

Компьютерное излучение механизмов сегрегации фосфора на границе $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

© В.Г. Заводинский[¶]

Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690041 Владивосток, Россия

(Получена 16 сентября 1999 г. Принята к печати 23 сентября 1999 г.)

Показано, что фосфор сегрегирует как вблизи идеальной границы $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, так и вблизи границы с дефектами. В зависимости от конкретного механизма сегрегации (замещенные одиночные атомы кремния вблизи границы, притяжение к вакансиям и межузельным атомам кремния, накапливающимся вблизи границы и т.д.) энергия сегрегации может варьироваться от 0.5 до 1.0 эВ. При высоких концентрациях (сравнимых с концентрацией атомов кремния) энергия сегрегации уменьшается до 0.15–0.7 эВ. Энергия сегрегации на идеальной границе меньше, чем на границе с дефектами.

1. Введение

Граница SiO_2/Si играет важную роль в работе многих полупроводниковых приборов (в первую очередь полевых транзисторов), а фосфор является одним из основных легирующих элементов, используемых в кремниевой технологии. Известно, что атомы фосфора имеют тенденцию накапливаться вблизи этой границы до очень высоких концентраций (порядка 1/3 монослоя) [1,2], что изменяет приборные характеристики, поскольку фосфор при этом перестает быть электрически активным. Этот эффект должен особенно сказываться в случае использования сверхтонких оксидных слоев и может служить серьезным препятствием для дальнейшего развития технологии.

Экспериментальные данные, основанные на исследованиях по методу оже-спектроскопии [3], свидетельствуют, что фосфор на границе SiO_2/Si не образует связей P–O, однако остальные детали процесса сегрегации не изучены. В частности, не известны конкретные атомные конфигурации, в которых может находиться фосфор, не известны их энергетические характеристики. Положение осложняется тем, что оксид кремния, применяемый в кремниевой технологии, не является кристаллом, поэтому граница SiO_2/Si характеризуется большим разнообразием своей морфологии и наличием различных структурных дефектов.

Цель данной работы заключается в исследовании энергетики фосфора в различных атомных конфигурациях, которые могут возникать на границе $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. Ориентация кремния (100) выбрана как наиболее часто используемая в технологии полевых приборов.

2. Метод исследования и атомные модели

Для расчета равновесных атомных конфигураций и вычисления их энергии нами использован кластерный вариант полуэмпирического метода AM1 [4,5], являюще-

гося развитием квантово-механического метода MINDO. Ранее он успешно применялся для изучения энергетики фосфора и бора вблизи поверхности кремния [6,7], а также для исследования особенностей формирования оксида кремния, в том числе и на поверхности $\text{Si}(100)$ [8,9].

В данной работе рассматривались модели границы $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ как идеальной гетерограницы, так и реальной — содержащей дефекты. Под идеальной понималась такая граница, на которой все кремниевые и кислородные связи замкнуты таким образом, что каждый атом кремния связан с четырьмя соседями (которыми могут быть атомы кремния или кислорода), а каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. На реальной границе часть межатомных связей может быть незамкнутой. Рассматривалась также возможность существования различных дефектов (вакансий, межузельных кремниевых атомов, одиночных атомов кислорода) в кристалле кремния вблизи границы.

Идеальная граница $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ моделировалась следующим образом.

1. Строился кластер кремния, имеющий свободную границу (100). Оборванные связи на остальных границах терминировались атомами водорода. На каждую поверхностную кремниевую связь помещался атом кислорода, терминированный атомом водорода (группа OH). Геометрия полученной системы оптимизировалась. Атомы водорода, терминирующие границы кремниевого кластера, удерживались в неподвижном положении, атомы водорода, входящие в группы OH, могли смещаться.

2. Атомы водорода, входящие в группы OH, заменялись группами SiH_3 . Геометрия системы вновь оптимизировалась с крайними условиями, аналогичными п. 1.

3. Отдельные атомы водорода в оксидной части системы заменялись атомами кислорода для обеспечения связей Si–O–Si и геометрия опять оптимизировалась.

Смоделированная таким образом граница $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ не содержит оборванных кремниевых и кислородных связей и, благодаря оптимизации на каждом этапе, напряжения в ней сведены практически к минимуму. Ее атомная схема изображена на рис. 1. Разумеется, использованный нами способ построения идеальной границы $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

[¶] Факс: 7(4232) 310452,

E-mail: zavodins@iapu2.marine.su

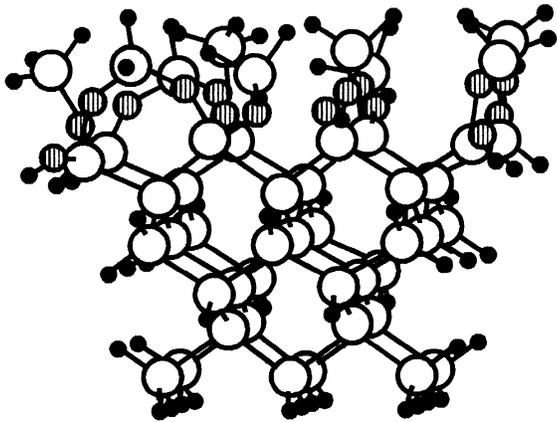


Рис. 1. Атомная схема идеальной границы $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. Белые кружки — атомы кремния, заштрихованные кружки — атомы кислорода, черные кружки — атомы водорода.

не является единственно возможным, но, как нам кажется, главные моменты — насыщенность всех связей и минимизация напряжений — должны присутствовать в любой модели.

При изучении поведения фосфора вблизи реальной границы с дефектами мы использовали в качестве базовой идеальную границу, моделируя в ней те или иные дефекты. Детали таких границ с дефектами обсуждаются далее по ходу изложения результатов расчетов.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

3.1. Общие результаты

Прежде всего мы должны были выяснить, способен ли используемый нами подход описать эффект ухода фосфора из оксида (при окислении кремния) и объяснить отсутствие связей $\text{P}-\text{O}$ на границе. Для этого мы вычислили энергии нашей кластерной системы в двух случаях: в одном случае атом фосфора замещал один из атомов кремния, удаленных от границ (конкретно он находился в четвертом от границы слое); во втором случае P замещал один из атомов кремния в оксидной части системы. Оказалось, что энергия одной связи $\text{P}-\text{O}$ на 0.7 эВ меньше, чем энергия одной связи $\text{P}-2\text{Si}$.

Поскольку фосфор — пятивалентный элемент, можно было бы ожидать, что, находясь в четырехкоординированной кремниевой решетке в позиции замещения, он охотно свяжется с пятым атомом (например, с межузельным атомом кислорода). Мы проверили такую конфигурацию и обнаружили, что она не устойчива: атом кислорода самопроизвольно отходит от атома фосфора, разрывает одну из ближайших кремниевых связей, внедряется в нее и формирует "мостик" $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, т. е. фосфор действительно избегает прямых контактов с кислородом.

3.2. Идеальная граница

Непосредственно на границе (в контакте с атомами кислорода) фосфору находиться невыгодно, поэтому мы помещали атомы фосфора во второй от границы слой и сравнивали с тем случаем, когда фосфор находился в четвертом слое. При этом был обнаружен выигрыш в энергии 0.5 эВ на один атом фосфора. В третьем слое выигрыш энергии составил 0.1 эВ , т. е. энергетическая выгода сегрегации налицо по крайней мере для одиночных атомов.

Поскольку экспериментальные данные свидетельствуют, что концентрация фосфора на границе может быть сравнима с концентрацией кремниевых атомов, необходимо было изучить, выгодно ли атомам фосфора сегрегировать поблизости друг от друга. Предварительно мы изучили энергетику спаривания атомов фосфора вдали от границы. Оказалось, что прямые связи $\text{P}-\text{P}$ (соседи 1-го порядка) в кремнии невыгодны: потеря энергии составляет 0.2 эВ на атом фосфора. Невыгодным оказывается и расположение атомов фосфора как соседей 2-го порядка. Проигрыш энергии при этом — 0.5 эВ на атом фосфора.

Помещение двух атомов фосфора в позиции соседей 1-го порядка под границей (один атом во втором слое, другой в третьем) дает выигрыш в энергии 0.35 эВ по сравнению с их отдельным нахождением вдали от границы. Однако по сравнению с их отдельным нахождением во втором слое получается проигрыш 0.15 эВ на атом, т. е. атомам фосфора выгоднее находиться порознь во втором слое, чем спариваться, потому что один из атомов пары должен при этом находиться в третьем слое, где его энергия выше.

Примерно также выглядит энергетика двух атомов фосфора, являющихся соседями 2-го порядка: их спаривание во втором слое невыгодно (на 0.3 эВ/ат) по сравнению с отдельным нахождением их в этом же слое, но выгодно (на 15 эВ/ат) по сравнению с отдельным нахождением в объеме кремния.

Таким образом, фосфор может накапливаться вблизи идеальной границы $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$: вначале в виде одиночных, удаленных друг от друга атомов, а затем и в виде пар.

3.3. Реальная граница

На реальной границе $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ могут существовать различные структурные дефекты как точечные, так и протяженные. Нами рассмотрены лишь некоторые из них. Со стороны оксида это в первую очередь ненасыщенные кремниевые или кислородные связи, а со стороны кремния — вакансии, межузельные атомы кремния и различным образом расположенные атомы кислорода, проникшие со стороны оксида. Кроме того, на границе $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ могут существовать димеры $\text{Si}-\text{Si}$, подобные димерам на поверхности $\text{Si}(100)$ с реконструкцией (2×1) .

Расчеты показывают, что на реальной границе, как и на идеальной, фосфор может находиться во втором слое примерно с такой же энергией сегрегации (0.5–0.6 эВ). Однако он может находиться и в первом кремниевом слое, если он при этом не контактирует непосредственно с кислородом, т. е. замещает один из атомов димера Si–Si, а именно тот атом, который имеет ненасыщенную связь. Фрагмент границы с таким расположением фосфора изображен на рис. 2. Выигрыш энергии здесь составляет 0.7–0.9 эВ в зависимости от расположения димера на границе. Интересно, что изучение сегрегации фосфора на поверхности Si(100)–(2×1) [7] также указывает, что поверхностные димеры (атомы которых тоже имеют ненасыщенные связи) являются подходящими местами накопления фосфора с энергией сегрегации около 1 эВ.

Конфигурация, сходная с замещением кремния в поверхностном димере, реализуется также при замещении фосфором атомов кремния, граничащих с вакансией. При этом получается выигрыш в энергии тоже около 1 эВ на атом. Однако вблизи границы с оксидом кислород проникает в кремний и стремится насытить оборванные связи кремния в вакансиях, образуя специфические дефекты (так называемые А-центры), содержащие кроме вакансии еще и атом кислорода, который образует мостик между двумя атомами кремния, граничащими с вакансией. Если остальные два атома кремния А-центра замещаются атомами фосфора, то выигрыш энергии получается 0.6 эВ на атом фосфора.

Разумеется, вакансии могут играть значительную роль в процессе сегрегации примеси только в том случае, если их количество сравнимо с количеством примесных атомов. Обычно количество вакансий в объеме кремния невелико, однако если они аккумулируются на границе, то их вклад в сегрегацию фосфора будет ощутимым. Расчет показывает, что дело обстоит именно так: энергия образования вакансии вблизи границы SiO₂/Si(100) (во втором атомном слое) на 1.2 эВ меньше соответствующей величины в объемном кремнии, т. е. вакансии

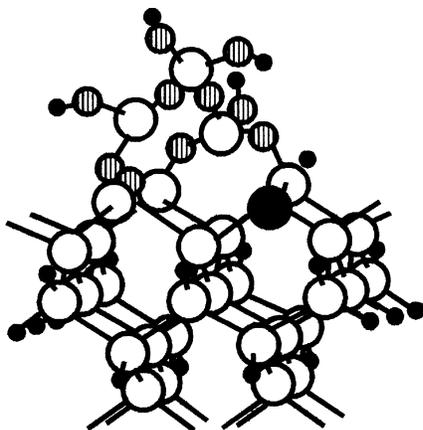


Рис. 2. Атом фосфора (большой черный кружок) замещает атом кремния в димере на границе SiO₂/Si(100).

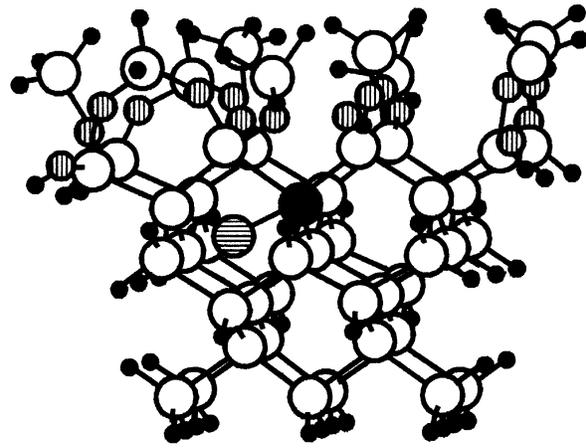


Рис. 3. Комплекс 1P + Si(*i*) вблизи границы SiO₂/Si(100). Фосфор — большой черный кружок, межузельный кремний — большой заштрихованный кружок.

действительно должны накапливаться вблизи границы и способствовать накоплению фосфора.

Примерно также ведут себя межузельные атомы кремния. Они возникают в процессе окисления кремния (и в процессе ионного легирования) и могут влиять на сегрегацию фосфора. Расчеты показывают, что энергия межузельного атома кремния непосредственно под границей (рис. 3) на 0.75 эВ ниже, чем в объеме кремния, и на 0.3 эВ ниже, чем в SiO₂.

Находясь рядом с пятивалентным атомом фосфора, межузельный атом кремния (Si(*i*)) вступает с ним в связь и энергия системы понижается. Расчеты показывают, что энергетический выигрыш от образования одной пары P–Si(*i*) в объемном кремнии составляет около 1 эВ. Если эта пара приближается к границе с оксидом, то полная энергия системы понижается. Максимум дополнительного выигрыша в энергии (1.25 эВ) достигается, когда Si(*i*) находится под первым слоем, а фосфор замещает кремний во втором слое. Таким образом, полный выигрыш энергии от образования пары P–Si(*i*) и перемещения ее к границе с оксидом равен 2.25 эВ. Из этой величины мы должны вычесть сумму энергий сегрегаций P и Si(*i*) вблизи идеальной группы (0.5 эВ + 0.75 эВ = 1.25 эВ). Остаток (1.0 эВ) равен выигрышу энергии от сегрегации комплекса P–Si(*i*) по сравнению с отдельной сегрегацией P и Si(*i*), т. е. при наличии межузельных атомов Si(*i*) атомы P должны притягиваться к ним и совместно с ними накапливаться вблизи границы с оксидом.

Аналогичное исследование, проведенное для комплекса 2P–Si(*i*), показано, что он устойчив в объеме кремния, выигрыш энергии составляет 0.7 эВ на атом фосфора, что на 0.3 эВ меньше, чем для пары P–Si(*i*), причиной чему служит отталкивание P–P, о котором говорилось выше. На границе с оксидом объединение двух атомов фосфора и межузельного атома кремния в комплекс 2P–Si(*i*) дает выигрыш 0.5 эВ.

Величина энергии сегрегации фосфора (эВ/атом) на границе SiO₂/Si(100) в различных атомных конфигурациях

Идеальная граница	Реальная граница					
	1P в первом слое (в димере)	1P во втором слое	Комплексы			
			1P-вакансия	2P-A-центр	1P-Si(i)	2P-Si(i)
0.5	0.7–0.9	0.5	1.0	0.6	1.0	0.5

Примечание. 1P или 2P — один или два атома фосфора соответственно.

Вышеизложенные результаты относятся к так называемой тетраэдрической (T) конфигурации межузельного атома кремния. К сожалению, технические особенности используемой нами версии метода AM1 не позволили нам исследовать другие конфигурации — гексагональную (H) и гантельную (dumbbell) (X). Однако можно ожидать, что основной механизм понижения энергии (за счет связывания межузельного атома кремния с пятым валентным электроном фосфора) будет работать и там.

4. Заключение

Наши расчеты свидетельствуют, что фосфор накапливается как вблизи идеальной, так и вблизи границы SiO₂/Si(100), содержащей дефекты. При этом могут одновременно действовать различные механизмы сегрегации. Величины энергии сегрегации, характерные для разных механизмов, приведены в таблице.

Все механизмы работают примерно по одному и тому же сценарию: вначале атомы фосфора подходят к границе с оксидом поодиночке, а затем идет их дальнейшее накопление (с меньшей энергией сегрегации) до концентраций, при которых атомы фосфора могут являться соседями 2-го (и даже 1-го) порядка. Вблизи идеальной границы энергия сегрегации меньше, а наличие дефектов (в особенности вакансий и межузельных атомов) способствует ее увеличению.

Что касается электронной активности, то, как показывают расчеты, проведенные из первых принципов (методом функционала электронной плотности [10]), во всех рассмотренных нами конфигурациях сегрегированный фосфор неактивен. В зависимости от конкретного механизма сегрегации он либо совсем не дает донорных состояний, либо они находятся очень далеко (несколько десятых долей эВ) от уровня Ферми.

Автор выражает благодарность д-ру Я. Домбровскому (J. Dąbrowski) за плодотворное обсуждение результатов, а также проф. Е.Ф. Шека и д-ру В.Д. Хаврюченко за предоставление в пользование пакета программ с реализацией метода AM1.

Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российской научной программы "Физика твердотельных наноструктур".

Список литературы

- [1] L.P. Hunter. In: *Handbook of Semiconductor Electronics*, ed. by L.P. Hunter (McGraw-Hill Book Company, 1976).
- [2] P.B. Griffin, S.W. Crowder, J.M. Knight. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 482 (1995).
- [3] J. Dąbrowski, H.-J. Müssig. *Abstracts of the Spring Meeting of the Germ. Phys. Soc.*, Münster, 1999.
- [4] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart. *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985); N.C. Baird, M.J.S. Dewar. *J. Chem. Soc.*, **50**, 1262 (1969); R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo. *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
- [5] V.A. Zayetz. CLUSTER-Z1: *Quantum Chemical Software* [Inst. Surf. Chem. Nat. Acad. Sci. (Ukraine, Kiev, 1990)]; V.D. Khavryutchenko, A.V. Khavryutchenko, Jr., DYQUAMOD: *Dynamical Quantum Modeling Software for Personal Computers* [Joint Inst. Nucl. Res., Dubna, and Inst. Surf. Chem. Nat. Acad. Sci. (Ukraine, Kiev, 1993)].
- [6] V.G. Zavodinsky, I.A. Kuyanov, E.N. Chukurov. *Eur. Phys. J. B*, **6**, 273 (1998).
- [7] V.G. Zavodinsky, I.A. Kuyanov. *Appl. Surf. Sci.*, **141**, 193 (1999).
- [8] V.G. Zavodinsky, I.A. Kuyanov, O.M. Zavodinskaya. *J. Non-Cryst. Sol.*, **243**, 123 (1999).
- [9] V.G. Zavodinsky. *Phys. Low-Dim. Struct.*, **3/4**, 43 (1999).
- [10] R. Bairle, M.J. Caldas, J. Dąbrowski, H.-J. Müssig, V. Zavodinsky. *Abstracts of ICDS Symposium*, Berkeley, 1999.

Редактор Т.А. Полянская

Computer study of the phosphorus segregation mechanisms at a SiO₂/Si(100) interface

V.G. Zavodinsky

Institute for Automation and Monitoring Processes,
The Far East Branch of Russian Academy of Sciences,
690041 Vladivostok, Russia

Abstract It is shown that phosphorus impurities segregate both at perfect and imperfect [SiO₂/Si(100)] interfaces. Being a function of concrete mechanisms of segregation (substitution of Si atoms near the interface, attraction to vacancies and Si interstitials at the interface and so on) the segregation energy can vary between 0.5 and 1.0 eV. At high impurity densities (compared with the Si concentration) the segregation energy decreases to 0.15–0.7 eV. The segregation energy at a perfect interface is less than at an imperfect one.