

硅中氢分子和空位型缺陷间的相互作用*

施天生 白国仁

(中国科学院上海冶金研究所, 上海)

1988年1月25日收到

利用 MNDO 方法和模型硅晶体计算了硅中氢分子和空位型缺陷间的相互作用能, 得到了晶体硅中氢分子和空位型缺陷倾向于相互结合, 含氢空位型缺陷可成为硅中氢和空位聚集的核心的结论。

关键词: 硅, 氢, 缺陷

I. 引言

理论预测, 氢可以以原子和分子两种状态存在于完整的硅晶格中^[1,2]。硅晶格存在氢分子的概念, 可以用来解释硅中氢的许多行为^[3,4]。因此, 尽管还没有直接的实验证据, 已逐渐为大家所接受。

原子氢在硅中十分活泼, 易于移动, 可和多种杂质和缺陷相互作用, 饱和硅的悬键, 形成 Si-H 键, 并给出相应的红外吸收峰。同时钝化杂质和缺陷所引入的深、浅能级显著改变材料和器件的性能, 受到普遍的关注^[4]。

对于分子氢和硅中缺陷间的作用, 则了解甚少。姬成周等^[5]利用 N^{15} 与氢的核反应, 测定了离子注入氢在硅中的分布随退火温度的变化。结果表明, 在 600°C 半小时退火后, 仍有大量氢聚集在缺陷区。此时 Si-H 红外峰已基本消失, 因此大部分氢应是红外不活性的氢分子。这就意味着, 不仅原子氢和硅中缺陷有相互作用, 分子氢和硅中缺陷也有相互作用, 倾向于聚集到缺陷区。此外, 人们还证实, 在含氢非晶硅中, 有氢分子存在于微空洞中^[6]。

本文利用量子化学计算方法 MNDO 和原子簇模型晶体, 从理论上研究硅中分子氢与空位型缺陷间的相互作用。

II. 方法

关于 MNDO 计算方法已在文献[1]中介绍过。所采用的模型晶体有以 T_d 隙位为中心的完整硅晶体 Si10, 以单空位为中心的 Si16, 以双空位为中心的 Si24, 以及以四面体型五空位为中心的 Si30。模型晶体表面的悬键用氢原子来饱和。所以, 实际上采用的原子簇集团为 Si10H16, Si16H36, Si24H42, 和 Si30H36。利用 MNDO 方法计算了

* 国家自然科学基金资助项目

这些模型晶体的总能量,以及加上一个氢分子后的模型晶体的总能量。由二者之差可求得氢分子在 T_d 隙位和各种空位型缺陷中的能量,从而了解晶体硅中固溶的氢分子和各种空位型缺陷集团间的相互作用。

III. 结 果

利用 MNDO 方法对各模型晶体总能量的计算结果,以及由此求得的各种不同状态氢分子的位能,和晶体硅中固溶的氢分子与空位型缺陷的结合能,综合列于表 1 和表 2。

表 1 不含 H_2 和含 H_2 的各模型晶体的总能量

模型晶体或分子	H_2 的位置和取向	总能量 (eV)
H_2	自由氢分子	-28.28
Si10H16	T_d 隙位<100>	-1168.60
Si10H16 + H_2		-1195.27
Si16H36	$V<100>$	-2015.90
Si16H36 + H_2		-2043.76
Si24H42	$V_2<111>$	-2858.04
Si24H42 + H_2		-2886.10
Si30H36	$V_3<100>$	-3343.29
Si30H36 + H_2		-3371.48

表 2 各种缺陷中 H_2 的位能及硅中固溶氢分子与空位型缺陷的结合能

缺陷类型	T_d 隙位	单空位 V	双空位 V_2	五空位 V_3	空洞 V_n
H_2 的位能 (eV)	-26.67	-27.86	-28.06	-28.19	-28.28
H_2 与缺陷的结合能(eV)	0	1.19	1.39	1.52	1.61

IV. 讨论和小结

上述计算结果得出硅中固溶氢分子与单空位、双空位、五空位和空洞的结合能分别为 1.19, 1.39, 1.52 和 1.61eV。空位型缺陷集团愈大,结合能愈高。这里我们忽略了模型晶体大小对结合能的影响,这个影响经计算估计不大于 0.05eV。这些数值虽然只及正常 Si-H 键能的一半,但还是相当大的,他们表明硅中固溶的氢分子倾向于和空位型缺陷结合。由于结合后能量降低,这类复合体至少是亚稳的。这和实验上观察到的氢在高温退火后富集到缺陷区,以及含氢非晶硅的微空洞中存在氢分子的事实是一致的。

由于氢分子和空位型缺陷结合在能量上有利。因此,硅中固溶的氢分子可以束缚辐照时产生的空位,双空位等缺陷,形成比较稳定的复合体。这必然影响辐照缺陷的产生及其随后的退火行为,在研究含氢硅单晶的辐照效应时应予充分注意。

隙位和空位型缺陷中的氢分子, 作为孤立的分子, 由于热运动可对周围表面产生压力。简单的计算表明这压力高达上千个大气压。氢气区熔硅单晶的材质比较松脆, 易碎裂, 可能与这种压力所引起的内应力有关。同时, 这个压力的存在将促进空位型缺陷的长大, 而缺陷长大后, 由于和氢分子的结合能增加, 又有利于氢分子向缺陷中聚集。因此, 退火过程中, 这类含有氢分子的空位型缺陷应成为氢泡长大的核心。不久前, 陈燕生等^[7]的实验发现, NTD 含氢硅单晶在退火处理后出现密度比起原始状态的硅单晶高得多的氢沉淀(可达 $10^5/\text{cm}^2$)。这个结果表明, 中子辐照时产生的空位型缺陷集团, 确是退火时氢沉淀的核心, 和我们理论研究的推论完全一致。

参 考 文 献

- [1] 施天生等, 中国科学, A 辑 No. 12, 1121 (1983).
- [2] A. Mainwood and A. M. Stoneham *J. Physics C: Solid State Phys.*, **17**, 2513 (1984).
- [3] T. S. Shi *et al.*, *Mater. Science Forum* **10-12**, 597 (1986).
- [4] C. J. Pearson, J. W. Corbett and T. S. Shi, *Applied Physics* **A43**, 153 (1987).
- [5] Z. C. Ji *et al.*, *Nucl. Instr. & Method in Phys. Res.*, **B12**, 486 (1985).
- [6] Y. J. Chabal and C. K. N. Patel, *Rev. of Modern Physics*, **59**, 835 (1987).
- [7] 陈燕生等, 第四届全国半导体集成电路及硅材料学术会议论文集, 1985, 呼和浩特, p. 21-22.

Interaction between Hydrogen Molecule and Vacancy-Type Defects in c-Si

Shi Tiansheng and Bai Guoren

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

The energy of interaction between hydrogen molecule and vacancy-type defects in crystalline silicon is calculated using MNDO method and a series of model silicon crystals. It is concluded that the hydrogen molecule and the vacancy-type defects in silicon tend to trap each other and that the hydrogenated vacancy-type defects serve as the nuclei of precipitation for both hydrogen and vacancy in silicon.

KEY WORDS: Silicon; Hydrogen; Defect