

# ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА

УДК 621.315.592

## РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФТОРОМ

© 2013 г.

*О.П. Гуськова<sup>1,2</sup>, В.М. Воротынцева<sup>1</sup>, М.А. Фаддеев<sup>3</sup>,  
Е.Л. Шоболов<sup>2</sup>, Н.Д. Абросимова<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева

<sup>2</sup>НИИ измерительных систем им. Ю.Е. Седакова, Н. Новгород

<sup>3</sup>Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

smelovaop@mail.ru

*Поступила в редакцию 15.11.2012*

Изучена атомная и электронная структура кристобалита (структурной модификации диоксида кремния) с периодическим дефектом – атомом фтора. Показано, что внедрение фтора приводит к образованию электронных состояний в запрещенной зоне диоксида кремния.

*Ключевые слова:* модификация диэлектрика,  $\beta$ -кристобалит, DFT-расчеты.

### Введение

Известно [1], что ионизирующее излучение (ИИ) приводит к изменению таких параметров материалов электронной техники, как время жизни основных носителей, удельная проводимость. В работе [2] экспериментально показано, что воздействие ИИ приводит к накоплению положительного заряда в диэлектрических слоях приборов структуры «металл/оксид/полупроводник» (МОП).

Возникновение положительного заряда в кремниевом окисле после воздействия ИИ связано с наличием в нем дырочных центров захвата [3]. Основную часть этих центров составляют напряженные связи кислородных вакансий. Радиационно индуцированное накопление положительного заряда в диэлектрических слоях приводит к уменьшению коэффициента усиления по току, сдвигу порогового напряжения, увеличению токов утечки у транзисторных структур [4]. В связи с этим повышение стойкости ИМС к воздействию ИИ путем модификации свойств исходного материала является актуальной задачей. Разрабатываются методы повышения стойкости различных полупроводниковых приборов к воздействию ионизирующих излучений [5, 6].

В частности, для снижения эффектов, связанных с накоплением положительного заряда в диэлектрических слоях, особенно существенных для

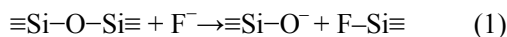
приборов, изготовленных на структурах «кремний на изоляторе» (КНИ), применяется имплантация примесных атомов в структуру этих слоев [7]. Имплантация направлена на образование дополнительных компенсирующих дефектов в диоксиде кремния для уменьшения зарядки диэлектрика, связанной с захватом дырок ловушками.

Для понимания механизмов дефектообразования при ионной имплантации необходимо проведение теоретических исследований, которые могли бы дать объяснение экспериментально полученным результатам, предсказать свойства генерируемых имплантацией дефектов.

Целью работы является теоретическое изучение процессов встраивания атомов фтора в объеме диоксида кремния для объяснения эффектов снижения скорости накопления заряда во фторосодержащих диэлектрических слоях.

### Методика расчета встраивания фтора в структуру диэлектрических слоев

Рассматривались два возможных механизма встраивания атома фтора в структуру диоксида кремния. Первый механизм встраивания связан с замещением атома кислорода атомом фтора и образованием связи с двумя атомами кремния, второй – с перестройкой кремниево-кислородного каркаса, приводящей к разрыву связи Si–O и образованию атома немостикового кислорода в соответствии с формулой:



На рис. 1 представлены ячейки диоксида кремния, соответствующие двум вышеупомянутым механизмам встраивания фтора.

Для изучения процесса встраивания атома фтора в структуру диоксида кремния было проведено квантово-химическое моделирование ячейки диоксида кремния со встроенным атомом фтора. Расчеты проводились с использованием программного пакета [8]. Для моделирования структуры диоксида кремния использовалась его полиморфная модификация  $\beta$ -кristобалит. Кристаллическая структура  $\beta$ -кristобалита принадлежит к кубической сингонии с пространственной группой  $Fd3m$ . В элементарной ячейке содержится 8 формульных единиц.

Многоэлектронное уравнение Шредингера решалось методом функционала плотности [9]. В этом приближении задача сводится к решению систем самосогласованных уравнений Кона – Шэма. Количество уравнений в системе Кона – Шэма определяется количеством валентных электронов и количеством атомов в ячейке. Вычисления проводились только для валентных электронов, влияние ионных остовов учитывалось по методу псевдопотенциала [10].

Вычисления проводились в обратном  $k$ -пространстве. Точность выполнения расчета полной энергии структуры определяется количеством точек разбиения первой зоны Бриллюэна в процедуре интегрирования по обратному пространству, размерностью базисного набора плоских волн, по которому раскладываются волновые функции, разностью значений полной энергии структуры в самосогласованном расчете в последней итерации.

В программном пакете предусмотрена возможность самостоятельного определения сетки  $k$ -точек в обратном пространстве либо их автоматического определения с помощью метода Монкхорста – Пака. В соответствии с этим методом первая зона Бриллюэна разбивается сеткой размерностью  $nk_1 \cdot nk_2 \cdot nk_3$ . Произведение этих трех чисел ограничивает максимальное число используемых при вычислениях  $k$ -точек. Учет симметрии ячейки приводит к уменьшению количества  $k$ -точек без потери точности.

Размерность базисного набора плоских волн, участвующих в разложении волновых функций, определяется значением энергии  $E_{\text{cutoff}}$ , называемой энергией отсечки. Для проведения расчетов нами было выбрано значение этой величины  $20Ry$ .

Результатом решения системы одноэлектронных уравнений Шредингера являются волновые функции и собственные значения энер-

гии. С их помощью вычисляется значение полной энергии системы. Точность вычисления этой величины определяется ограничениями, накладываемыми на сходимость функционала полной энергии. В качестве критерия сходимости вычислений нами было использовано значение  $10^{-4}$  эВ.

Для ячейки, содержащей дефект, проводилась релаксация положений атомов в ячейке. Одним из этапов этого расчета является процедура расчета сил, действующих на атомы. Она проводится по окончании самосогласованного вычисления полной энергии. Если суммарное значение силы, действующей на атомы, превышает заданную величину, то положение атомов в ячейке меняется и процедура самосогласованного расчета повторяется уже с новыми положениями атомов в ячейке. Критерием завершения процедуры релаксации является снижение величины суммарной силы до величины  $10^{-2}$  эВ/ $a_0$  ( $a_0=0.529177 \cdot 10^{-8}$  см).

### Результаты расчетов и их обсуждение

С учетом того, что в элементарной ячейке  $\beta$ -кristобалита содержится 8 формульных единиц, эмпирическая формула бездефектной ячейки диоксида кремния запишется в виде  $\text{Si}_8\text{O}_{16}$ . Тогда эмпирическая формула ячейки, в которой один атом кислорода замещен атомом фтора, может быть записана  $\text{Si}_8\text{O}_{15}\text{F}$  (I механизм встраивания), а для ячейки, в которой атом фтора соединяется только с одним атомом кремния с образованием немостикового кислорода, –  $\text{Si}_8\text{O}_{16}\text{F}$  (II механизм встраивания).

Энергетический выигрыш при встраивании атома фтора по второму механизму по отношению к первому запишется в виде:

$$\Delta E_{2,1} = E_{\text{деф}}(\text{Si}_8\text{O}_{16}\text{F}) - (E_{\text{деф}}(\text{Si}_8\text{O}_{15}\text{F}) + E(\text{O})), \quad (2)$$

где  $E(\text{O})$  – полная энергия отдельного атома кислорода (O);  $E_{\text{деф}}(\text{Si}_8\text{O}_{16}\text{F})$ ,  $E_{\text{деф}}(\text{Si}_8\text{O}_{15}\text{F})$  – полные энергии ячеек с соответствующей эмпирической формулой, содержащих атом фтора.

В таблице приведены полные расчетные энергии соответствующих ячеек.

Подставляя значения из таблицы в формулу (2), получаем, что встраивание по второму механизму более энергетически выгодно (выиг-

Таблица

#### Полная энергия ячеек, рассчитанная в приближении DFT

Эмпирическая формула	Энергия, эВ
$\text{Si}_8\text{O}_{16}\text{F}$	-8451.290
$\text{Si}_8\text{O}_{15}\text{F}$	-8018.202
O	-427.061

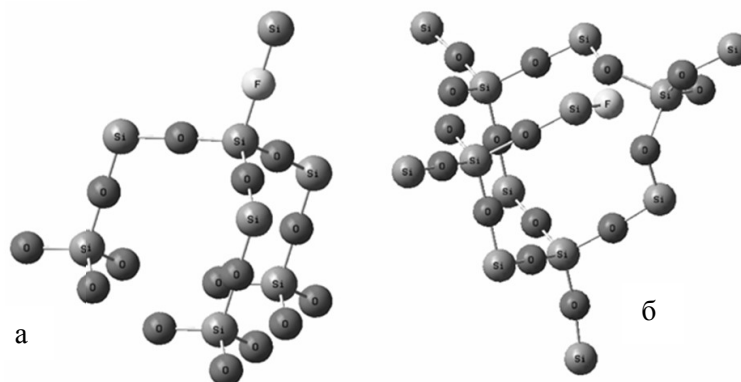


Рис. 1. Структурные модели, отвечающие различным механизмам встраивания фтора: а – атом фтора образует связь с двумя атомами кремния; б – атом фтора образует связь с одним атомом кремния

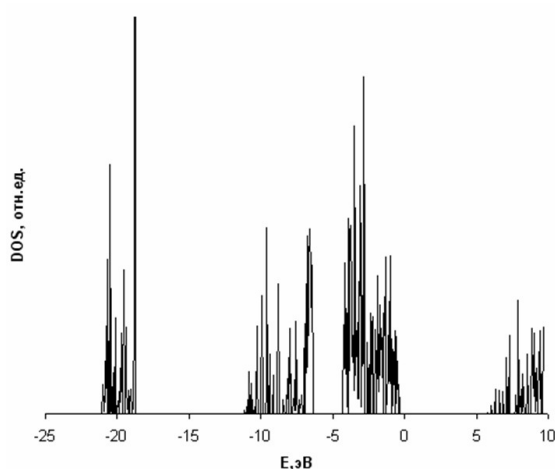


Рис. 2. Полная плотность электронных состояний, рассчитанная для бездефектной структуры β-квartzита

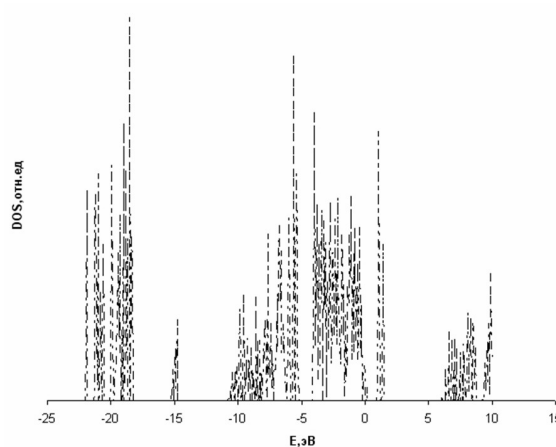


Рис. 3. Полная плотность электронных состояний, рассчитанная для фторсодержащей ячейки β-квartzита

рыш в энергии составляет 6.02 эВ).

Далее исследования проводились для ячейки, в которой атом фтора занимает более энергетически выгодное положение.

На рис. 2, 3 приведены энергетические спектры электронных состояний бездефектной и содержащей атом фтора ячейки диоксида кремния.

Из рис. 2 следует, что валентная зона диоксида кремния состоит из двух широких подзон, разделенных щелью.

По нашим расчетам ширина запрещенной зоны  $E_g(\text{SiO}_2)$  составляет 6.5 эВ. Экспериментальное значение величины  $E_g - 9$  эВ. Различия экспериментальных и расчетных результатов связаны, по-видимому, с чувствительностью  $E_g$  к параметрам структуры и недооценкой этой величины расчетами на основе DFT.

Авторами [6] предложено проводить оценку ширины запрещенной зоны путем вычисления взятой с обратным знаком разности энергии, которую тратит система на то, чтобы перевести один электрон из валентной зоны в зону про-

водимости, и энергии, которую система получает при переходе одной дырки в валентную зону:

$$E_g = -((E_{tot}(q=-1) - E_{tot}(q=0)) - (E_{tot}(q=0) - E_{tot}(q=+1)))$$

или

$$E_g = (E_{tot}(q=0) - E_{tot}(q=+1)) - (E_{tot}(q=-1) - E_{tot}(q=0)), \quad (3)$$

где  $E_{tot}(q=0)$ ,  $E_{tot}(q=+1)$ ,  $E_{tot}(q=-1)$  – полные энергии нейтральной, положительно заряженной и отрицательно заряженной структур, соответственно.

Моделирование заряженной ячейки осуществлялось путем изменения количества электронов, принадлежащих ячейке.

Действительно, поскольку все состояния валентной зоны заняты, то появление в системе дополнительного электрона приводит к заполнению состояний в зоне проводимости. И наоборот, при уменьшении количества электронов в валентной зоне формируются состояния, не заполненные электронами (дырки).

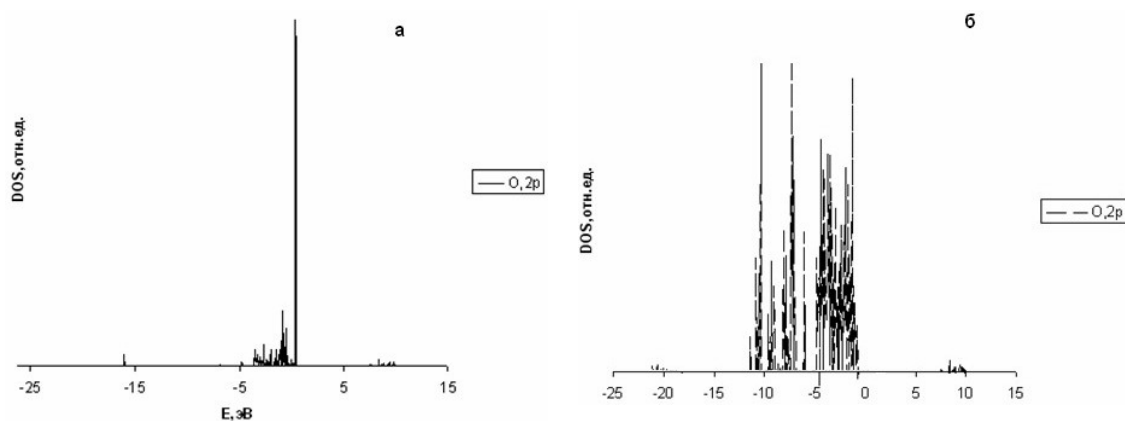


Рис. 4. Парциальная плотность состояний для однокоординированного (а) и двухкоординированного атома кислорода (б) во фторсодержащей ячейке

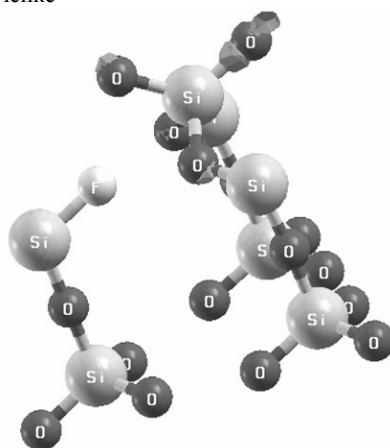


Рис. 5. Пространственное распределение отрицательного заряда электрона в ячейке диоксида кремния, содержащей атом фтора

Расчет ширины запрещенной зоны  $E_g$  по формуле (3) для бездефектной структуры дает значение 9.3 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Внедрение атома фтора приводит к появлению дополнительных состояний в энергетическом спектре диоксида кремния, как показано на рис. 3.

Для детального изучения вклада атомов дефектной ячейки в общий энергетический спектр состояний были рассчитаны парциальные плотности состояний на каждом атоме.

Как видно из рис. 4, пик электронных состояний, возникший в нижней половине запрещенной зоны дефектной ячейки, сформирован, в основном,  $2p$ -состояниями однокоординированного атома кислорода. По нашим расчетам в нерелаксированной ячейке на однокоординированном атоме кислорода имеется недостаток отрицательного заряда. Хотя в целом атомная ячейка остается нейтральной, связи между атомами внутри нее являются напряженными, и захват электрона приведет к укреплению связей за счет перераспределения электронной плотности внутри ячейки. Действительно, из рис. 5 следу-

ет, что в случае захвата электрона фторсодержащей ячейкой диоксида кремния электронный заряд локализуется в основном на кремниево-кислородном тетраэдре, содержащем однокоординированный атом кислорода. Проведенные расчеты дают основание полагать, что внедрение атома фтора в структуру диоксида кремния приводит к появлению дефектов, ответственных за захват электронов.

Теоретически полученные результаты могут служить объяснением экспериментально наблюдаемому эффекту накопления отрицательного заряда в захороненном диэлектрике структур МОП/КНИ до облучения [11].

Такой заряд способен приводить к изменению порогового напряжения паразитного транзистора, подзатворным диэлектриком которого служит скрытый окисел структур КНИ.

Однако величина отрицательного заряда, локализованного во фторированном окисле до облучения, значительно меньше, чем величина радиационно индуцированного положительного заряда. Кроме того, пороговое напряжение па-

разитного транзистора на порядок больше, чем активного. Следовательно, фторирование диэлектрика не способно приводить к формированию донных каналов утечки вдоль границы «кремний/диоксид кремния».

### Заключение

Проведено теоретическое изучение процессов встраивания фтора в структуру диоксида кремния. Показано, что атому фтора энергетически выгодно образовывать связь только с одним атомом кремния.

Установлено образование дополнительных электронных состояний в нижней половине запрещенной зоны диоксида кремния, связанных с однокоординированным атомом кислорода. По нашему мнению, именно с этими состояниями связаны электронные ловушки, способствующие поддержанию электронейтральности окисла при воздействии ИИ.

Таким образом, можно заключить, что фторирование захороненного диэлектрика не оказывает существенного влияния на функционирование приборов до облучения и приводит к снижению величины радиационно индуцированного положительного заряда в захороненном диэлектрике после облучения.

### Список литературы

1. Никифоров А.Ю., Телец В.А., Чумаков А.И. Радиационные эффекты в КМОП ИС. М.: Радио и связь, 1994. 165 с.
2. Николаев Д.В., Антонова И.В., Наумова О.В. и др. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 4. С. 443–449.
3. Левин М.Н., Татаринцев А.В., Бондаренко Е.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. Вып. 3. С. 226–232.
4. Агаханян Т.М., Аствацатурьян Е.Р., Скоробогатов П.К. Радиационные эффекты в интегральных микросхемах. М.: Энергоатомиздат, 1989. 256 с.
5. Катеринич И.И., Курин Ф.М., Попов В.Д. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационного воздействия на радиоэлектронную аппаратуру. 1996. Вып. 3–4. С. 127–132.
6. Парчинский П.Б., Власов С.И., Муминов Р.А. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 10. С. 40–45.
7. Zhang E., Chen J. et al. // Smart. Mater. Struct. 2005. V. 14. P. 42–45.
8. Baroni S., Corso A.D., Gironcoli S.D., et al. Quantum ESPRESSO, ver. 4.0.4.
9. Kohn W., Sham L. // Phys. Rev. B. 1964. V. 136. P. 864–871.
10. Phillips J., Kleinman L. // Phys. Rev. 1959. V. 116. N 2. P. 287–294.
11. Гуськова О.П., Воротынцев В.М., Абросимова Н.Д. и др. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. Вып. 3. С. 272–276.

## ELECTRONIC STRUCTURE CALCULATIONS OF SILICON DIOXIDE MODIFIED WITH FLUORINE

*O.P. Guskova, V.M. Vorotyntsev, M.A. Faddeev, E.L. Shobolov, N.D. Abrosimova*

The atomic and electronic structure of cristobalite (structural modification of silicon dioxide) with the periodic fluorine defect atom has been studied. Doping with fluorine is shown to lead to the formation of electronic states in the silicon dioxide forbidden zone.

*Keywords:* dielectric modification,  $\beta$ -cristobalite, DFT calculations.