

## ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ $\langle 001 \rangle$ ОРИЕНТИРОВАННЫХ КИСЛОРОДНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ ДОНОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КРЕМНИИ

Гуцев Г. Л., Мякенькая Г. С.

На основе анализа экспериментальных данных и результатов неэмпирических вычислений исследованы условия, при которых возникают термодоноры в кремнии, а также геометрическая и электронная структура возможных кандидатов в термодоноры. Получено, что комплексы, состоящие из выбитого из узла решетки атома кремния и примесного атома кислорода или углерода, имеют в запрещенной зоне кремния по два состояния, заполняемых двумя электронами с параллельными спинами.

При исследовании дефектов в кремнии, содержащем кислород, после термообработок было установлено, что преципитация кислорода сопровождается ростом концентраций мелких доноров [1]. При этом кислородный донор действует почти как идеальный двойной донор, т. е. приводит к появлению двух состояний в запрещенной зоне кремния. Показано [2], что точечная группа симметрии волновой функции дефекта —  $C_{2v}$  с предпочтительной ориентацией дефекта по оси  $\langle 001 \rangle$ . Однако точная конфигурация дефекта не установлена.

В результате исследований методом ЭПР центров термообработки в богатом кислородом кремнии было идентифицировано десять типов различных ЭПР спектров. Для одного из них, по-видимому, верна предложенная ранее модель углерод—кислородная пара в дивакансии. Для оставшихся девяти спектров таких моделей пока не предложено. В [3] анализируется модель образования термодоноров в кремнии, основанная на предположении, что донорные центры возникают в результате выделения избыточного кислорода, а также на том, что атомы кислорода располагаются преимущественно в узлах решетки вблизи растущего микрокристаллита  $SiO_2$ . Согласно [4], ядром термического донора предположительно является стабильная пара атомов кислорода, занимающая положение в направлении  $\langle 100 \rangle$  в вакантном узле решетки кремния. В этом случае атомы кислорода разделены значительным расстоянием и слабо взаимодействуют друг с другом. Найдено также [5], что после отжига при температуре  $\sim 650^\circ C$  в дополнение к хорошо известным появляются новые кислородные доноры. Эти новые центры трактуются как метастабильные кластеры, включающие два соседних мостика, образованных из атомов кислорода, которые понижают сжимающие напряжения окружающей кремниевой матрицы вследствие связывания неподеленных электронных пар атомов кислорода. Показано [6], что такое связывание может приводить к появлению мелких дважды донорных состояний.

Результаты проведенных в [7] расчетов подтверждают предположение о том, что комплекс «вакансия+ $O_2$ » может быть ядром термодонора. В качестве возможных моделей термодоноров в [8] с использованием кластерного подхода рассчитана структура и других дефектов, таких как замещающий углерод, замещающий кислород, вакансия+атом кислорода на оси третьего порядка, два атома кислорода в вакансии, кремний—кислородная пара и др. Однако основное внимание в [8] уделено стабильности геометрических конфигураций дефектов, а не их электронной структуре.

В настоящей работе исследованы условия, при которых возникают термодоноры, и проведены расчеты их геометрической и электронной структуры дискретно-вариационным  $X_\alpha$ -методом [9].

Согласно экспериментальным данным, полученным при изучении угловой зависимости констант сверхтонкого взаимодействия, точечный дефект, имеющий свойства термодонора, обладает симметрией  $C_{2v}$ . Дополнительные исследования зависимости свойств дефекта от прилагаемого напряжения показали, что ось симметрии дефекта ориентирована вдоль оси  $\langle 001 \rangle$  кристалла, поэтому в качестве модели исходного дефекта выбрана пара, состоящая из междоузельного атома кислорода и атома кремния, выбитого из междоузлия решетки (рис. 1, а). Атомы располагались в вакансии решетки кремния, образованной соответственно в центре исходного кластера  $Si_5H_{12}$  на оси  $\langle 001 \rangle$  как на равных расстояниях от вакансии, так и в положениях, когда один из атомов фиксировался в плоскости  $[110]$  или  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , а другой атом приближался или отдалялся до тех пор, пока не достигался минимум полной энергии кластера. Оказалось

Выигрывает в полной энергии кластера  $Si_4H_{12} + O + Si$  при смещениях примесных атомов кремния и кислорода в конфигурации, представленной на рис. 1, а

(см. таблицу), что самый глубокий минимум полной энергии реализуется в случае, когда атом кислорода находится в плоскости  $[110]$  между двумя узловыми атомами кремния, а междоузельный атом кремния смещен в противоположную от вакансии сторону на  $\sim 0.4 \text{ \AA}$  по оси  $\langle 001 \rangle$ , при этом расстоянии  $R(Si-O) = 1.73 \text{ \AA}$ . В этом случае один из донорных электронов занимает молекулярную орбиталь (МО)  $20a_1$  с энергией  $\epsilon = -5.05 \text{ эВ}$ , а другой электрон с параллельным спином — МО  $11b_1$  с энергией  $\epsilon = -5.44 \text{ эВ}$ . Оба эти уровня лежат в запрещенной зоне идеального кластера, энергии краев которой равны  $\epsilon_v = -7.03$  и  $\epsilon_c = -4.78 \text{ эВ}$ , соответственно МО  $20a_1$  на 25 % состоит из  $3s$ -орбиталей атомов

№ п.	$z_{Si}$ , ат. ед.	$z_O$ , ат. ед.	$E^o - E$ , эВ
1	-1.5	2.56	+10.48
2	-1.1	2.56	+12.58
3	-0.7	2.56	+14.89
4	-0.4	2.56	+9.82
5	-0.24	2.56	+8.91
6	-0.2	2.56	+7.87
7	-2.56	0.24	+2.64
8	-1.15	1.15	+5.29
9	-1.4	1.4	+11.76
10	-1.5	1.0	-8.35

Si (2 и 3), к которым ближе всего располагается междоузельный атом кремния; она содержит также 5.8 %  $3p_x$  АО Si (1 и 4), расположенных в плоскости, содержащей примесный атом кислорода, и 11.2 %  $3p_x$  АО междоузельного Si. МО  $11b_1$  на 30.7 % состоит из  $3p_x$  АО междоузельного атома Si<sup>I</sup> и на 16.3 % — из  $2p_x$  АО атома кислорода. Появление энергетического уровня  $11b_1$  в запрещенной щели идеального кластера является результатом  $p-p$ -взаимодействия междоузельных атомов, занимающих вакансию. Заряды на атомах гантели равны  $Q_O = -0.59e$  и  $Q_{Si} = -0.13e$ , что указывает на значительную степень ковалентности связывания. Сам атом кислорода, если судить по заселенности перекрытия, связан только с междоузельным атомом Si<sup>I</sup>, который, в свою очередь, связан с парой ближайших атомов решетки. Полностью занятый уровень МО  $11b_2$  с  $\epsilon = -6.49 \text{ эВ}$  лежит вблизи края валентной зоны дефектного кластера и отвечает взаимодействию  $3p_y$  АО Si<sub>1</sub> и Si<sub>4</sub>, а также с  $2p_y$  АО атома O. Возбуждение электронов с этого уровня энергетически не выгодно, так как уровни симметрии  $a_1$  и  $b_1$  при возбуждении будут поставлять электроны в зону проводимости, и в этом случае мы имеем дело с классически дважды донорным состоянием.

Расчеты полной энергии кластера с учетом релаксации ближайшего окружения гантели Si—O проведены в предположении сохранения симметрии  $C_{2v}$ , т. е. при одновременном смещении соответствующих пар атомов кремния ближайшего окружения дефекта внутрь или вовне от исходных положений в плоскостях  $[011]$  (рис. 1, а). Согласно данным расчетов, энергетически выгодной является релаксация вовне на  $\sim 0.15 \text{ \AA}$ . При этом однократно заполненные уровни  $20a_1$  и  $16b_1$  выталкиваются вверх на  $\sim 0.06$  и  $0.16 \text{ эВ}$  соответственно, т. е. разность энергий этих уровней уменьшается, что согласуется с известными экспериментальными данными.

Состояние с полным спином  $S=1$ , реализующееся в случае, когда атом кислорода располагается в плоскости  $[110]$ , а кремний занимает междуузельное положение вблизи вакансии, является подходящим кандидатом для модели, описывающей нейтральное и однократно ионизованное состояния термодонора в кремнии, содержащем кислород.

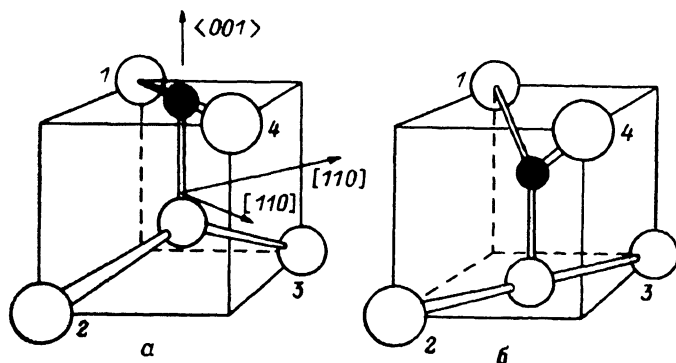


Рис. 1. Геометрические структуры комплексов «междуузельный атом Si+O (или C)» в вакансии решетки кремния.

Представлены только атомы первой координационной сферы дефекта.

Естественно предположить, что и другие атомы первого периода с четным числом электронов будут обладать подобными донорными свойствами. Действительно, в [10] наблюдался спектр ЭПР, названный авторами этой работы Si—G12, который обусловлен междуузельным комплексом C—Si, ориентированным в направлении оси  $\langle 100 \rangle$  (симметрия  $C_{2v}$ ). Согласно [10], атом углерода

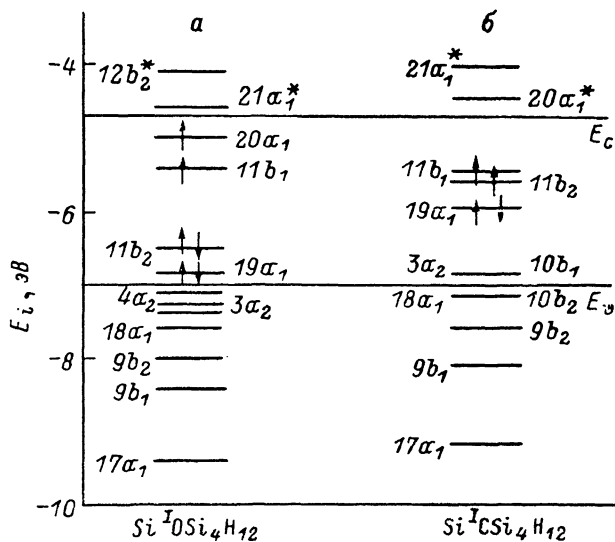


Рис. 2. Диаграмма верхних заполненных и нижних вакантных уровней кластеров  $\text{Si}_4\text{H}_{12}+\text{Si}+\text{O}$  (а) и  $\text{Si}_4\text{H}_{12}+\text{Si}+\text{C}$  (б).

Звездочкой отмечены вакантные состояния.  $E_c$  и  $E_v$  — энергии краев валентных и «проводящих» состояний идеального кластера  $\text{Si}_4\text{H}_{12}$ .

занимает некоторое промежуточное положение между нормальным тетраэдрическим узлом и междуузлем в плоскости  $[110]$ . Кроме того, имеются данные [11] о том, что атомы углерода достаточно подвижны и могут быть захвачены атомами междуузельного кислорода или кремния.

С целью моделирования углеродосодержащих дефектов в кремнии нами рассчитана электронная структура кластера (рис. 1, б), содержащего пару междуузельных атомов углерода и кремния в вакансии, т. е.  $\text{Si}_4\text{H}_{12}+\text{C}+\text{Si}$ .

Атомы С или Si последовательно размещались в плоскости [110], тогда как другой атом пары располагался на оси  $\langle 001 \rangle$ . Согласно результатам вычислений, энергетически наиболее выгодна конфигурация, когда атом Si расположен в плоскости [110], а атом С — в междоузлии по другую сторону от вакансии. В принципе, следовало бы провести оптимизацию геометрии при асинхронных смещениях атомов пары (с учетом геометрической релаксации окружения), однако это требует чрезмерно больших затрат машинного времени. Поэтому полная энергия кластера рассчитана в дискретных точках пространства при «смещениях» одной из координат атомов С или Si. Дважды донорному состоянию соответствует геометрия пары Si (0, 0—2.56589) и С (0, 0, 0.6), координаты в ат. ед., а электронная конфигурация приведена в виде диаграммы занятых и вакантных уровней на рис. 2, б. В этом случае неспаренные электроны занимают MO  $11b_1$  ( $\epsilon = -5.10$  эВ) и  $11b_2$  ( $\epsilon = -5.15$  эВ). Волновая функция нейтрального термодонора состоит на 35 % из  $3p_y$  АО атома кремния, занимающего междоузлие, тогда как вклад от АО углерода в эту МО практически отсутствует. MO  $11b_2$  на 33 % образована из  $2p_y$  АО С и содержит от 6 до 9 % вкладов от ближайших атомов кремния. По-видимому, термодонор в однократно ионизированном состоянии соответствует центру Si—G12, наблюдаемому в [10], где 36 % волновой функции неспаренного электрона локализуется на атоме углерода. Заряд на атоме Si пары близок к нулю, т. е. ионная связь не образуется. В то же время атом углерода образует частично ионную, частично ковалентную связь с Si<sub>1</sub> и Si<sub>4</sub>, а также с междоузельным Si. Такая связанная конфигурация пары может быть принята в качестве модели термодонора в кремнии.

Таким образом, согласно результатам исследований, оба междоузельных комплекса, состоящих из выбитого из узла решетки атома кремния и примесного атома кислорода или углерода, имеют по два состояния в запрещенной зоне кремния, заполняемых двумя электронами с параллельными спинами.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Далуда Ю. Н., Емцев В. В., Кервалишвили П. Д., Петров В. И., Шмальц К. — ФТП, 1987, т. 21, в. 7, с. 1283—1288.
- [2] Muller S. H., Sprenger M., Sieverts E. G., Ammerlaan C. A. J. — Sol. St. Commun., 1978, v. 25, N 12, p. 987—990.
- [3] Ourmazd A., Schroter W., Bourrel A. — J. Appl. Phys., 1984, v. 56, N 6, p. 1970—1981.
- [4] Newman R. C. — J. Phys., 1985, v. C18, N 30, p. L967—L972.
- [5] Oeder R., Wagner P. — In: Mater. Symp. Def. Semicond. II / Ed. by S. Mahajan, J. W. Corbett. Boston, 1982, v. 14, p. 171.
- [6] Singh R. K., Sahy S. N., Singh V. A., Corbett J. W. — Phys. Lett., 1985, v. 112A, N 3-4, p. 175—177.
- [7] Deleo G. G., Milsted C. S., Jr., Kralik J. C. — Phys. Rev., 1985, v. B31, N 6, p. 3588—3592.
- [8] Snyder L. C., Corbett J. W. — In: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Boston, 1985, p. 205—220.
- [9] Gutsev G. L., Levin A. A. — Chem. Phys., 1980, v. 51, N 3, p. 459—471.
- [10] Watkins G. D., Brower K. L. — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 36, N 22, p. 1329—1332.
- [11] Newman R. C. — In: Mater. Res. Soc. Simp. Proc. Boston, 1985, p. 403—417.

Институт физики высоких энергий АН КазССР  
Алма-Ата

Получена 8.10.1987  
Принята к печати 14.01.1988