

Взаимодействие с носителями заряда и спектр оптического поглощения ассоциата элементарных дефектов в SiO₂: вакансия кислорода / силиленовый центр

© А.Е. Патраков, В.А. Гриценко, Г.М. Жидомиров*

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

* Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: m_patrakov@mail.ru

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2003 г.)

Методами квантовой химии исследована способность ряда собственных дефектов в SiO₂ захватывать электроны и дырки. Установлено, что двухкоординированный атом кремния с двумя неспаренными электронами — силиленовый центр (=Si·) и кремний—кремниевая связь—кислородная вакансия (≡Si—Si≡) являются электрон-дырочными ловушками в SiO₂. Исследованы свойства дефекта, представляющего собой ассоциат двух указанных выше центров, и установлено, что этот дефект может захватывать электроны и дырки, т.е. является амфотерным дефектом в SiO₂. Спектр оптического поглощения дефекта практически совпадает со спектром оптического поглощения оксирадикала (≡Si—O·) в диоксиде кремния.

Работа поддержана грантом № 116 СО РАН.

Аморфные SiO₂ и Si₃N₄ являются неотъемлемыми компонентами всех современных электронных полупроводниковых устройств. В этой связи становится понятной важность работ, посвященных исследованию изменения физических характеристик диэлектриков под воздействием факторов внешней среды. Неизбежным следствием воздействия сильных (до 10⁸ V/m) электрических полей, ионизирующего излучения и высоких температур является изменение структуры диэлектриков, возникновение дефектных центров — электронных либо дырочных ловушек. Наличие зарядов в диэлектрике и на границе раздела Si—SiO₂ приводит к сдвигу порогового напряжения МДП-транзисторов, возникновению паразитных утечек в *p*—*n*-переходах, уменьшению коэффициента усиления биполярных транзисторов. При типичном напряжении питания кремниевых приборов *U* = 3 V напряженность поля в диэлектрике составляет ~ 10⁸ V/m, среднее поле в канале 1–5 · 10⁶ V/m. В таких сильных полях могут осуществляться инжекция электронов и дырок из контактов, генерация поверхностных состояний, захват инжектированных носителей на глубокие центры в диэлектрике.

Большое количество теоретических и экспериментальных работ посвящено диагностике и исследованию дефектов в SiO₂. В настоящей работе речь пойдет о двух собственных дефектах в SiO₂ — силиленовом центре =Si· и кислородной вакансии ≡Si—Si≡. Здесь и далее символом (·) обозначена химическая связь, (:) — неподеленная пара, (·) — неспаренный электрон. Для удобства в дальнейшем силиленовый центр будет обозначаться *S*, вакансия кислорода — *V*, ассоциат этих дефектов — *V**S*. Ранее было показано, что Si—Si связь может захватывать дырку [1–3]. Аналогичный вывод был сделан относительно *S*-центра [4,5]. Цель настоящей

работы — во-первых, уточнить данные, полученные в наших предыдущих работах по исследованию *V* и *S* центров и, во-вторых, выяснить, каким образом изменяются параметры этих дефектов при их непосредственном контакте, т.е. изучить электронную структуру и оптические свойства *V**S* центра. Такой центр представляет собой вакансию кислорода, один из атомов Si которой координирован вторым атомом кремния вакансии и одним атомом кислорода. Структурная формула этого дефекта имеет вид —Si·—Si≡.

При расчетах использовался неэмпирический метод функционала плотности, реализованный в программном пакете Gaussian98. Все вычисления были выполнены в кластерном приближении, при этом использовались два типа кластерных моделей для исследования зависимости свойств дефектов от расположения их в объеме диэлектрика или вблизи поверхности. Для моделирования объема SiO₂ и объемных дефектов были использованы фрагменты кристаллического α-кварца. Оборванные связи на границах кластеров насыщались атомами водорода, положения которых в процессе оптимизации геометрии — поиске минимума на гиперповерхности полной электронной энергии системы — сохранялись фиксированными. Для моделирования объемной кислородной вакансии использовались кластеры Si₂O₆H₆ [Si₂O₇H₆] (рис. 1, *a*) (здесь и далее в квадратных скобках указаны соответствующие модели регулярной структуры) и силиленового центра — Si(OH)₂ [Si(OH)₄] и Si₃O₈H₆ [Si₅O₁₆H₁₂] (рис. 2, *a, b*). Поверхностные дефекты моделировались при помощи кластеров Si₄O₃H₈ [Si₄O₄H₈] и Si₈O₁₃H₈ [Si₈O₁₄H₈] — кислородная вакансия (рис. 1, *b, c*) и Si₄O₄H₆ [Si₄O₄H₈] — силиленовый центр (рис. 2, *b*), состоящих из одного или нескольких замкнутых колец, что позволяет распола-

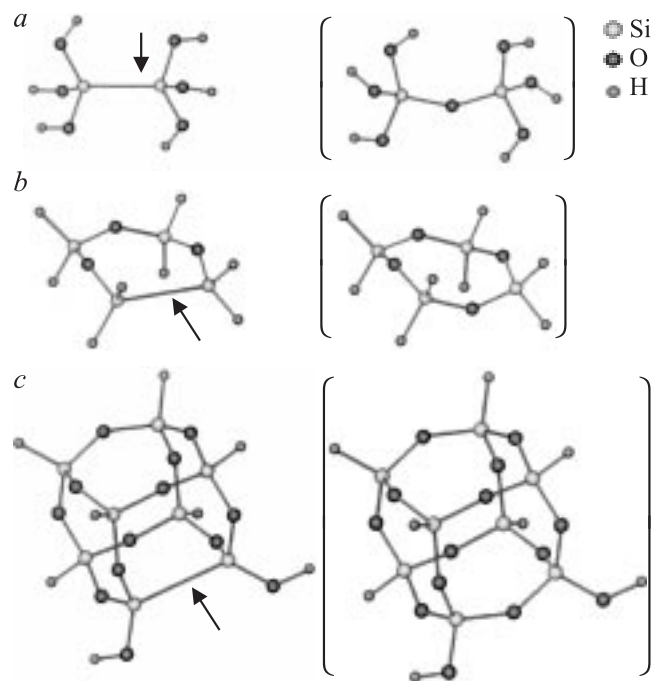


Рис. 1. Кластерные модели вакансии кислорода в SiO_2 (справа от структуры, содержащей дефект (указан стрелкой), в скобках приведена соответствующая модель регулярной структуры): $\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_6$ [$\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$] (a), $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_8$ [$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_8$] (b), $\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{H}_8$ [$\text{Si}_8\text{O}_{14}\text{H}_8$] (c).

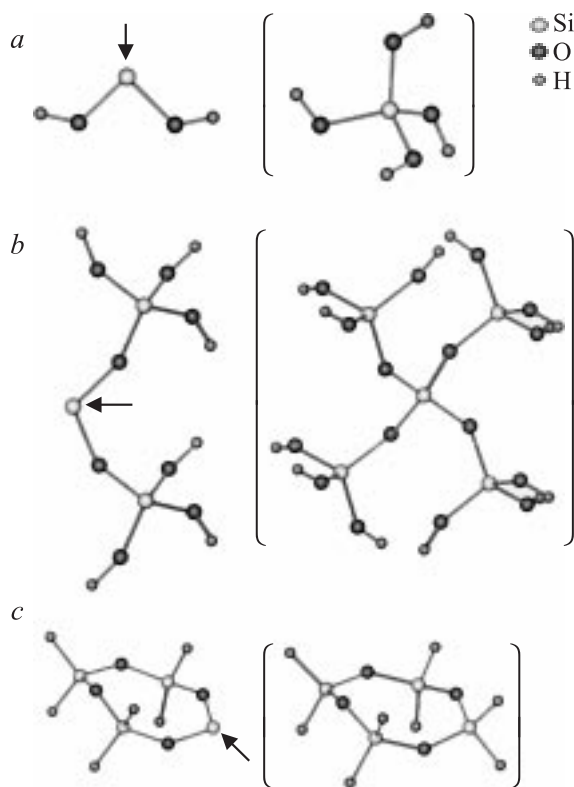


Рис. 2. Кластерные модели силиненового центра в SiO_2 (справа от структуры, содержащей дефект (указан стрелкой), в скобках приведена соответствующая модель регулярной структуры): $\text{Si}(\text{OH})_2$ [$\text{Si}(\text{OH})_4$] (a), $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_6$ [$\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$] (b), $\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_6$ [$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_8$] (c).

гать дефектные центры на „поверхности“ кластерной модели. Исключение составляет объемный силиленовый центр, геометрия которого такова, что для него просто невозможно построить кластер, в котором дефект располагался бы в центре правильной (в соответствии с геометрией α -кварца) координационной сферы. Однако, использовавшийся в данной работе метод расчета выигрыша в энергии при захвате дефектом носителей заряда основан на вычислении полной энергии двух структур — регулярной (имеющей геометрию α -кварца при исследовании объемного дефекта или содержащей замкнутые кольца из $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ фрагментов при изучении поверхностных дефектов) и соответствующей ей дефект-содержащей структуры в разных зарядовых состояниях. Поэтому, как указывалось выше, в качестве моделей регулярных структур при исследовании объемного силиленового центра использовались фрагменты α -кварца — $\text{Si}(\text{OH})_4$ и $\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$ кластеры. В кластерах, моделирующих поверхностные дефекты, положения атомов H не были зафиксированы.

Молекулярные орбитали Кона–Шэма были построены при помощи валентно-расщепленного („дубль–зета“) базиса с диффузными $3d$ функциями на всех атомах кремния (стандартный базис $6-31G^*$). Положение всех атомов Si и O было оптимизировано с использованием обменно-корреляционного градиент-корректированного функционала B3LYP [6,7].

Выигрыш в энергии при захвате носителей заряда (электрона и дырки) определялся из уравнений

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

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

где E_{bulk}^0 , E_{bulk}^- , E_{bulk}^+ и E_{def}^0 , E_{def}^- , E_{def}^+ обозначают соответственно энергию нейтрального, отрицательно и положительно заряженного кластера, моделирующего объем и дефект. Захват электрона (дырки) происходит в случае отрицательности значения ΔE^e (ΔE^h).

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Предполагалось, что силиленовый центр может находиться в двух состояниях, соответствующих суммарному спину электронной системы, равному нулю (синглет) и единице (триплет); при этом триплетное состояние является возбужденным и энергия возбуждения составляет 2.97 eV. На рис. 3 приведены два возможных пути протекания реакции $=\text{Si} + e \rightarrow =\text{Si}^-$. Для процесса захвата дырки ситуация аналогична.

На основании данных табл. 1 можно сделать вывод, что величины ΔE^e и ΔE^h , характеризующие „глубину“ ловушек для случаев соответственно электронного и дырочного захвата, не зависят от расположения дефектов относительно границ кластера (величины ΔE^e и ΔE^h для объемных и поверхностных дефектов практически одинаковы).

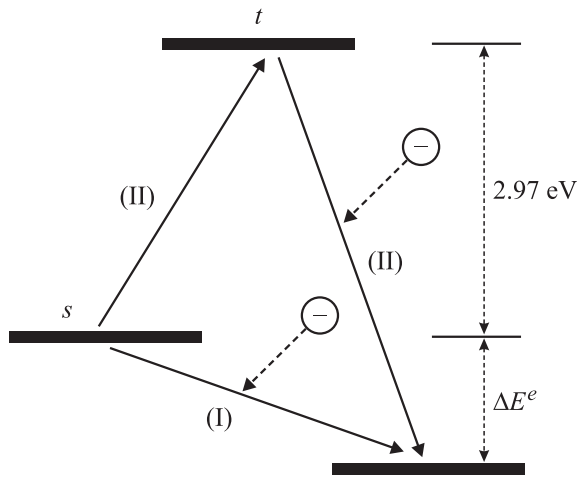


Рис. 3. Электронная структура $=\text{Si}\cdot$ дефекта в SiO_2 . s — основное (синглетное) состояние силиленового центра, t — возбужденное (триплетное) состояние. Сплошными стрелками указаны возможные пути реакции $=\text{Si}\cdot + e \rightarrow =\text{Si}\cdot$. (I) — захват электрона на основное состояние дефекта, сопровождающийся понижением энергии системы на 1.16 eV. (II) — возбуждение дефекта ($E_{\text{ex}} = 2.97$ eV) с последующим захватом электрона и понижением энергии системы на 4.05 eV.

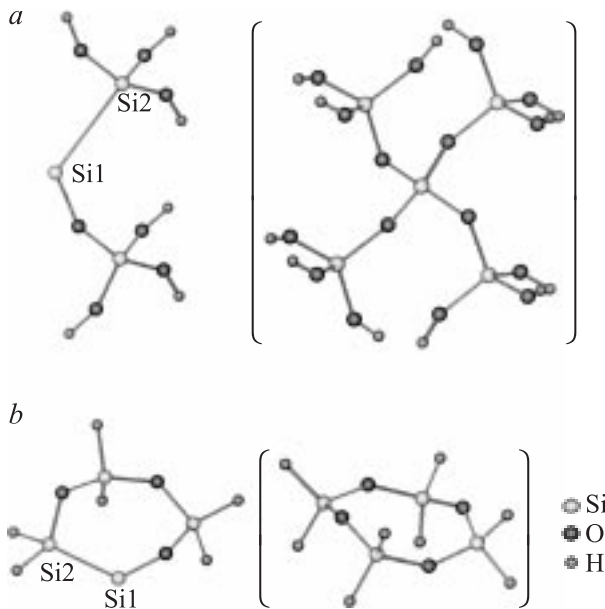


Рис. 4. Кластерные модели VS дефекта-ассоциата вакансии кислорода и силиленового центра в SiO_2 (справа от структуры, содержащей дефект, в скобках приведена соответствующая модель регулярной структуры): $\text{Si}_3\text{O}_7\text{H}_6$ [$\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$] (*a*), $\text{Si}_{14}\text{O}_3\text{H}_6$ [$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_8$] (*b*).

Для исследования VS дефекта, являющегося ассоциатом вакансии кислорода (V) и силиленового центра (S) были использованы кластерные модели $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_6$ [$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_8$] и $\text{Si}_3\text{O}_7\text{H}_6$ [$\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$] для случаев соответственно поверхностного и объемного дефектов (рис. 4, *a, b*). Как и для случая S центра, расчеты

проводились для триплетного и синглетного состояний. Было установлено, что синглетное состояние дефекта расположено на 1 eV ниже триплетного. Результаты расчетов энергетического выхода при захвате электрона и дырки приведены в табл. 2.

Длина Si—Si связи в нейтральном кластере $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_6$ составляет 2.37 Å. Захват электрона не приводит к сильному структурным искажениям, в случае же захвата дырки эта величина (длина Si—Si связи) увеличивается до 2.61 Å. Несколько иначе дело обстоит для кластеров $\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{H}_8$ и $\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_6$. Следствием захвата электрона является увеличение длины Si—Si связи с 2.33 до 2.48 Å для $\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{H}_8$ и с 2.48 до 3 Å для $\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_6$. При захвате дырки также происходит увеличение длины Si—Si связи с 2.33 до 2.58 Å для $\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{H}_8$ и с 2.48 до 2.9 Å для $\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_6$. Наличие сил притяжения между атомом кремния дефекта и атомами кислорода ближнего окружения, а также возрастание силы отталкивания (для захвата дырки) между атомами Si приводит к увеличению длины и даже разрыву Si—Si связи с образованием положительно заряженного E' -центра [2,3]. Но в нашем случае можно говорить лишь об удлинении Si—Si связи, составляющем ~ 12% начальной длины для случая захвата дырки и ~ 5% для случая захвата электрона. Распределение спиновой плотности для обоих случаев является симметричным относительно плоскости, перпендикулярной линии Si—Si связи, и, таким образом, никаких оснований считать связь Si—Si разорванной, вообще говоря, нет.

В нейтральном кластере $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_6$, моделирующем поверхностный VS дефект, длина Si—Si связи составляет 2.46 Å. Структурная релаксация, являющаяся следствием захвата электрона или дырки, незначительна. Длина Si—Si связи в $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_6$ кластере составляет 2.41 Å в случае захвата электрона и 2.56 Å в случае захвата дырки. Поведение объемного дефекта принципиально не отличается от поведения поверхностного. Следует, однако, отметить отсутствие симметрии в распределении спиновой плотности для этого дефекта. Так, в случае захвата электрона величина спиновой плотности

Таблица 1. Рассчитанный по формулам (1) и (2) энергетический выход в процессах захвата электрона (ΔE^e) и дырки (ΔE^h) вакансией кислорода и силиленовым центром в SiO_2

Дефект	Кластер	ΔE^e (eV)	ΔE^h (eV)
V	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_6$ [$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_8$]	-0.63	-0.98
	$\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{H}_8$ [$\text{Si}_8\text{O}_{14}\text{H}_8$]	-0.61	-0.95
	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_6$ [$\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$]	-0.59	-0.97
S	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_6$ [$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_8$]	-1.16(<i>s</i>)	-1.12(<i>s</i>)
		-4.05(<i>t</i>)	-4.1(<i>t</i>)
	$\text{Si}(\text{OH})_2$ [$\text{Si}(\text{OH})_4$]	-1.45(<i>s</i>)	-1.62(<i>s</i>)
		-4.2(<i>t</i>)	-4.3(<i>t</i>)
	$\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_6$ [$\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$]	-1.19(<i>s</i>)	-1.35(<i>s</i>)

Примечание. (*s*) — синглетное, (*t*) — триплетное состояния силиленового центра. Жирным шрифтом выделены модели объемных дефектов.

в кластере $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_6$ составляет на атоме Si1 ~ 0.86 , на Si2 ~ 0.1 , в случае захвата дырки ~ 0.52 на Si1 и ~ 0.3 на Si2. Как можно видеть, захваченная частица локализована в основном на „силиленовом“ фрагменте ассоциата.

Для исследования оптических свойств дефектов — расчета энергий и интенсивностей электронных переходов — использовался метод TD–DFT (time dependent density functional response theory), открывающий новые возможности для исследования свойств возбужденных состояний дефектов в диэлектрических материалах. Несмотря на то что метод был разработан относительно недавно, он уже успел хорошо зарекомендовать себя при изучении оптических свойств точечных дефектов в SiO_2 [8]. Расчеты энергий оптических переходов производились в адиабатическом приближении, т.е. при возбуждении электронной системы геометрические параметры кластерных моделей оставались неизменными. Для каждого из трех дефектов (S , V , VS) производились расчеты энергии возбуждения (T_{ex}) и силы

Таблица 2. Рассчитанный по формулам (1) и (2) энергетический выход в процессах захвата электрона (ΔE^e) и дырки (ΔE^h) VS дефектом (ассоциатом вакансии кислорода и силиленового центра) в SiO_2

Дефект	Кластер	ΔE^e (eV)	ΔE^h (eV)
VS	$\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_6$ [$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_8$]	$-2.16(s)$	$-2.39(s)$
		$-3.24(t)$	$-3.3(t)$
	$\text{Si}_3\text{O}_7\text{H}_6$ [$\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_{12}$]	$-2.15(s)$	$-2.37(s)$

Таблица 3. Результаты расчетов энергий оптических переходов (T_{ex}) для кислородной вакансии (V), силиленового центра (S) и ассоциата этих дефектов (VS) методом TD–DFT (B3LYP/6–31G*)

Дефект	Кластер	Переход	T_{ex} (eV)	f
V	$\text{Si}_2\text{O}_6\text{H}_6$	$S_0 \rightarrow S_1$	7.04	0.1
		$S_0 \rightarrow S_2$	7.11	0.13
		$S_0 \rightarrow T_1$	5.1	0.0
	$\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{H}_8$	$S_0 \rightarrow S_1$	7.17	0.06
		$S_0 \rightarrow S_2$	7.6	0.0006
		$S_0 \rightarrow T_1$	5.13	0.0
S	$\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_6$	$S_0 \rightarrow S_1$	4.86	0.1
		$S_0 \rightarrow S_2$	5.66	0.003
		$S_0 \rightarrow T_1$	3.0	0.0
	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_6$	$S_0 \rightarrow S_1$	5.19	0.1
		$S_0 \rightarrow S_2$	6.04	0.005
		$S_0 \rightarrow T_1$	2.9	0.0
VS	$\text{Si}_3\text{O}_7\text{H}_6$	$S_0 \rightarrow S_1$	1.7	0.002
		$S_0 \rightarrow S_2$	4.2	0.01
	$\text{Si}_4\text{O}_4\text{H}_6$	$S_0 \rightarrow S_1$	2.02	0.003
		$S_0 \rightarrow S_2$	4.16	0.02
		$S_0 \rightarrow T_1$	1.0	0.0

осциллятора (f) для двух самых нижних переходов синглет \rightarrow синглет ($S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$) и для одного перехода синглет \rightarrow триплет ($S_0 \rightarrow T_1$). Результаты расчетов приведены в табл. 3. Видно, что энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$ для вакансии почти совпадает с экспериментально измеренной величиной — 7.6 eV [9]. Следует отметить, что добавление в базис s и p диффузных функций (т.е. использование при расчетах стандартного базиса 6–31 + G^* , что было проделано нами только для случая вакансии) приводит к получению слегка заниженных (по сравнению с экспериментальными данными) энергий переходов. Так, для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ $T_{\text{ex}} = 6.57$ eV ($f = 0.2$). Это наводит на мысль, что включение в базис диффузных функций при расчете спектра поглощения кислород-обедненных дефектов является процедурой не только не обязательной, но в некоторых случаях просто вредной. Результаты, полученные для силиленового центра, находятся в удовлетворительном согласии с данными [8,10,11]. Спектр VS дефекта интересен тем, что энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$ совпадает с энергией перехода $D_0 \rightarrow D_2$ (дублет \rightarrow дублет) другого собственного дефекта в SiO_2 — оксирадикала ($\equiv \text{Si}-\text{O}^\cdot$) (для перехода $D_0 \rightarrow D_1$ $f \sim 0$), оптический спектр которого неоднократно исследовался как теоретически [8,12], так и экспериментальными [13,14] методами. Таким образом, несмотря на то что этот результат, по нашему мнению, имеет случайный характер, он является предпосылкой возникновения проблемы идентификации дефектов на основании одних лишь спектров оптического поглощения.

В одной из предыдущих работ [4] мы отмечали, что метод расчета энергетического выхода в процессах взаимодействия дефектов с носителями заряда, основанный на формулах (1) и (2), не учитывает дальнедействующую кулоновскую поляризацию, наводимую в решетке заряженным дефектом. Однако поправка, связанная с поляризацией решетки, может быть оценена на основе классической модели Борна [15], и для использовавшихся моделей она составляет $\sim -0.4 - -0.5$ eV. Таким образом, величина погрешности метода по абсолютной величине практически совпадает со значением ΔE^e для кислородной вакансии, вследствие чего становится невозможным сделать надежный вывод о роли V дефекта в процессе накопления отрицательного заряда в SiO_2 . С другой стороны, S дефект, согласно результатам наших исследований, является электрон-дырочной ловушкой в SiO_2 . По аналогии с захватом дырки [4] захват электрона нейтральным диамагнитным центром приводит к возникновению отрицательно заряженного S центра — двухкоординированного атома кремния с неспаренным электроном. Непосредственный контакт кислородной вакансии и силиленового центра приводит к возникновению также электрон-дырочной ловушки, „глубина“ которой (т.е. величины ΔE^e и ΔE^h) значительно превышает аналогичные параметры составляющих ее элементарных дефектов.

Список литературы

- [1] G. Pacchioni, G. Ierano. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4, 753 (1997).
- [2] J.K. Rudra, W.B. Fowler. *Phys. Rev. B* **35**, 15, 8223 (1987).
- [3] T.E. Tsai, D.L. Criscom, E.J. Frieble. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 4, 444 (1988).
- [4] А.В. Шапошников, В.А. Гриценко, Г.М. Жидомиров, М. Роджер. *ФТТ* **44**, 6, 985 (2002).
- [5] T. Uchino, M. Takahashi, T. Yoko. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 18, 2730 (2001).
- [6] A.D. Becke. *Phys. Rev. A* **38**, 6, 3098 (1988).
- [7] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 2, 785 (1988).
- [8] K. Raghavachari, D. Ricci, G. Pacchioni. *J. Chem. Phys.* **116**, 2, 825 (2002).
- [9] H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, H. Imai, K. Arai. *Phys. Rev. B* **44**, 21, 12043 (1991).
- [10] L. Skuja. *J. Non-Cryst. Solid.* **149**, 77 (1992).
- [11] G. Pacchioni, R. Ferrario. *Phys. Rev. B* **58**, 10, 6090 (1998).
- [12] C. de Graaf, C. Sousa, G. Pacchioni. *J. Chem. Phys.* **114**, 14, 6259 (2001).
- [13] L. Skuja. *J. Non-Cryst. Solid.* **179**, 51 (1994).
- [14] L. Skuja, K. Tonimura, N. Itoh. *J. Appl. Phys.* **80**, 6, 3517 (1996).
- [15] D. Erbetta, D. Ricci, G. Pacchioni. *J. Chem. Phys.* **113**, 23, 10 744 (2000).