

# 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 6 мая 1997 г.)

Представлены расчеты полной энергии примесей кислорода и углерода в кремни 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 свойства зависит от их позиций в кристаллической решетке. Исследованию распределения дефектов в решетке кремния (наиболее широко используемого в полупроводниковых приборах материала) 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 полной энергии [2].

Распределение дефектов в кристалле определяется энергиями растворения примесей и энергиями образования собственных дефектов. Расчеты для одиночных точечных дефектов позволяют находить их энергию образования в зависимости от заряда дефекта и уровня Ферми [3]. В работе [4] было показано, 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 (Коринги–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 подрешетку и подрешетку тетраэдрических пор. В расчете предполагалось, что в пределах каждой подрешетки дефекты распределены случайным образом (соединение 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. Энталпия образования соединения

$$H = E_{SiX} - C_{Si}E_{Si} - C_XE_X,$$

где  $E_{Si}$  и  $E_X$  — атомные химические потенциалы кремния и примеси. В работе [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 энталпии 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 кремни ( $V_{Si}$  — 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 зависят от неопределенных атомных химических потенциалов  $E_O$  и  $E_C$ , однако в интересующие нас величины входит разность энергий растворения, и

**Таблица 1.** Энергии образования собственных дефектов и энергии растворения примесей О и С в Si

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

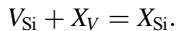
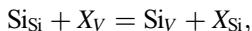
**Таблица 2.** Энергии реакций взаимодействия примесей О и С с собственными дефектами в Si.

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

зависимость от  $E_O$  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

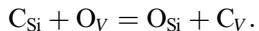


В первом уравнении слева стоит атом примеси в междоузлии, а в правой части стоят атом кремния в междоузлии и примесь в узле решетки. Во втором уравнении в левой части стоят вакансия в узле и примесь в междоузлии, а справа — примесь в узле решетки. Энергии этих реакций связаны с энергиями образования соответствующих дефектов

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

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

В табл. 2 приведены энергии реакций для примесей кислорода и углерода. Энергии реакций свидетельствуют о том, что примеси С и О 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 О и С между собой С располагается в узлах решетки, а О — в междоузлиях. Уравнение соответствующей реакции взаимодействия имеет вид



Энергия этой реакции:  $E = E_V^C + E_{Si}^O - E_V^O - E_{Si}^C = 3.65$  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

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

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

Например, для примеси О и межузельного кремния с концентрациями  $C_i \approx 10^{-3}$  at.% отличие  $E$  от вычисленной для данного соединения составляет не более  $7 \cdot 10^{-5}$  eV/at, а для такой же концентрации вакансий и примеси О — не более  $7 \cdot 10^{-6}$  eV/at. Следовательно, при малых конечных концентрациях дефекта 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  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> подавляет генерацию ТД. Основываясь на наших результатах можно предположить, что при отжиге выше 700 К кислород действительно садится в узлы решетки, заменяя имеющиеся вакансию. 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. B **39**, 5, 3192 (1989); J.E. Northrup, S.B. Zhang. Phys. Rev. B **47**, 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. B **27**, 12, 7144 (1983).
- [6] A.V. Ruban, J.A. Abrikosov, H.L. Skriver. Phys. Rev. B **51**, 19, 12 958 (1995).
- [7] J. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **23**, 10, 5048 (1981).
- [8] P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, J.A. Abrikosov, H.L. Skriver. Phys. Rev. B **51**, 9, 5773 (1995).
- [9] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности. Наука, М. (1990).