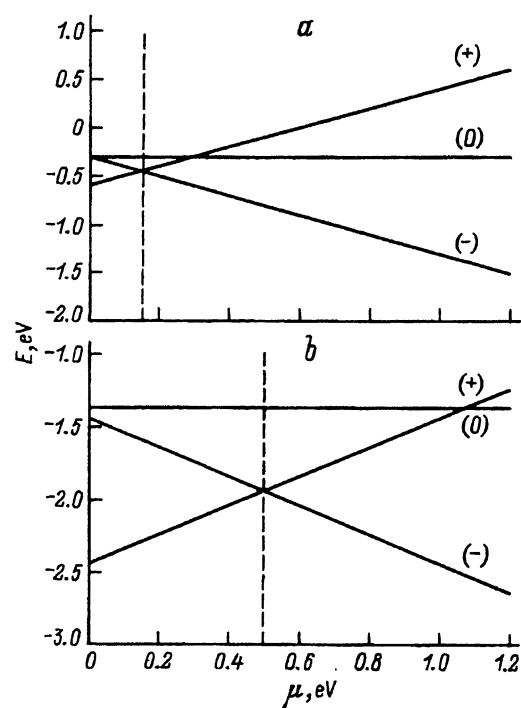


Рис. 3. Энергии атома водорода в глобальном минимуме потенциальной поверхности для различных зарядовых состояний в зависимости от положения уровня Ферми μ . *a* — данные работы [6] (энергии отсчитаны от энергии в *T*-положении); *b* — настоящая работа.

Анализ энергий различных зарядовых состояний водорода в позиции M^* в зависимости от положения уровня Ферми показывает, что состояние H^0 нестабильно при любых значениях уровня Ферми. На рис. 3 приведены значения полной энергии $E = -E_f - N_t \mu$ как функции положения уровня Ферми. Здесь N_t — число электронов, перенесенных из резервуара на кластер: $N_t = 1$ для H^- , $N_t = -1$ для H^+ и $N_t = 0$ для H^0 , а μ — энергия уровня Ферми, отсчитываемая от потолка валентной зоны. Для сравнения там же приведены аналогичные зависимости, полученные в [6] методом ФЛП для H^+ и H^0 в положении *BC* и для H^- в положении *T*. Как видно, стабильными состояниями водорода в кремнии в зависимости от величины μ являются либо H^+ , либо H^- . Для кремния *p*-типа стабильно состояние H^+ атома водорода. По мере повышения уровня Ферми и возрастания концентрации свободных электронов более стабильным становится состояние H^- . Согласно рис. 3, *b*, положение уровня Ферми, разделяющее состояния водорода H^+ и H^- , отвечает значению $\mu = 0.50$ эВ. Однако, вследствие отмеченной авторами [6] неопределенности в положении уровней водорода в расчете методом ФЛП (из-за сильного занижения ширины запрещенной зоны), вопрос об относительной стабильности разных зарядовых состояний водорода в [6] для значений μ вблизи валентной зоны остался открытым. Искусственное смещение в [6] зоны проводимости в целом (вместе с уровнями в запрещенной зоне) до получения экспериментальной ширины запрещенной зоны приближает картину на рис. 3, *a* к картине на рис. 3, *b*. Глобальные минимумы для состояний H^+ и H^- в [6] оказались значительно разделенными в пространстве. Таким образом, если водо-

род в Si в действительности проявляет \bar{U} -характер, то полученная нами картина относительного расположения глобальных минимумов для разных зарядовых состояний водорода является более реалистичной, чем полученная в [6]. При этом энергия двухэлектронного перехода $H^+ \Rightarrow H^-$ в расчете на каждый электрон равна $E(-/+)=0.50$ эВ.

Исследование возможных путей миграции водорода в кремнии показывает, что для состояний H^0 и H^- этот путь проходит через точку $BC (M^*-BC-M^*)$ и отвечает энергии активации соответственно 0.36 и 0.21 эВ. В то же время атом водорода в состоянии H^+ движется по траектории M^*-C-M^* с энергией активации 0.42 эВ, так что с захватом электрона наблюдается тенденция понижения барьера миграции. Полученные энергии активации хорошо согласуются с экспериментальными данными (0.44 эВ [16]).

Список литературы

- [1] N.M. Johnson, F.A. Ponce, R.A. Street, R.J. Nemanich. Phys. Rev. B, **35**, 4166 (1987).
- [2] S.J. Pearton, J.W. Corbett, T.S. Shi. Appl. Phys. A, **43**, 153 (1987).
- [3] B.B. Nielsen. Phys. Rev. B, **37**, 6353 (1988).
- [4] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [5] Б.Н. Мукашев, М.Ф. Тамендаров, С.Ж. Токмолдин. ФТП, **26**, 1124 (1992).
- [6] C.G. Van de Walle, P.J.H. Denteneer, J. Bar-Yam, S.T. Pantelides. Phys. Rev. B, **39**, 10791 (1989).
- [7] S. Estreicher. Phys. Rev. B, **36**, 9122 (1987).
- [8] P. Deak, L.C. Snyder, J.W. Corbett. Phys. Rev. B, **37**, 6887 (1988).
- [9] G.G. Deleo, W.B. Fowler, Bull. Am. Phys. Soc., **32**, 841 (1987).
- [10] G.G. Deleo, M.J. Dorogi, W.B. Fowler. Phys. Rev. B, **38**, 7520 (1988).
- [11] З.М. Хакимов. Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, № 1, 75 (1989).
- [12] З.М. Хакимов, А.П. Мухтаров, Ф.Т. Умарова. Узб. физ. журн., № 5, 64 (1991).
- [13] З.М. Хакимов, А.П. Мухтаров, А.А. Левин. ФТП, **28** (1994).
- [14] G.A. Baraff, E.O. Kane, M. Schluter. Phys. Rev. B, **21**, 5662 (1980).
- [15] E. Clementi, D.L. Raimodi. J. Chem. Phys., **38**, 2686 (1963); J. Chem. Phys., **47**, 1300 (1967).
- [16] B. Holm, K.B. Nielsen, B.B. Nielsen. *Abstracts VI Trieste ICTP-IUPAP Semicond. Simp. OLN* (1990) p. 85.

Редактор В.В. Чалдышев