

晶体硅中氢钝化硼的机理*

施天生 钟钦

(中国科学院上海冶金研究所)

1988年8月23日收到

利用量子化学近似计算方法 MNDO 和红外光谱法研究了晶体硅中氢和硼的相互作用。结果表明, 原子氢束缚在离代位硼原子约 1.25 Å 的球面能谷中, 可绕硼转动, 形成一个动态的硼-氢复合体, 从而钝化硼。B-H 对的动态性质导致对应的 1875cm^{-1} 红外吸收峰的宽化, 这种状态可保持到 10K。

主题词: 钝化硼, 硼-氢复合体, 硅, 红外光谱

一、引言

氢在非晶和晶体硅中的钝化作用, 由于它的实用背景和理论价值一向很受重视^[1,2,3]。最近发现, 氢不但可以钝化晶体缺陷和过渡金属杂质引起的深能级, 还可以钝化浅能级。例如硅中硼等 III 族元素的浅受主能级^[4,5], 从而显著改变 MOS 电容, 影响集成电路等器件的使用^[6]。这个效应进一步激起了对硅中氢的钝化作用的关注和兴趣。

晶体硅中氢对硼的钝化作用曾被广泛地研究过。人们发现: 掺硼硅经过等离子氢化后, 电学性能明显改变^[7,8]; 自由载流子的浓度降低、迁移率升高, 电阻率升高、电容减小。光学性能也发生明显变化, 氢化后, 硼的束缚激子峰消失^[9], 自由载流子吸收降低并出现特征的 1875cm^{-1} 红外吸收峰^[7,8,10]以及 1880cm^{-1} Raman 峰^[11]。二次离子质谱的深度分布分析^[6]表明, 氢与硼的分布有对应关系。所有这些都说明氢与硼的作用使硼中性化。

但是, 关于硼-氢相互作用的机理, 以及硼-氢复合体的微观结构却没有一致的看法。Pankove 等^[4]首先提出氢处于硼和近邻硅原子的中间, 与硅形成 Si-H 键, 而硼则向相反方向弛豫与另外三个近邻硅原子结合成三配位的中性硼。随后 Deleo 等^[12]以 SWX α 和 MNDO 方法的计算结果支持了上述模型。而 Assali 和 Leite^[13]则建议另一个模型。他

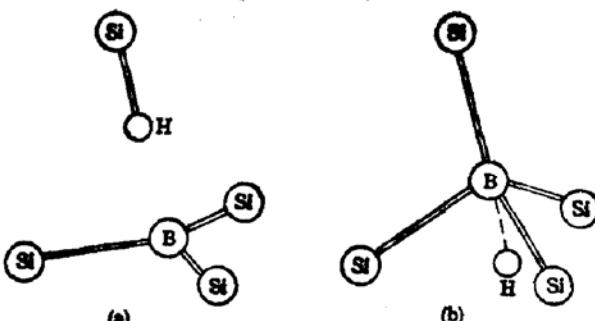


图 1 晶体硅中氢钝化硼的二个模型
(a) Pankove 等的模型 (b) Assali 等的模型

* 中国科学院自然科学基金资助项目。

们通过 (MS) $X\alpha$ 方法的计算结果表明氢处于硼和近邻四面体隙位的连线上离硼 1.8 Å 处, 此时氢的位能最低, 并可钝化硼的受主能级。引起了二个模型间的争论^[14,15] (见图 1)。还有人^[6,11]认为, 氢与锂相似, 通过补偿而使硼中性化。

这里, 我们利用量子化学近似计算和红外光谱进一步研究硅中氢和硼的相互作用, 以期了解晶体硅中氢钝化硼的物理本质。

二、MNDO 计算方法和模型晶体

本文所有计算都是采用 MNDO (改进的忽略双原子重叠)方法进行的。MNDO 是一种基于自治的分子轨道理论的半经验的近似计算方法, 利用原子轨道的线性组合构成

分子轨道 (LCAO-MO)。计算程序来自“量子化学程序交换” (QCPE), 我们没有对原有半经验参数作任何变动。关于 MNDO 方法的简单介绍可见文献 [16]。

我们选用由 17 个硅原子组成, 并由 36 个氢原子饱和表面悬键的模型晶体 Si₁₇H₃₆, Si-H 键长为 1.47 Å。在模型晶体中我们分别或同时放入一个代位硼和一个间隙氢。晶体中心放入一个代位硼后, 模型晶体成为 BSi₁₆H₃₆ (见图 2), 加入间隙氢后为 Si₁₇H₃₆H 或 BSi₁₆H₃₆H。改变氢的位置, 并计算出模型晶体的总能量和能级的变化。

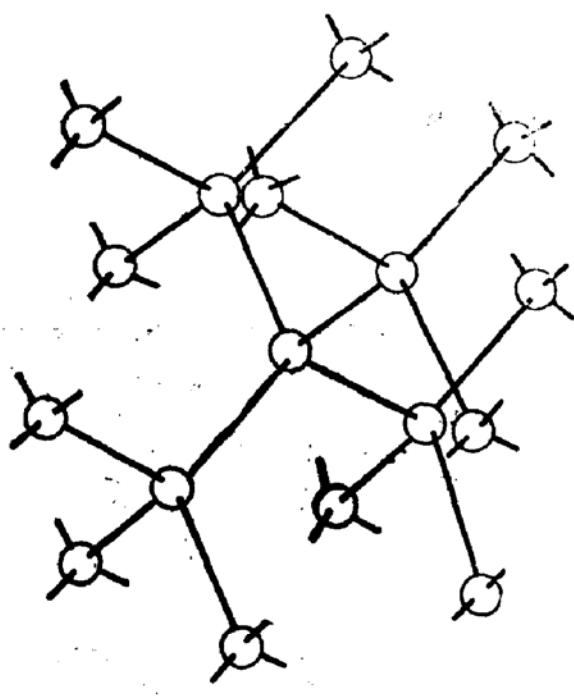


图 2 BSi₁₆H₃₆ 模型晶体中的硅原子, 表面悬挂键由 36 个氢原子饱和

硅单晶, 切成 2mm 和 5mm 厚的片, 双面抛光成镜面。然后在高温下气态掺硼, 掺硼条件为 1060°C × 20 分 + 960°C × 40 分, 扩散深度约为 2 μm。将掺硼后的样品用等离子体氢钝化, 衬底温度为 140°C, 氢压为 0.5 托, 钝化时间为 8 小时。

红外测量在 Nicolet 7199C 型傅里叶红外光谱仪上进行。测量温度从室温到 10K, 分辨率为 4 cm⁻¹—0.7 cm⁻¹。低温是利用 Air Product 的充氮循环冷却装置获得的。

三、实验方法

取电阻率大于 50 Ω·cm 的 n 型区熔

四、结 果

带氢的模型晶体的总能量是模型晶体本身能量和一个与之相作用的氢原子能量之和, 它是氢在模型晶体中位置的函数。下面我们称这个函数为氢在模型晶体中的位能。为表达方便起见取离硼无穷远处自由空间中氢的位能为零。

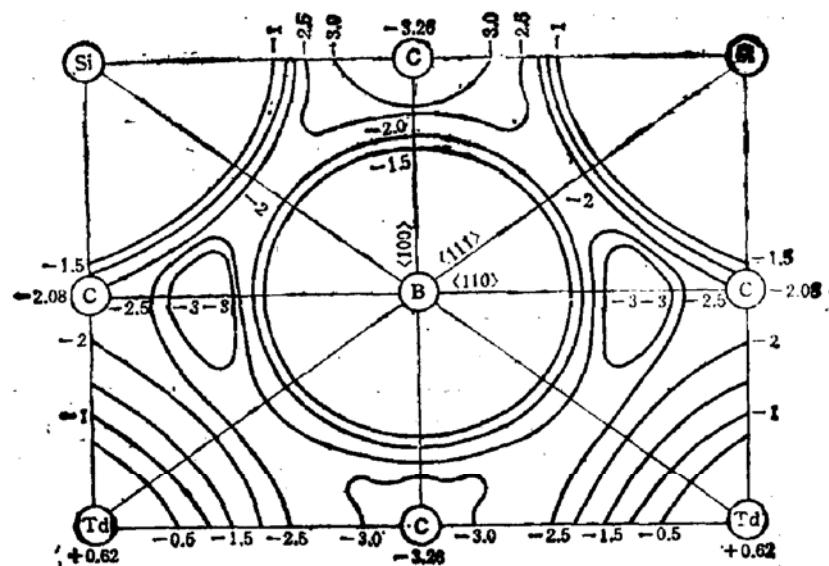


图3 BSi16H36 模型晶体中(110)面上间隙氢原子的位能图

$$d_{B-Si} = 2.35 \text{ \AA}, d_{B-C}^{(100)} = 1.35 \text{ \AA}, d_{B-C}^{(110)} = 1.92 \text{ \AA}$$

在中心硅被硼原子替代的刚性晶体 BSi16H36 中，(110) 面上氢原子位能的计算结果示于图 3。图中 T_d 是四面体隙位， C 是三个成链的相邻硅原子和它们最近邻的 T_d 隙位所构成的菱形的中心。由图 3 可以看出，在 $\langle 100 \rangle$ ， $\langle 110 \rangle$ 以及 $\langle 111 \rangle$ 成键和 $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ 反键方向氢原子的位能随位置变化的曲线上都有一个极小值，它离开硼原子的距离都在 1.25 \AA 左右。其中在 $\langle 111 \rangle$ 成键方向，氢原子位能极小值的位置离中心硼较近，为 1.10 \AA ，能量也较高。但当硼原子向反方向稍作弛豫后，这个数值会接近其他方向。

表 1 列出氢在 BSi16H36H 刚性晶体中 $\langle 100 \rangle$ ， $\langle 110 \rangle$ 及 $\langle 111 \rangle$ 成键和反键方向上位能极小值和相应的 B-H 间距。

表1 BSi16H36H 中氢原子的位能极小值和 B-H 间距

晶 向	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	[111]成键	[111]反键
B-H 间距 d_{B-H} (\AA)	1.25	1.25	1.10*	1.25
氢原子位能 (eV)	-3.35	-3.30	-2.35*	-2.91

* 硼原子向 $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ 稍作弛豫， $d_{B-H} = 1.20 \text{ \AA}$ ，氢原子的位能降为 2.85 eV

模型晶体中分别和同时放入代位硼和间隙氢时能级的变化示于图 4。

首先，我们看到在单独放入时，代位硼和间隙氢在硅的禁带中分别引入新的能级，代位硼引入一个非简并的受主能级，这点和(MS) $X\alpha$ 方法的结果不同^[13]，而间隙氢则引入一个施主能级。在同时放入硼和氢的情况下，氢的位置分别放在 $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向的位能极小值处，由于硼和氢的相互作用，禁带中的能级都移到了价带和导带中。

图 5 示出能级随 B-H 间距变化的情况。可以看出，当氢距离中心硼足够远时，硼和氢引入的能级会重新在禁带中出现。

经过等离子氢钝化处理的扩散掺硼硅单晶在不同温度下的红外光谱示于图 6。在室

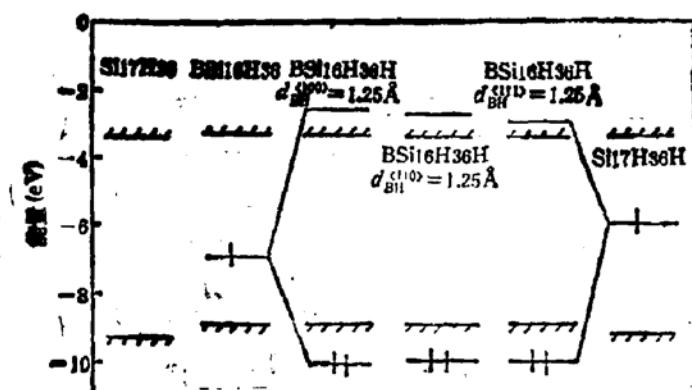


图 4 Si₁₇H₃₆ 模型晶体中分别或同时放入代位硼和间隙氢原子后能级的变化

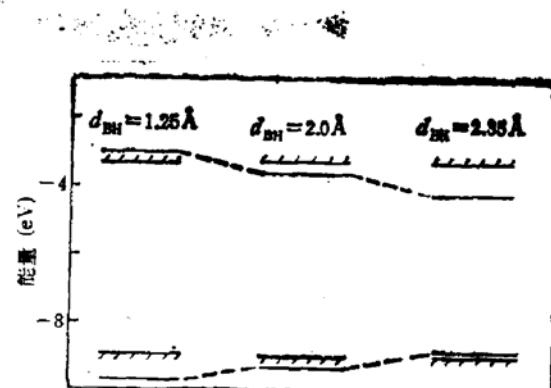


图 5 硅晶格中硼和氢引入的能级在<111>反键方向随 B-H 间距的变化

温下, 硼-氢复合体的特征的红外吸收峰出现在 1875cm^{-1} , 峰宽约 30cm^{-1} 。随着测量温度的降低, 峰移向高频方向, 峰宽变窄, 在 10K 时, 峰频为 1904cm^{-1} , 峰宽仍接近 10cm^{-1} 。但是, 即使在 0.7cm^{-1} 的分辨率下, 我们始终没有看到 B-H 复合体的特征峰的精细结构。这点有别于 Stavola 等^[17]在 Al-H 复合体特征峰上观察到的结果。

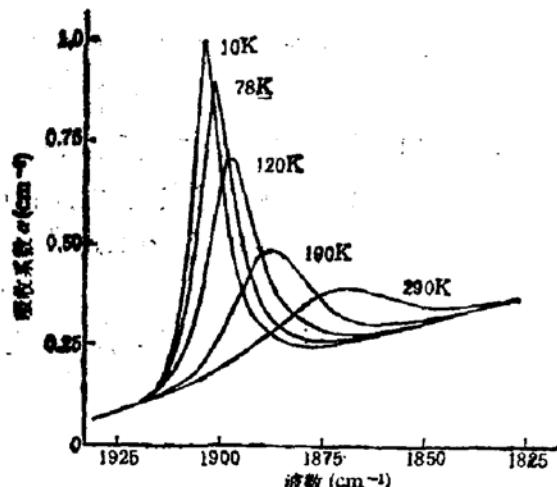


图 6 硼-氢复合体所引起的红外吸收峰随测量温度的变化
氢原子的位能有谷值。间隙氢原子将被俘获在这个球面附近的能谷中, 形成硼-氢复合体。

2. 在刚性的(未经弛豫的)硅晶体中, 各主要晶向上能谷处氢的位能为 $-2.25\text{--}-3.25\text{eV}$ 。相应的 B-H 间距为 $1.10\text{--}1.25\text{\AA}$, 差别比较大。但经过适当弛豫后, 偏离最大的<111>成键方向的 B-H 间距和位能谷值都接近其他方向。同时, 由于模型晶体较小以及 MNDO 方法本身的近似性, 实际存在的差别可能被夸大了, 正如图 4 中夸大的了的硅的禁带宽度和硼的受主能级所反映的那样。由于各晶向上能谷中氢的位能值的真实差别比较小, 再加上氢原子扩散时的隧道效应, 那么可以设想, 在离中心硼约 1.25\AA 的畸变了的球面能谷中, 氢不会固定在某个特定的位置, 而是绕硼转动, 形成一个动态的硼-氢复合体。

3. 图 4 表明, 在完整的硅晶体中, 单独的代位硼原子在价带上面引入一个未填满的受主能级, 而单独的间隙氢原子则在导带下面引入一个新的施主能级。当硼和氢同时存在, 氢原子处在球面能谷中的情况下, 由于他们间的相互作用, 硼和氢在禁带中引入的能级分别转入价带和导带, 电子填充到价带顶, 硼不再起受主作用, 即被钝化了。

五、讨 论

1. 由于硅晶格的高度对称性、图 3 中(110)面上氢原子位能的变化可以推广到三维空间的硅晶体中。由于硼和氢的相互作用, 在距硼原子约 1.25\AA 的球面上(不是严格的, 而是畸变了的球面)

图4的结果还表明，处在球面能谷中，氢不论在什么晶向都可以钝化硼，不需要如Pankove和Assali的模型所要求的那样，限制在某个特定的晶向上。因此氢的钝化作用实际上是动态的硼-氢复合体中氢的钝化作用。

图5表明，当硼-氢间的距离拉大时，硼与氢的相互作用在逐渐减小，氢的钝化作用也逐渐减弱。当这个距离足够远时，由于钝化作用的减弱，硼和氢的能级又重新进入禁带，并逐步接近硼和氢单独存在时引入的能级。

4. 当氢远离硼时，氢原子便从硼原子周围的位能谷的束缚中解放出来，成为正常的间隙氢原子。MNDO的计算结果^[16]曾表明，在完整的硅晶格中，氢倾向于结合成稳定的不易移动的氢分子。因此，在200℃左右，硼-氢复合体一旦分解，氢原子便会和它遇到的另一个氢原子结合成稳定的氢分子，不能再起钝化作用。这可说明，为什么硼-氢复合体的加热分解过程是不可逆的。

5. 由图6可以看出，当测量温度从室温降到10K时，硼-氢复合体所对应的红外吸收峰的频率位置由1875cm⁻¹升到1904cm⁻¹，而峰宽由30cm⁻¹降到9cm⁻¹。和晶体硅中其他含氢复合体所对应的红外峰相比，它的频率稍偏低而峰宽则要大一个数量级^[18]。我们认为这是由于硼-氢复合体中氢绕硼转动状态不断改变所引起的。根据〈100〉，〈110〉和〈111〉方向氢位能变化的曲线可以计算出氢的振动频率相应地为1744cm⁻¹，1797cm⁻¹和1812cm⁻¹。其振动频率位置和波动的幅度与实验中所看到的B-H峰的频率位置和峰宽相近。考虑到计算方法的近似性，他们之间的一致性是相当好的。这就支持了我们的看法。这和硅中间隙氧所对应的1106cm⁻¹红外吸收峰宽化的机理十分相似^[19]。但当温度下降到10K时，我们没有看到1875cm⁻¹峰的精细结构。这个事实意味着硼-氢动态复合体的结构可一直保持到10K。

Stavola等^[17]发现与铝-氢复合体对应的红外吸收峰在77K出现分裂，说明由于铝原子半径比硼大，氢绕铝转动时位垒较高，在低温下容易局域化。

六、小结

本文利用量子化学近似计算和红外光谱法研究了晶体硅中氢和硼相互作用的物理本质，结果表明：

1. 氢和硼一样，单独存在时在硅的禁带中引入新的能级。
2. 在氢和硼同时存在的情况下，氢原子在离硼约1.25 Å处的球面上位能有极小值。氢被束缚在这个球面上，自由转动，形成一个动态的硼-氢复合体。
3. 当氢处在这个球面上时，由于氢和硼的相互作用，它们在硅禁带中引入的能级转入价带和导带，从而钝化硼。

这个模型较为满意地说明了晶体硅中氢钝化硼的机理，统一了国外文献上二种不同模型间的争论。同时这个模型也能说明为什么硼-氢复合体所对应的红外吸收峰的峰宽高达30cm⁻¹，比晶体硅中其他含氢复合体所对应的红外峰要大一个数量级。

本工作是在吴自良教授的关心和鼓励下完成的，工作中得到白国仁、冯平义、祁明维、蔡培新等同志的热情帮助，并和G. D. Watkins教授、秦国刚教授、李名复教授等进行了

有益的讨论，谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky ed., *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon* Springer Berlin, 1984.
- [2] J. I. Pankove, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mater.*, **11**, 203(1985).
- [3] S. J. Pearton *et al.*, *Appl. Physics*, **A43**, 153(1987).
- [4] J. I. Pankove *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2224(1983).
- [5] J. I. Pankove *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 1100(1984).
- [6] C. T. Sah *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 204(1983).
- [7] J. I. Pankove *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 421(1985).
- [8] Du Yong-chang *et al.*, *Sol. Stat. Commun.*, **55**, 501(1985).
- [9] M. L. W. Thewalt *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 689(1985).
- [10] N. M. Johnston, *Phys. Rev.*, **B31**, 5525(1985).
- [11] M. Stutzman, *Phys. Rev.*, **B35**, 5921(1987).
- [12] G. G. Deleo and W. B. Fowler, *J. Electr. Mater.*, **14a**, 745(1985).
- [13] L. V. C. Assali and J. R. Leite, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 980(1986).
- [14] G. G. Deleo and W. B. Fowler, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 402(1986).
- [15] L. V. C. Assali and J. R. Leite, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 403(1986).
- [16] 施天生等, 中国科学, A辑, 1983, No. 12, 1121
- [17] M. Stavola *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1086(1987).
- [18] T. S. Shi *et al.*, *Phys. Stat. Sol.*, (b) **131**, 511(1985).
- [19] D. R. Bosomworth *et al.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A317**, 133(1970).

Mechanism of the Hydrogen Passivation of Boron in Crystalline Silicon

Shi Tiansheng and Zhong Qin

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

Abstract

The interaction between boron and hydrogen atoms in crystalline silicon has been studied using the approximated MNDO method and the IR absorption spectroscopy. The results show that the hydrogen atom trapped in the potential valley about 1.25 Å apart from the central substitutional boron atom, rotates around B atom, forms a dynamical B-H complex and passivates B. The dynamical character of the B-H complex gives rise to the broadening of the corresponding 1875cm^{-1} IR absorption peak. This situation may be extended to a temperature as low as 10K.

KEY WORDS: Passivation of boron, B-H complex, Silicon, IR spectroscopy