

Захват дырок на двухкоординированный атом кремния в SiO₂

© А.В. Шапошников, В.А. Гриценко, Г.М. Жидомиров*, М. Роджер**

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

* Институт катализа,
630090 Новосибирск, Россия

**DRECAM,SPEC, Orme des Merisiers CEA Saclay,
91191 Gif sur Yvette Cedex, France

(Поступила в Редакцию 1 августа 2001 г.)

Неэмпирическим методом функционала плотности изучена способность нейтрального диамагнитного двухкоординированного атома кремния с двумя спаренными электронами (силиленовый центр =Si:) в SiO₂ захватывать носители заряда. Установлено, что этот дефект является дырочной ловушкой в SiO₂. Захват дырки приводит к образованию парамагнитного двухкоординированного атома кремния с неспаренным электроном =Si•. Согласно этому предсказанию, силиленовый центр наряду с кремний-кремниевой связью может быть ответствен за накопление положительного заряда в МОП структурах при ионизирующем излучении.

Работа была поддержана грантом INTAS N 97-0347.

Понимание природы ловушек в аморфном SiO₂ является ключевым фактором при разработке надежных и радиационно устойчивых металл-окисел-полупроводник (МОП) приборов. Значительные экспериментальные и теоретические усилия были предприняты для изучения атомной структуры собственных дефектов в SiO₂ [1–3]. Четыре наиболее важных нейтральных собственных дефекта в SiO₂ известны к настоящему времени. Это ≡Si–Si≡ связь или кислородная вакансия [2–4], неомстиковый кислород ≡SiO• [1,4–6], супер-оксидный радикал ≡SiOO• [6] и двухкоординированный атом кремния с двумя спаренными электронами (силиленовый центр) =Si: [7,8].

Здесь символы (–) и (•) обозначают химическую связь и неспаренный электрон. В настоящее время детально изучены оптические (поглощение и люминесценция) и магнитные (ЭПР) свойства этих дефектов. В то же время способность локализовать (захватывать) электроны и дырки была изучена только для Si–Si связи. Было показано, что Si–Si связь может захватывать дырку по реакции ≡Si–Si≡ + h → ≡Si⁺•Si≡ с образованием положительно заряженного парамагнитного E' центра [3,9,10]. Настоящая работа посвящена изучению способности двухкоординированного атома кремния в SiO₂ захватывать электроны и дырки.

В SiO₂ экспериментально наблюдается полоса поглощения с энергией 5.0 eV (B₂-полоса) [7]. Возбуждение в этой полосе приводит к возбуждению люминесценции с энергией 2.7 eV (голубая полоса) и 4.4 eV (ультрафиолетовая полоса). Согласно [7,8], B₂-полоса поглощения в SiO₂ может быть приписана силиленовому центру. В то же время некоторые авторы приписывают B₂-полосу Si–Si связи [7,11].

Голубая полоса 2.7 eV наблюдалась в термическом слое SiO₂ на Si [12], в В⁺, Р⁺ и Аг⁺ ионно-имплантированном термическом слое SiO₂ [13,14], в химически осажденном SiO₂ [15] и в окисле, который был получен

имплантацией кислорода в Si [16]. Голубая полоса также наблюдалась в спектре люминесценции оксинитрида кремния SiO_xN_y [17]. Происхождение этой полосы во всех перечисленных случаях может быть связано с силиленовым центром.

Мы выполнили ab initio вычисления методом функционала плотности (DFT) в программе Amsterdam Density Functional (ADF) [18]. Все вычисления были проделаны в кластерном приближении. Для моделирования структуры SiO₂ были использованы фрагменты кристаллического α-кварца. Оборванные связи на границе кластеров насыщались водородом. Для моделирования объема SiO₂ использовался кластер Si₅O₁₆H₁₂. Для моделирования =Si: дефекта использовался кластер Si₃O₈H₆.

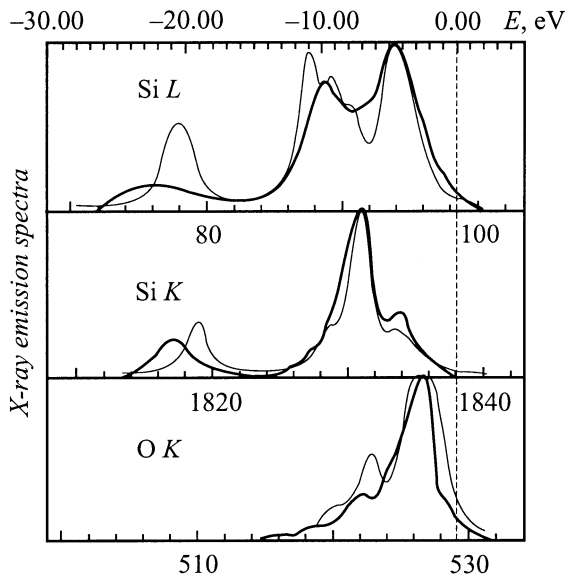
Молекулярные орбитали Кона–Шэма были построены с использованием Слэтеровских атомных орбиталей. Базисный набор включает дубль-зета базис с поляризационными 3d функциями для всех атомов кремния, что соответствует базисному набору III в терминологии ADF [18]. Положение всех Si и O атомов было оптимизировано с использованием градиент-корректированного DFT потенциала, включающего форму для обменного слагаемого [19] и форму для электронной корреляции [20]. Позиции атомов водорода были фиксированы. Выигрыш в энергии при захвате носителя заряда на дефект находился по следующим формулам:

$$\Delta E^e = (E_{\text{bulk}}^0 + E_{\text{def}}^-) - (E_{\text{bulk}}^- + E_{\text{def}}^0), \quad (1)$$

$$\Delta E^h = (E_{\text{bulk}}^0 + E_{\text{def}}^+) - (E_{\text{bulk}}^+ + E_{\text{def}}^0), \quad (2)$$

где E_{bulk}^0 , E_{bulk}^- , E_{bulk}^+ и E_{def}^0 , E_{def}^- , E_{def}^+ обозначает соответственно энергию нейтрального, положительно и отрицательно заряженного кластеров, моделирующих объем и дефект. В случае отрицательного значения ΔE^h (ΔE^e) захват дырки (электрона) энергетически выгоден.

Для проверки надежности используемой кластерной модели для моделирования электронной структуры



Экспериментальные (жирная линия) и теоретически рассчитанные (тонкая линия) рентгеновские эмиссионные Si K -, Si $L_{2,3}$ - и O K -спектры в SiO₂.

объема SiO₂ были рассчитаны теоретические рентгеновские эмиссионные Si K -, Si $L_{2,3}$ - и O K -спектры и сравнены с экспериментальными данными. Вычисленный дискретный спектр был уширен для получения непрерывного спектра с помощью лоренцевской кривой с шириной 0.5 eV.

Результаты вычислений показывают, что для получения лучшего согласия с экспериментом необходимо включение в базис Si $3d$ поляризационных функций. Вычисления также показывают, что хотя для Si K - и O K -эмиссионных спектров вкладом перекрестных переходов можно пренебречь, в случае Si $L_{2,3}$ -спектра их необходимо учитывать. Рисунок показывает результаты расчетов в сравнении с экспериментальными данными для Si K -, Si $L_{2,3}$ - и O K -спектров для термически выращенного SiO₂ на кремнии [21]. В целом наблюдается хорошее согласие между теоретически рассчитанными и экспериментальными спектрами.

Для выяснения того может ли силиленовый центр в SiO₂ захватывать электрон и/или дырку, была вычислена энергия связи для отрицательно и положительно заряженных кластеров. Результаты показывают, что захват электрона на =Si: дефект энергетически невыгоден. Выигрыш в энергии для захвата дырки составляет -3.2 eV. Вычисления предсказывают, что силиленовый центр может захватывать дырку в SiO₂ по реакции =Si: + h → =Si•. Согласно нашему предсказанию, захват дырки нейтральным диамагнитным силиленовым центром приводит к возникновению положительно заряженного парамагнитного двухкоординированного атома кремния с неспаренным электроном =Si•.

Наша модель не учитывает дальнедействующую кулоновскую поляризацию, наводимую в решетке поло-

жительно заряженным дефектом. Поправка к выигрышу в энергии ΔE^h , связанная с поляризацией решетки, может быть оценена на основе классической модели Борна следующим образом. Предполагая, что заряд захваченного носителя распределен в пределах сферы радиуса R , полную энергию электронной поляризации решетки можно оценить как

$$E_p = -[q^2/(8\pi R)][\epsilon_0^{-1} - \epsilon_\infty^{-1}], \quad (3)$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ — соответственно диэлектрическая проницаемость вакуума и среды. Из (1), (2) соответствующая поправка ΔE^h есть

$$E_p = -(q^2/8\pi)[R_{\text{def}}^{-1} - R_{\text{bulk}}^{-1}][\epsilon_0^{-1} - \epsilon_\infty^{-1}], \quad (4)$$

$2R_{\text{def}} \sim 5.5$ и $2R_{\text{bulk}} \sim 8 \text{ \AA}$ соответствуют размерам дефектного и объемного кластеров, которые мы использовали для вычислений. Принимая для SiO₂ $\epsilon_\infty \sim 2.25\epsilon_0$, получаем для ΔE_p значение -0.45 eV. Эта оценка показывает, что поправка к выигрышу в энергии, обусловленная поляризацией решетки, относительно мала по сравнению с выигрышем в энергии за счет локальной электронной и атомной релаксации.

Обычно считается, что накопление положительного заряда в МОП приборах связано с захватом дырок на нейтральную Si-Si связь с образованием положительно заряженного E' центра [3,9,10]. В то же время эксперименты показывают непрерывное распределение дырочных ловушек в SiO₂ в интервале энергий 1.1–2.2 eV с двумя хорошо различимыми пиками при $E_1 \sim 1.2$ eV и $E_2 \sim 1.9$ [22]. Эта двухпиковая структура может наблюдаться из-за присутствия двух типов ловушек. Принимая во внимание погрешность в наших теоретических вычислениях, мы предполагаем, что наши расчетные значения ~ 1 и ~ 3.2 eV, полученные соответственно для энергий захвата Si-Si связи и силиленового центра, могут качественно соответствовать этим двум экспериментальным пикам. Для проверки этой гипотезы необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Предполагаем, что силиленовый центр в SiO₂ может наряду с Si-Si связью быть ответственным за накопление положительного заряда в МОП структурах при ионизирующем облучении и инжекции горячих дырок. Согласно полученным данным, захват дырки на силиленовый центр приводит к образованию парамагнитного =Si• центра. Этот эффект может быть обнаружен в экспериментах по электронному парамагнитному резонансу.

Список литературы

- [1] T.E. Tsai, D.L. Griscom. Phys. Rev. Lett. **67**, 8, 2517 (1991).
- [2] V.A. Gritsenko, J.B. Xu, R.W.M. Kwok, Y.H. Ng, I.H. Wilson. Phys. Rev. Lett. **81**, 5, 1054 (1998).
- [3] G. Pacchioni, G. Ierano. Phys. Rev. Lett. **79**, 4, 753 (1997).
- [4] G. Pacchioni, G. Ierano. Phys. Rev. **B57**, 2, 818 (1998).
- [5] L.N. Skuja. J. Non-Cryst. Solid. **179**, 3, 51 (1994).

- [6] E.J. Friebele, D.L. Griscom, M. Stapelbroek, R.A. Weeks. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 20, 1346 (1979).
- [7] L.N. Skuja. *J. Non-Cryst. Solid.* **239**, 6, 16 (1998).
- [8] G. Pacchioni, R. Ferrario. *Phys. Rev.* **B58**, 10, 6090 (1998).
- [9] J.K. Rudra, W.B. Fowler. *Phys. Rev.* **B35**, 15, 8223 (1987).
- [10] T.E. Tsai, D.L. Griscom, E.J. Friebele. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 4, 444 (1988).
- [11] R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 12, 1388 (1989).
- [12] W.C. Choi, M.S. Lee, E.K. Kim, C.K. Kim, S.K. Min, C.Y. Park, J.Y. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 22, 3402 (1996).
- [13] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, M. Takiyama, A. Ieki, Y. Ohki. *J. Appl. Phys.* **78**, 2, 842 (1995).
- [14] B. Carrido, J. Samitier, S. Bota, J.A. Moreno, J. Montserrat, J.R. Morante. *J. Appl. Phys.* **81**, 1, 126 (1997).
- [15] T. Kanashima, R. Nagayoshi, M. Okuyama, Y. Hamakawa. *J. Appl. Phys.* **74**, 9, 5742 (1993).
- [16] M. Martini, F. Meinardi, E. Rosetta, A. Vedda, J.L. Leray, P. Paillet, J.L. Autran, R.A.B. Devine. *IEEE Transactions on Nuclear Science* **45**, 7, 1396 (1998).
- [17] V.A. Gritsenko, Yu.G. Shavalgin, P.A. Pundur, H. Wong, W.M. Kwok. *Phil. Mag.* **B80**, 10, 1857 (2000).
- [18] C. Fonseca Guerra, J.G. Snijders, G. Te Velde, E.J. Baerends. *Theor. Chem. Acc.* **99**, 2, 391 (1998).
- [19] A.D. Becke. *Phys. Rev.* **A38**, 6, 3098 (1988).
- [20] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev.* **B37**, 2, 785 (1988).
- [21] В.А. Гриценко, Р.М. Иванов, Ю.Н. Мороков. *ЖЭТФ* **108**, 12, 2216 (1995).
- [22] S.L. Miller, D.M. Fleetwood, P.J. Mc Whorter. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 5, 820 (1992).