

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПРОЦЕСС АННИГИЛЯЦИИ ПАР ФРЕНКЕЛЯ В КРЕМНИИ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© В.М.Пинчук*, А.Н.Назаров, В.С.Лысенко, Т.В.Янчук*

Институт физики полупроводников Национальной академии наук Украины,
252650 Киев, Украина

*Киевский политехнический институт, Киев, Украина

(Получена 23 февраля 1994 г. Принята к печати 29 января 1996 г.)

Проведены расчеты (методом самосогласованного поля молекулярных орбиталей с линейной комбинацией атомных орбиталей) в валентном приближении частичного пренебрежения диатомным дифференциальным перекрытием энергетических барьеров, которые необходимо преодолеть при образовании пар Френкеля и их аннигиляции в кремниевой решетке, насыщенной водородом. Расчеты проводились при оптимизации геометрии идеального кристалла кремния, кластера с вакансией и кластера с вакансией и различным числом атомов водорода. Показано: 1) водород вблизи вакантного узла предпочтительно локализуется во второй координационной сфере; 2) наличие водорода вблизи вакансии приводит к значительному понижению величины потенциального барьера для аннигиляции пары Френкеля; 3) зарядовое состояние водорода (H^0 , H^+ , H^-) существенно влияет на величину потенциального барьера. Определена величина релаксации решетки в области вакансии в зависимости от наличия и зарядового состояния водорода. Расчет подтвердил ранее предложенную модель ускоренного отжига вакансионного дефекта в кремнии с водородом и наблюдаемые экспериментальные результаты.

Введение

В настоящее время известно, что процессы взаимодействия водорода с примесями и дефектами в полупроводниках могут быть двух типов. Первый тип включает в себя процессы электрической нейтрализации дефектов и примесей, при которых водород вступает в непосредственную химическую связь с ними, и после разрыва связи свойства дефектов и примесей восстанавливаются [1]. Во втором типе процессов водород выступает в качестве стимулятора реакции. К таким процессам могут быть отнесены: ускоренная активация имплантированной мигрирующей примеси в кремнии в присутствии водорода [2,3]; низкотемпературный отжиг радиационных дефектов в кремнии с водородом [4], а также при высокочастотной плазменной обработке [5]; ускоренное

образование термодоноров в водородной плазме [6] и др. В последнем случае после прохождения реакции отрыв водорода из связи не приводит к восстановлению исходного состояния дефекта электрической активности дефекта или примеси.

Процессы взаимодействия водорода с дефектами и примесями, относящиеся ко второму типу реакции, до сих пор слабо поняты. Однако в работах [3,7] была предложена модель понижения температуры отжига вакансионных дефектов и активации легирующей примеси в кремнии с участием водорода. Основное положение модели заключалось в уменьшении деформации решетки в области вакансионного дефекта при захвате на него атомов водорода и вследствие этого понижения потенциального барьера при взаимодействии межузельного атома и дефекта, т.е. релаксация кристаллической решетки в этом случае, как считают авторы работ [3,7], является основополагающим моментом. Для подтверждения или опровержения модели в данной работе предпринята попытка проведения расчета величин потенциальных барьеров для диффузии атомов межузельного кремния в области вакансии, содержащей водород, и проведены оценки возможности ускорения аннигиляции такой вакансии и междоузлия при учете релаксации решетки и различного зарядового состояния атомов водорода.

Результаты и обсуждение

Расчеты проводились методом самосогласованного поля молекулярных орбиталей с линейной комбинацией атомных орбиталей (ССПМО ЛКАО) в валентном приближении пренебрежения диатомным дифференциальным перекрытием (ПДЛТ) [8]. При оптимизации геометрии идеального кристалла кремния, кластера с вакансией и комплекса с участием атомов водорода использовался метод прямого поиска экстремума энергетического функционала полной энергии системы, который хорошо себя оправдал в расчетах пространственной и электронной структуры многочастичных систем [9].

Локализация водорода на вакансии. Для исследования процесса диффузии атома кремния, энергетики образования вакансии и структуры комплексов водород-кремний использовалась модель, содержащая 52 атома кремния в кластере, который имел геометрию кристалла.

На первом этапе расчета рассматривалась локализация водорода внутри полости вакансии в кластерах $[(\text{VH})\text{Si}_{51}\text{H}_{35}]$, $[(\text{VH}_2)\text{Si}_{51}\text{H}_{35}]$, $[(\text{VH}_3)\text{Si}_{51}\text{H}_{35}]$ и $[(\text{VH}_4)\text{Si}_{51}\text{H}_{35}]$. При введении атомов водорода внутри полости вакансии водород образовал структуры VH , VH_2 , VH_3 и VH_4 , имеющие симметрию C_{1h} , C_{2v} , C_{3v} и T_d соответственно. Начальная оптимизация структуры кластера показала, что в случае четырех атомов водорода, располагающихся внутри вакансии, кремниевые атомы, окружающие вакансию, смещаются на 0.20 \AA от своего положения равновесия (в идеальном кристалле кремния) в сторону расширения объема вакансии (рис. 1, а). Энергии связи и равновесные расстояния для связи Si-H на вакансиях с различным количеством водорода представлены в табл. 1. Результаты проведенных расчетов находятся в хорошем согласии с данными других авторов [10,11].

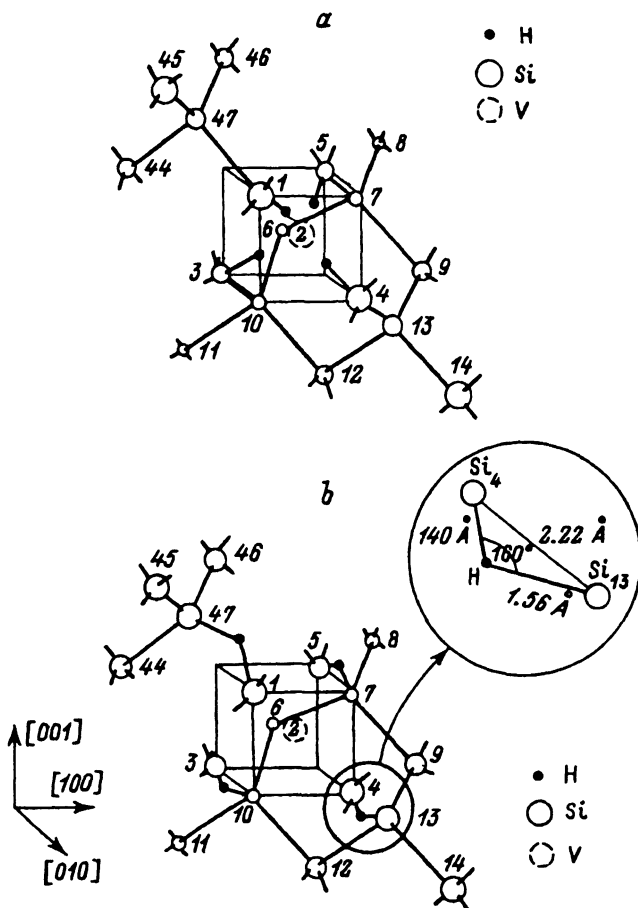


Рис. 1. Схематическое изображение центральной ячейки для случая локализации водорода внутри вакансии (а) и вне вакансии (б).

Следует, однако, отметить, что энергетический минимум, соответствующий положению четырех атомов водорода на расстоянии 1.03 \AA от центра вакансии и равному расстоянию Si-H, равному 1.5 \AA , является локальным. Дальнейшая оптимизация энергетического функционала, включающая вариации положения всех кремниевых атомов кластера и атомов водорода, показывает, что водород движется на внешнюю сферу вакансии и захватывается на связь Si-Si между первой и второй координационными сферами. В случае дефекта VH_4 водород локализуется на связи Si-Si таким образом, что угол Si-H-Si составляет 160° , а расстояние от первого кремниевого атома у вакансии до водорода (Si₄-H) составляет 1.40 \AA (рис. 1, б). Как видно из табл. 1 атомы водорода, локализованные снаружи вакансии, имеют большие энергии связи Si-H, чем локализованные внутри, и, таким образом, внешняя локализация является более выгодной энергетически.

Сравнение наших расчетов структуры вакансии, содержащей водород, с известными в литературе [10-12] показывают, что в случае использования методов квантовой химии обычно рассматривались кла-

Таблица 1. Равновесные расстояния $R(\text{Si-H})$ и энергии связи $\Delta E(\text{Si-H})$ для различного числа водородных атомов, локализованных внутри и снаружи вакансии

| Структура | Водород внутри вакансии | | Водород снаружи вакансии | |
|-----------------|----------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|
| | $R(\text{Si-H}), \text{Å}$ | $\Delta E(\text{Si-H}), \text{эВ}$ | $R(\text{Si-H}), \text{Å}$ | $\Delta E(\text{Si-H}), \text{эВ}$ |
| VH | 1.512 (1.499) | 2.37 (2.50) | 1.351 | 2.58 |
| VH ₂ | 1.529 (1.489) | 2.25 (2.47) | 1.362 | 2.49 |
| VH ₃ | 1.534 (1.485) | 2.19 (2.41) | 1.370 | 2.36 |
| VH ₄ | 1.540 (1.490) | 2.13 (2.34) | 1.395 | 2.21 |

Примечание. В скобках представлены результаты расчетов из работы [11].

стеры недостаточно большие, чтобы проводить корректно анализ локализации водорода во второй координационной сфере. Так, в работе [10] использовался кластер $[(\text{VH}_4)\text{Si}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}]$, а в работе [11] — кластер, состоящий из 32 атомов кремния, окружающих вакансию, что является недостаточным для проведения расчетов оптимальной конфигурации системы с водородом, локализованным между первым и вторым слоями атомов кремния. В других случаях, где использовалась техника функций Грина [12], а сверхъячейка содержала дефект и 2662 атома кремния в узлах решетки, водород принудительно помещался внутрь вакансии и при этом не проводилась оптимизация энергетического функционала системы. Таким образом, вопрос о локализации водорода вблизи вакансии до настоящего времени не является полностью решенным, и наш расчет предлагает альтернативу.

В дальнейшем мы будем использовать в основном представление о локализации водорода на внешней оболочке вакансии как наиболее энергетически выгодной. Однако в ряде случаев для более убедительного подтверждения модели ускоренной аннигиляции пар Френкеля в случае вакансии с водородом нами также будет использоваться представление о «классической» локализации водорода внутри вакансии.

Образование пары вакансия-межузельный кремний. Рассмотрим последовательно все этапы расчета потенциальных кривых взаимодействия диффундирующего кремния с атомами кристаллической решетки.

Первый этап расчета связан с образованием вакансии. Диффундирующий атом кремния (на рис. 2, *a* обозначен Si_d) перемещается из центра элементарной ячейки перпендикулярно к ее грани и строго по диагонали (кристаллографическое направления $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ соответственно). Оптимизация энергетического функционала показала, что это два наиболее энергетически выгодных пути диффузии центрального атома кремния Si_d .

Рассчитанный потенциальный барьер выхода атома кремния из центра элементарной ячейки по направлению кристаллографической оси $\langle 100 \rangle$ получился равным $\Delta E_{\langle 100 \rangle} = 5.7 \text{ эВ}$, а по направлению $\langle 110 \rangle$ — $\Delta E_{\langle 110 \rangle} = 6.6 \text{ эВ}$. Результат указывает на то, что возможны два пути перемещения Si_d , однако один из них более предпочтителен, а именно тот, который предусматривает равноценное смещения атома кремния Si_d в 6 направлениях к каждой соседней грани элементарной ячейки.

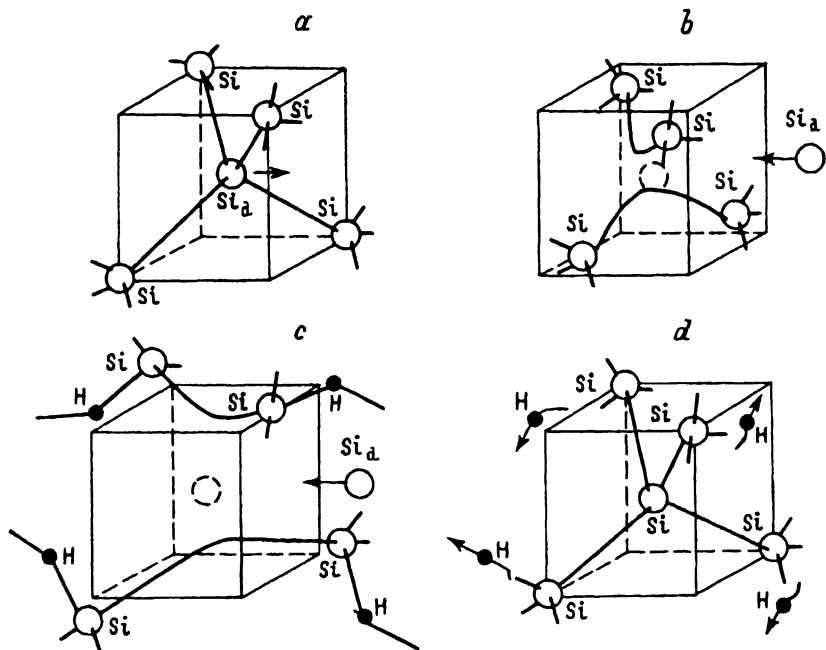


Рис. 2. Схематическое представление модели ускоренного отжига вакансии с водородом: а — идеальная ячейка кремния; б — движение межузельного кремния к вакансии без водорода; в — движение межузельного кремния к вакансии, содержащей водород; д — аннигиляция пары Френкеля и миграции водорода к соседней вакансии.

Затем была проведена оптимизация геометрии кластера с вакансией и межузельным атомом кремния Si_d , локализованным на грани ячейки, расположенной через одну ячейку от центральной. Расчеты показали сжатие объема вакансии, т.е. каждый из атомов кремния с оборванными связями смещается на 0.15 \AA к центру узла, где был ранее локализован диффундирующий атом кремния Si_d .

Аннигиляция пары Френкеля. Второй этап расчета связан с возвращением межузельного атома кремния в свой узел (рис. 2, б), т.е. к центру вакансии, около которой произошло искажение решетки (объем около вакансии сжат, а за счет этого в соседней ячейке увеличено расстояние между атомами кремния). При возвращении атома кремния после релаксации кристаллической решетки вблизи вакансии ему приходится преодолеть барьеры вдоль соответствующих направлений $\Delta E_{(100)} = 7.6 \text{ эВ}$ и $\Delta E_{(110)} = 8.6 \text{ эВ}$. Увеличение потенциальных барьеров, препятствующих возвращению диффундирующего атома, связано с дополнительной затратой энергии на изменение геометрии вакансии, т.е. ее расширение при локализации атома кремния Si_d .

На третьем этапе рассчитывался кластер с вакансией, где 4 атома водорода локализованы между атомами кремния с оборванными связями и следующими за ними атомами (рис. 2, в). Оптимизация геометрии показала, что за счет уменьшения расстояния Si-Si на линии связи Si-H-Si (рис. 1, б) атомы кремния с оборванными связями удаляются друг от друга на расстояние 0.21 \AA , что приводит к увели-

чению размера вакансии. После релаксации решетки межузельный атом кремния Si_d перемещается к центру вакансии по тем же двум путям, направленным вдоль кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. При этом ему приходится преодолеть потенциальные барьеры, равные $\Delta E_{\langle 100 \rangle} = 4.5 \text{ эВ}$ и $\Delta E_{\langle 110 \rangle} = 5.3 \text{ эВ}$, что указывает на понижение барьеров при наличии атомов водорода вблизи вакансии приблизительно в 1.7 раза (рис. 3, а, б).

При локализации четырех атомов водорода внутри вакансии также наблюдается существенное увеличение ее объема. Рассчитанные потенциальные барьеры для случая движения межузельного атома кремния к центру такой вакансии представлены в табл. 2 и равны 4.9 и 5.7 эВ соответственно для направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$. Несколько большие значения величин потенциальных барьеров для аннигиляции пар Френкеля при локализации водорода внутри вакансии по сравнению с локализацией водорода снаружи вакансии связаны с необходимостью вытолкнуть водород из объема вакансии. Однако и в случае «классической» локализации атомов водорода рассчитанные величины потенциальных барьеров значительно меньше (в 1.55 раза), чем таковые для случая вакансии без водорода.

Рассмотрим теперь энергетические соотношения для атомов водорода, локализованных во втором слое от центра вакансии. При отсутствии атома кремния в центре рассчитанная энергия связи каждого из атомов водорода с решеткой равна 2.21 эВ (см. табл. 1). При размещении Si_d в центре вакансии атом водорода втягивается на середину связи Si-Si, образуя структуру Si-H-Si с длиной связи Si-H, равной 1.51 Å, что близко к известному из литературы значению 1.58 Å [13]. Кроме того, энергия связи атомов водорода с решеткой заметно уменьшается и становится равной 1.44 эВ. Следовательно, расчеты показывают, что атомам водорода энергетически выгодно после аннигиляции пары Френкеля изменить место своей локализации и захватиться на соседнюю вакансию (рис. 2, д). Таким образом, в этом процессе водород выступает в качестве стимулятора, восстанавливающего кристаллическую решетку кремния.

Влияние зарядового состояния водорода на величину потенциального барьера для аннигиляции пары Френкеля. Нами было проведено исследование зависимости величины потенциальных барьеров диффузии межузельного атома кремния Si_d от зарядового состояния атомов водорода. При расположении протонов H^+ или ионов в гидридном состоянии H^- на линии связей Si-H-Si вблизи вакансии происходит перераспределение электронной плотности, которое приводит ионы H^+ и H^- в состояние, близкое к нейтральному H^0 . Электронная плотность для протона H^+ , локализованного на связи Si-H⁺-Si, оказалась равной 1.015e, а для гидридного иона H^- — 0.921e. Релаксация геометрии вакансии при расположении протонов H^+ на базе связи Si-H⁺-Si во втором слое атомов кремния от центра вакансии, приводит к смещению между атомами кремния с оборванными связями на 0.25 Å, что увеличивает размер вакансии несколько больше, чем нейтральный атом водорода. Соответственно потенциальный барьер при возвращении межузельного атома Si в центр вакансии уменьшается: $\Delta E_{\langle 100 \rangle} = 3.7 \text{ эВ}$ и $\Delta E_{\langle 110 \rangle} = 4.8 \text{ эВ}$ (рис. 3, а, б).

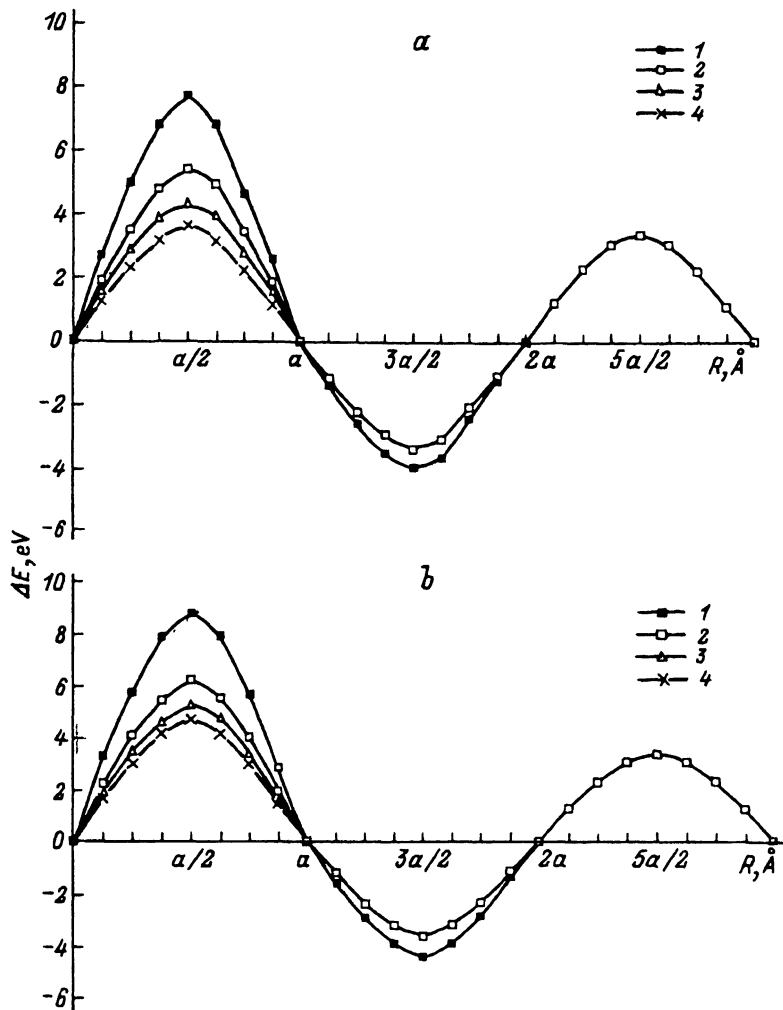


Рис. 3. Потенциальные кривые диффузии атома кремния Si_d к центру элементарной ячейки в случае перемещения по направлению $\langle 100 \rangle$ (а) и $\langle 110 \rangle$ (b) при различных структурах вакансий: 1 — вакансия без водорода; 2 — вакансия с ионами H^- ; 3 — вакансия с атомами H^0 ; 4 — вакансия с ионами H^+ .

При расположении гидридного иона H^- на связях $\text{Si}-\text{H}^--\text{Si}$ смещение атомов кремния уменьшается до 0.10 \AA , что приводит к образованию вакансии меньшего размера, чем в случае нейтрального атома водорода. При этом происходит увеличение потенциальных барьеров диффузии атома кремния Si_d , их значения оказались равными $\Delta E_{\langle 100 \rangle} = 5.4 \text{ эВ}$ и $\Delta E_{\langle 110 \rangle} = 6.1 \text{ эВ}$. Необходимо отметить, что зарядовое состояние наводороженной вакансии, содержащей водород, фактически не влияет на процесс диффузии межузельного кремния вблизи второй координационной сферы, а наличие водорода — вблизи третьей (рис. 3, а, б).

Обсудим более подробно вопрос о влиянии зарядового состояния атома водорода на поляризацию кристаллической структуры кремния,

Таблица 2. Потенциальные барьеры взаимодействия межузельного атома кремния $\Delta E_{(100)}$ и $\Delta E_{(110)}$ и смещение каждого из четырех атомов кремния, окружающих вакансию, ΔR

| Путь перемещения атомов кремния | $\Delta E_{(100)}, \text{эВ}$ | $\Delta E_{(110)}, \text{эВ}$ | $\Delta R, \text{Å}$ |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Выход из узла без Н | 5.7 | 6.6 | 0 |
| Вход в вакансию без Н | 7.6 | 8.6 | -0.15 |
| Вход в вакансию с H^0 | 4.5 (4.9) | 5.3 (5.7) | 0.21 (0.20) |
| Вход в вакансию с H^+ | 3.7 | 4.8 | 0.25 |
| Вход в вакансию с H^- | 5.4 | 6.1 | 0.10 |

Примечание. В скобках представлены результаты расчета для водорода, локализованного внутри вакансии.

что должно существенно влиять на процессы диффузии межузельного атома и их направленность. Атом водорода, диффундирующий в нейтральном состоянии, не приводит к заметной поляризации узловых атомов кремния. В случае диффузии положительного иона H^+ происходит перенос электронной плотности с ближайших атомов кремния с образованием практически нейтрального атома водорода ($q = 1.015e$), окруженного положительным облаком, которое способствует перемещению этого атома при наличии электрического поля. При диффузии иона H^- происходит перенос заряда на ближайшие атомы кремния с образованием почти нейтрального атома водорода ($q = 0.921e$), окруженного отрицательным облаком, которое способно увлекать этот атом в обратную сторону (по сравнению с протоном) при наличии электрического поля.

Таким образом, в процессе перезарядки атомов водорода возможно существование трех состояний для этих атомов, которые, оставаясь все время практически нейтральными, могут поляризовать окружающую их среду, сообщая ей положительный или отрицательный заряды или оставляя ее неизменной. В свою очередь каждое из трех возможных зарядовых состояний водорода будет создавать определенные потенциальные барьеры при заполнении вакансии атомами кремния и определять различную направленность диффузии атомов водорода.

В табл. 2 представлены величины потенциальных барьеров, которые необходимо преодолеть атому кремния Si_d при перемещении его в центр вакансии, не имеющей атомов водорода, и в случае наличия атомов водорода внутри вакансии и во втором слое атомов кремния. Приведенные данные указывают на то, что наличие атомов водорода существенно влияет на потенциальные барьеры взаимодействия межузельного атома и дефекта.

Заключение

Таким образом, проведенные расчеты позволили установить ряд закономерностей взаимодействия атомарного водорода с вакансией, а также межузельного атома с вакансией, содержащей водород, а именно:

1) атомы водорода, захваченные на вакансию, имеют большую вероятность локализоваться на связи Si-Si во второй координационной

сфере относительно вакантного узла, приводя к расширению объема вакансии;

2) захват атомарного водорода на вакансию в любом зарядовом состоянии приводит к значительному понижению потенциального барьера для реакции аннигиляции френкелевской пары;

3) после захвата атома на вакансию, содержащую водород, атому водорода энергетически более выгодно перейти на соседнюю вакансию.

Полученные закономерности полностью подтверждают модель ускоренного отжига вакансионных дефектов при высокочастотной плазменной обработке [5]. Кроме того, из результатов расчета следует, что в случае насыщения кремния водородом материал должен обладать повышенной стойкостью к ионизирующей радиации, так как межузельный кремний при образовании пары Френкеля будет иметь повышенную вероятность (по сравнению с материалом без водорода) захватиться в узел. Действительно, данный эффект наблюдался экспериментально в работе [14].

Если в качестве межузельного атома рассматривать легирующую примесь, такую как фосфор или мышьяк, то на основании предложенной модели насыщение материала водородом должно приводить к понижению температуры активации имплантированной легирующей примеси, что наблюдалось в работе [2] в случае одновременной имплантации ионов водорода и мышьяка, а также при высокочастотной плазменной обработке имплантированных ионами фосфора структур $Al-SiO_2-Si$ [3], при которой происходит эффективное введение атомарного водорода в приповерхностный слой кремния [15].

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, J.W. Corbett, T.S. Shi. Appl. Phys. A, **47**, 153 (1987).
- [2] R. Singh, S.J. Fonash, A. Rohatgi, P.R. Choudhury, J. Gigante. J. Appl. Phys., **55**, 867 (1984).
- [3] M.Ya. Valakh, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, G.Yu. Rudko, A.S. Tkachenko, N.I. Shakhrychuk. Nucl. Instr. Meth. B, **44**, 146 (1989).
- [4] Guagang Qin, Zongla Hua. Sol. St. Commun., **53**, 975 (1985).
- [5] V.S. Lysenko, M.M. Lokshin, A.N. Nazarov, T.E. Rudenko. Phys. St. Sol. (a), **88**, 705 (1985).
- [6] H.J. Steine, S.K. Hahn. Appl. Phys. Lett., **56**, 63 (1990).
- [7] V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, S.A. Valiev, I.M. Zaritskii, T.E. Rudenko, A.S. Tkachenko. Phys. St. Sol. (a), **113**, 653 (1989).
- [8] В.А. Губанов, В.П. Жуков, А.О. Литинский. *Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии* (М., 1976).
- [9] В.М. Пинчук. Журн. физ. химии, **60**, 2318 (1986).
- [10] А.М. Грехов, В.М. Гунько, Г.М. Клапченко, Ю.П. Тсященко. ФТТ, **27**, 285 (1985).
- [11] P. Deak, M. Heinrich, L.C. Snyder, J.W. Corbett. Mater. Sci. Eng. B, **4**, 57 (1989).
- [12] H. Xu. Phys. Rev. B, **46**, 1403 (1992).
- [13] S. Estreicher. Phys. Rev. B, **36**, 9122 (1987).
- [14] S.V. Koveshnikov, S.V. Nosenko, A.M. Surma. Sol. St. Phenomena, **19**, 265 (1991).
- [15] M.Ya. Valakh, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, G.Yu. Rudko, N.I. Shakhrychuk. Phys. St. Sol. (a), **130**, 45 (1992).

The hydrogen on Frenkel-pair annihilation in silicon. Quantum-chemical investigation.

V.M. Pinchuk, A.N. Nazarov, V.S. Lysenko, T.V. Yanchuk

Institute of Semiconductor Physics, Ukrainian Academy of Sciences, 252650 Kiev, the Ukraine

Energy barriers for Frenkel pair formation and annihilation in silicon lattice saturated with hydrogen are calculated by the technique of a selfconsistent field of molecular orbitals with linear combination of atomic orbitals (SCF MO LCAO), the diatomic differential overlap (NDDO) being neglected. For calculations the geometries of an ideal Si crystal, of a cluster with a vacancy, and of a complex involving hydrogen were optimized. It was found that: (1) near the vacancy site, hydrogen is preferentially localized as a second nearest neighbor; (2) the availability of hydrogen results in a dramatic lowering of potential barrier for Frenkel pair annihilation; (3) the height of the potential barrier is significantly affected by the charge of the hydrogen (H^0 , H^+ , H^-). Lattice relaxation near the vacancy is determined as a function of the presence and charge state of the hydrogen. The calculations support the proposed model of enhanced annealing of vacancy defects in hydrogenated silicon and conform to well-known experimental results.
