

УДК 621.315.592

## Влияние давления и водорода на образование вакансий и дивакансий в кристаллическом кремнии

© В.Г. Заводинский<sup>¶</sup>, А.А. Гниденко, А. Мисюк\*, Я. Бак-Мисюк<sup>+</sup>Институт материаловедения Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
680042 Хабаровск, Россия\* Институт электронной технологии,  
02-668 Варшава, Польша<sup>+</sup> Институт физики Польской академии наук,  
02-668 Варшава, Польша

(Получена 30 октября 2003 г. Принята к печати 1 апреля 2004 г.)

Методами теории функционала электронной плотности и псевдопотенциала исследовано влияние водорода и давления на формирование вакансий и дивакансий в кремнии. Показано, что в присутствии водорода энергия формирования вакансий может снижаться на величину от 1.8 до 3.5 эВ, а энергия формирования дивакансий на величину от 2 до 5.4 эВ, и становится возможным спонтанное возникновение вакансий и их комплексов при высоких концентрациях водорода. Вместе с тем наличие водорода делает кремний менее чувствительным к давлению и при больших концентрациях может полностью подавить тенденцию дополнительного образования вакансий под действием давления.

### 1. Введение

Присутствие водорода в кремниевой кристаллической решетке оказывает влияние на различные свойства кремния. Обладая высокой диффузионной способностью, водород, источником которого являются многие используемые в полупроводниковой технологии реактивы, а также пары воды, может легко проникать в кристаллы кремния даже при комнатных температурах, вступая во взаимодействие с различными дефектами кристаллической решетки. Обладая высокой химической активностью, водород вступает в реакции с примесями и дефектами кремниевой решетки. Собственные точечные дефекты и их комплексы с атомами примесей образуются в кристаллах кремния в процессе технологических обработок, поэтому изучение взаимодействия этих дефектов с водородом не только представляет научный интерес, но и имеет практическое значение.

Расчеты из первых принципов показывают, что в кремнии, не имеющем иных примесей и дефектов, водород может находиться как в атомарном виде [1], так и в молекулярном [2,3]. При этом молекулярное состояние оказывается выгоднее, и выигрыш энергии на атом водорода составляет 1.0 эВ [4]. Вместе с тем присутствие водорода в кремнии способствует формированию вакансий [5,6]. Различие энергии связи Si-H и энергии изолированного межузельного водорода (2.2 эВ) достаточно велико, чтобы позволить спонтанное создание вакансии, если 4 оборванные кремниевые связи одновременно насыщаются водородом [7]. При больших концентрациях водорода возможно даже формирование микрополостей в кремнии [8]. С другой стороны, известно, что давление также стимулирует появление вакансий в кремнии,

понижая энергию их формирования [9], однако взаимное влияние водорода и давления на образование вакансий и их комплексов до сих пор не изучено.

Цель данной работы заключается в изучении влияния, которое оказывает давление на процессы образования одиночных вакансий, а также дивакансий в кристаллическом кремнии в присутствии водорода. При этом мы не будем касаться вопросов, связанных с кинетикой этих процессов: диффузии молекул и атомов водорода, также и межузельных атомов кремния, образующихся в процессе формирования вакансий. Иначе говоря, мы не будем рассматривать энергии активации процессов, а сопоставим только энергии начальных и конечных состояний. Такой подход оправдан в случае высоких температур, когда нас интересует не скорость протекания процесса, а лишь его конечный результат. Поскольку мы сопоставляем свои расчеты именно с высокотемпературными ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) экспериментами [8], такой подход вполне оправдан. Влияние давления на процессы диффузии будет рассмотрено в отдельной работе.

### 2. Метод исследования

В основе теоретических исследований, представленных в данной работе, лежит теория функционала электронной плотности [10] в приближении локальной плотности [11,12], совмещенная с методом псевдопотенциалов в приближении Труллера-Мартинса [13].

Для расчетов использовался программный пакет FN96md [14], позволяющий оптимизировать атомную конфигурацию системы и находить ее полную энергию. В качестве базиса были выбраны плоские волны, энергия обрезания варьировалась от 8 до 20 Ry. Для учета релаксации кристаллической решетки кремния вокруг дефектов все расчеты проводились на суперячейке кремния,

<sup>¶</sup> E-mail: vzavod@mail.ru  
Fax: (4212)719598

состоящей из 64 атомов кремния. В качестве  $k$ -точки использовалась  $\Gamma$ -точка зоны Бриллюэна.

Равновесное значение постоянной решетки кремния, согласно нашим вычислениям, составило 3.55 Å. Для моделирования сжатия постоянная решетки кремния уменьшалась на 1–5%, что соответствует давлению 1–5 ГПа. Эти значения соответствуют реально существующим в кремнии давлениям, возникающим в полупроводниковых приборах при их использовании в условиях динамических нагрузок, а также под влиянием термоупругих напряжений на границах кремния с другими материалами.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Вакансии и дивакансии в чистом кремнии при атмосферном давлении

Энергия формирования вакансии определялась по формуле

$$E_f(\text{vac}) = E_{\text{Si}_{64}} - (E_{\text{Si}_{63}} + E_{\text{Si}}),$$

где  $E_{\text{Si}_{64}}$  — энергия кремниевой суперячейки,  $E_{\text{Si}_{63}}$  — энергия кремниевой суперячейки с вакансией,  $E_{\text{Si}}$  — химический потенциал кремния, величина которого находилась из отдельных вычислений. Соответственно для дивакансии эта энергия есть

$$E_f(\text{divac}) = E_{\text{Si}_{64}} - (E_{\text{Si}_{62}} + 2E_{\text{Si}}),$$

где  $E_{\text{Si}_{62}}$  — энергия кремниевой суперячейки с дивакансией. При этом подразумевается, что „лишние“ атомы кремния, высвобождающиеся в результате образования вакансии и дивакансии, выходят на поверхность кристалла и встраиваются в нее, превращая один из „поверхностных“ атомов в „объемный“, т.е. число „объемных“ атомов кремния не изменяется.

В различных источниках приводятся разные величины энергии формирования вакансии и дивакансии [15–17]. Для вакансии эта энергия составляет 3–4 эВ, а для дивакансии 4–5 эВ. Наши расчеты (с энергией обрезания 8 Ry) дали величины 3.0 и 4.2 эВ соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными.

#### 3.2. Водород в кремнии при атмосферном давлении

Поскольку молекулярное состояние водорода в кремнии, не содержащем других примесей и собственных дефектов, является более выгодным, чем атомарное, мы будем сопоставлять энергию водорода в различных дефектных структурах в сравнении с его энергией в молекулярном состоянии. В отсутствие решеточных дефектов наиболее выгодной позицией для молекулярного водорода в кремнии является тетрагональное междоузлие [18,19]. Энергия формирования вакансии и дивакансии в присутствии молекулы водорода понижается за счет того, что при переходе водорода из междоузлия

в вакансию (дивакансию) происходит самопроизвольная диссоциация молекулы  $\text{H}_2$  и насыщение водородом оборванных связей кремния. В этом случае величины энергий формирования определяются следующими формулами:

$$E_f(\text{vac}) = E_{\text{Si}_{64}+\text{H}_2} - (E_{\text{Si}_{63}+2\text{H}} + E_{\text{Si}}),$$

$$E_f(\text{divac}) = E_{\text{Si}_{64}+\text{H}_2} - (E_{\text{Si}_{62}+2\text{H}} + 2E_{\text{Si}}),$$

где  $E_{\text{Si}_{64}+\text{H}_2}$  — энергия системы „кремний и молекула водорода в тетраэдрическом положении“,  $E_{\text{Si}_{63}+2\text{H}}$  — энергия системы „кремний с двумя атомами водорода в вакансии“,  $E_{\text{Si}_{62}+2\text{H}}$  — энергия системы „кремний с двумя атомами водорода в дивакансии“.

Вычисленная нами энергия формирования для вакансии в присутствии молекулы водорода составила 1.2 эВ, а для дивакансии 2.3 эВ. Таким образом, наличие малых количеств водорода в кремнии уменьшает энергии формирования как вакансии, так и дивакансии на величину  $\sim 2$  эВ. При этом происходит лишь частичная пассивация внутренних оборванных связей кремния. При больших концентрациях водорода он может пассивировать все оборванные связи. В этом случае вакансия притягивает 2 молекулы водорода, а дивакансия — 3. Выигрыш энергии получается настолько большим, что величины формирования становятся отрицательными: –0.5 эВ для вакансии и –1.3 эВ для дивакансии. Следовательно, при больших концентрациях водорода вакансии и дивакансии должны образовываться спонтанно, без дополнительного энергетического (например, термического) воздействия, и тут же заполняться водородом, что согласуется с экспериментальными данными [8].

Имеющиеся опубликованные теоретические данные также согласуются с нашими результатами. Так, в работе [4] показано, что при переходе изолированного атома водорода из междоузлия в вакансию понижается энергия кристалла кремния на  $\sim 2.2$  эВ за счет пассивации одной оборванной связи, т.е. два атома водорода, пассивируя две оборванные связи, понижают энергию кристалла на 4.4 эВ. Поскольку в качестве исходного состояния мы рассматриваем не атомарный, а молекулярный водород, то для сравнения с нашими результатами мы должны из этой величины вычесть энергию диссоциации молекулы водорода в кремнии, равную 2 эВ согласно той же работе [4]. Таким образом, по данным работы [4], энергия формирования вакансии в присутствии одной молекулы водорода понижается на 2.4 эВ, что не слишком отличается от нашей величины в 2 эВ.

#### 3.3. Влияние давления и водорода

Мы исследовали влияние давления на образование вакансии и дивакансии без водорода и в его присутствии. Энергия формирования вакансии в данном случае опре-

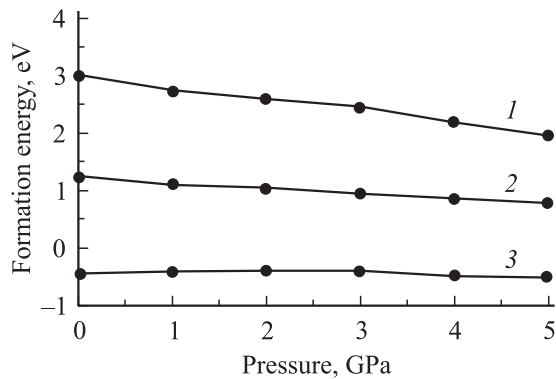


Рис. 1. Зависимость энергии формирования вакансии от давления: 1 — без водорода, 2 — с одной молекулой водорода, 3 — с двумя молекулами водорода.

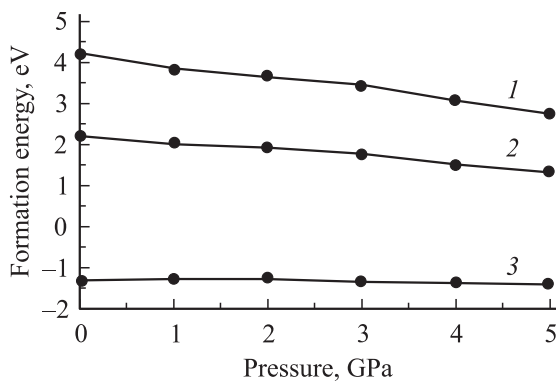


Рис. 2. Зависимость энергии формирования дивакансии от давления: 1 — без водорода, 2 — в присутствии молекулы водорода, 3 — в присутствии трех молекул водорода.

делялась следующим образом:

$$E_f^P = (E_{Si_{63}}^P + E_{Si}^P) - E_{Si_{64}}^P,$$

где индекс *P* отражает зависимость соответствующих энергий от давления.

Энергия формирования вакансии под давлением в присутствии водорода определялась по формуле

$$E_f^P = (E_{Si_{63+2NH}}^P + E_{Si}^P) - E_{Si_{64+NH_2}}^P,$$

где *N* = 1, 2 — число молекул водорода.

На рис. 1 показаны рассчитанные нами зависимости энергий формирования вакансии *E<sub>f</sub>* от давления без водорода и в его присутствии. Энергия формирования вакансии линейно уменьшается с ростом давления: при возрастании давления до 5 ГПа *E<sub>f</sub>* уменьшается на 1 эВ. Этот результат качественно совпадает с данными работы [9], но отличается количественно: по данным работы [9], энергия формирования вакансии в кремнии под действием давления в 5 ГПа уменьшается лишь на 0.2 эВ. На наш взгляд, это отличие обусловлено тем, что авторы [9] для моделирования поведения вакансии

применяли ячейку с 32 атомами кремния, а мы использовали ячейку, содержащую 64 атома. Как показано в работе [20], для реалистичного описания релаксационных свойств вакансии в кремнии (а именно они важны при изучении влияния давления) необходимо брать ячейку с числом атомов около 70 и больше. При уменьшении числа атомов ошибка резко возрастает. Это естественно, поскольку граничные атомы ячейки при моделировании фиксируются и не могут давать вклад в релаксацию, а относительное число граничных атомов в малых ячейках велико. В частности, в ячейке из 64 атомов в релаксации вокруг вакансии принимает участие 26 атомов, а в ячейке из 32 атомов — лишь 4 атома. Полученный нами результат, свидетельствующий об относительно сильном влиянии давления на формирование вакансии, косвенно согласуется с результатами работы [21], где исследовалось влияние давления на энергию активации диффузии As в кремнии (имеющую вакансионную природу) и было обнаружено уменьшение *E<sub>f</sub>* на 0.7 эВ при давлении 6 ГПа.

Понижение энергии формирования вакансии под давлением объясняется тем, что давление уменьшает расстояния между атомами, в том числе и между атомами с оборванными связями, окружающими вакантное место в кристаллической решетке. В результате этого увеличивается перекрытие волновых функций, соответствующих оборванным связям, и возрастает обменное (ковалентное) взаимодействие. В результате происходит частичное (пропорциональное давлению) насыщение оборванных связей, энергия вакансии понижается, и энергия ее формирования уменьшается.

Водород понижает энергию формирования вакансии тем, что насыщает (пассивирует) оборванные связи. Поэтому можно ожидать, что давление не будет оказывать существенного влияния на энергию формирования вакансий с полностью пассивированными оборванными связями, а в случае неполного пассивирования влияние давления будет слабее, чем в отсутствие водорода. Действительно, как видно из рис. 1, кривая зависимости *E<sub>f</sub>* от давления в присутствии одной молекулы H<sub>2</sub> идет с наклоном, примерно вдвое меньшим, чем в отсутствие водорода. Две молекулы водорода полностью нейтрализуют влияние давления (с точностью до погрешности использованных нами метода расчета и методик моделирования). Схожие результаты получены и для дивакансии (рис. 2). Давление в 5 ГПа без водорода понижает энергию формирования дивакансии на 1.4 эВ. В присутствии одной молекулы водорода величина энергии формирования понижается на 2 эВ и продолжает уменьшаться с ростом давления, составляя 1.3 эВ при 5 ГПа. При больших концентрациях водорода (3 молекулы водорода на дивакансию), когда насыщаются все оборванные связи, энергия образования дивакансии при нулевом давлении составляет -1.3 эВ, и при дальнейшем росте давления энергия формирования остается практически постоянной (рис. 2, кривая 3).

Величины энергии формирования вакансии и дивакансии (в эВ) в зависимости от величины энергии обрезания  $E_{\text{cut}}$

Энергии	$E_{\text{cut}} = 8 \text{ Ry}$	$E_{\text{cut}} = 16 \text{ Ry}$	$E_{\text{cut}} = 20 \text{ Ry}$
$E_f(\text{vac})$	3.0	2.9	3
$E_f(\text{vac}, \text{H}_2)$	1.2	1.1	1.1
$E_f(\text{divac})$	4.2	4.0	4.0

Для оценки достоверности приведенных результатов мы провели тестовые расчеты при повышенных энергиях обрезания (16 и 20 Ry). Полученные данные приведены в таблице.

Различие энергий формирования вакансии, вычисленных при разных значениях энергии обрезания, укладывается в погрешность использованного нами вычислительного метода, которая составляет 0.1 эВ. Для дивакансии разность значений представляет собой погрешность в пределах 0.2 эВ, укладываемую в разброс имеющихся литературных данных.

#### 4. Заключение

Расчеты из первых принципов показывают, что давление существенно стимулирует появление вакансий и дивакансий в кремнии, понижая энергию их формирования за счет принудительного сближения атомов с оборванными связями и увеличения обменного взаимодействия между ними. При введении в кремний водорода влияние давления уменьшается, поскольку атомы водорода пассивируют оборванные связи. Если количества водорода достаточно, чтобы пассивировать все оборванные связи, давление не оказывает практически никакого дополнительного влияния на формирование вакансий и дивакансий.

Данная работа частично выполнена при финансовой поддержке Президиума ДВО РАН, грант № 03-3-B-02-1-003.

#### Список литературы

- [1] C.G. Van de Walle, P.J.H. Denteneer, Y. Bar-Yam, S.T. Pantelides. Phys. Rev. B, **39**, 10 791 (1989).
- [2] J.W. Corbett, S.N. Sahu, T.S. Shi, L.C. Snyder. Phys. Lett. A, **93**, 303 (1983).
- [3] A. Mainwood, A.M. Stoneham. Physica B+C, **116**, 101 (1983); J. Phys. C, **17**, 2513 (1984).
- [4] C.G. Van de Walle, Y. Bar-Yam, S.T. Pantelides. Phys. Rev. Lett., **60**, 2761 (1988).
- [5] S.K. Estreicher, J.L. Hastings, P.A. Fedders. Phys. Rev. B, **57**, R12663 (1998).
- [6] M.A. Roberson, S.K. Estreicher. Phys. Rev. B, **49**, 17 040 (1994).
- [7] C.G. Van de Walle. Phys. Rev. B, **49**, 4579 (1994).
- [8] A. Misiuk, H.B. Surma, I.V. Antonova, V.P. Popov, J. Bak-Misiuk, M. Lopez, A. Romano-Rodriguez, A. Barcz, J. Jun. Sol. St. Phenomena, **69–70**, 345 (1999).

- [9] A. Antonelli, J. Bernholc. Phys. Rev. B, **40**, 10 643 (1989).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., **136**, 864 (1964).
- [11] D.M. Ceperley, B.J. Alder. Phys. Rev. Lett., **45**, 567 (1980).
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B, **23**, 5048 (1981).
- [13] N. Troullier, J.L. Martins. Phys. Rev. B, **43**, 1993 (1991).
- [14] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. Comp. Phys. Commun., **107**, 187 (1997).
- [15] T.J. Lenosky, J.D. Kress, I. Kwon, A.F. Voter, B. Edwards. Phys. Rev. B, **55**, 1528 (1997).
- [16] M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T.D. de la Rubia. Phys. Rev. B, **55**, 14 279 (1997).
- [17] N. Bernstein, M.J. Mehl, D. Papaconstantopoulos, N.I. Papa-nicolaou, M.Z. Bazant, E. Kaxiras. Phys. Rev. B, **62**, 4477 (2000).
- [18] K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, K. Murakami. Sol. St. Commun., **101**, 735 (1997).
- [19] H. Takaba, A. Endou, A. Yamada, M. Kubo, K. Teraishi, K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, A. Miyamoto. Jap. J. Appl. Phys., **39**, 2744 (2000).
- [20] S. Ögüt, H. Kim, J. Chelikowsky. Phys. Rev. B, **56**, R11353 (1997).
- [21] O. Sugino, A. Oshiyama. Phys. Rev. Lett., **68**, 1858 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Effects of pressure and hydrogen on the formation of vacancies and divacancies in crystalline silicon

V.G. Zavodinsky, A.A. Gnidenko, A. Misiuk\*, J. Bak-Misiuk<sup>+</sup>

Institute of Materials Science,  
Russian Academy of Sciences,  
680042 Khabarovsk, Russia

\* Institute of Electron Technology,  
02-668, Warsaw, Poland

<sup>+</sup> Institute of Physics,  
Polish Academy of Sciences,  
02-668, Warsaw, Poland

**Abstract** Methods of the functional density and pseudopotentials were used to study the influence of hydrogen and pressure on the formation of vacancies and divacancies in silicon. It has been shown that the vacancy formation energy decreases by 1.8–3.5 eV due to the presence of hydrogen. For divacancies this effect is equal to 2.0–5.4 eV. It means that hydrogen (at high concentrations) promotes the formation of vacancies and their complexes. However, the hydrogen availability makes silicon less sensitive to the pressure influence and thus is able to abolish completely the tendency of the additional formation of vacancies under pressure.