

А.В. Ткаченко, О.Ю. Ананьїна

## Вплив впроваджених атомів бору на фізико-хімічні властивості поверхні $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

*Кафедра фізики напівпровідників, Запорізький національний університет,  
Жуковського 66, Запоріжжя, 69600 Україна, email: avt@mail.zp.ua*

У даній роботі представлені результати квантово-хімічного моделювання адсорбції атомів бору на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ . Отримані енергетичні характеристики адсорбції. Розраховані геометричні та електронні характеристики поверхні  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  з впровадженими атомами бору.

**Ключові слова:** кластер, МНДП, вакансійний дефект, поверхня  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

*Стаття постуила до редакції 01.06.2009; прийнята до друку 15.03.2010.*

### Вступ

Будова й фізико-хімічні властивості міжфазної границі  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  становлять особливий інтерес, тому що створювані на її основі структури є основою елементної бази сучасної електроніки. У дослідженні структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  велику увагу приділяють перехідному шару між кремнієм та  $\text{SiO}_2$ . Дослідження перехідного шару на границі  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , виконані з допомогою різних методів [1–3], показали, що шар  $\text{SiO}_2$  відстоїть в середньому не більш ніж на декілька нанометрів від поверхні кремнію. Авторами [4] за допомогою методів ab initio молекулярної динаміки були побудовані та описані атомні конфігурації, які відповідають двом різним типам розташування місткових атомів кисню на межі  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Для першого типу місткові атоми розташовані на межі  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  згідно „шахового” порядку, а для другого – місткові атоми розташовані „смугами” вздовж димерних рядів підкладки.

Бор є типовою легуючою домішкою в кремнії та германії. Його впровадження в кристалічну решітку напівпровідника служить причиною зміни його поверхневих електронних і структурних характеристик. Літературні дані [5–7] говорять про те, що бор здатний заміщувати атоми кремнію чи кисню, в залежності від наявності чи відсутності точкових дефектів, впроваджуючись в приповерхневі шари оксидної плівки. При утворенні гетероструктур Si-B важливу роль відіграють поверхневі вакансійні дефекти, які є активними центрами для хемосорбції атомів бору. Так як на реальних поверхнях завжди присутні дефекти, легуючі домішки можуть адсорбуватися в область вакансій. На сьогоднішній день конкретні атомні конфігурації, в яких можуть

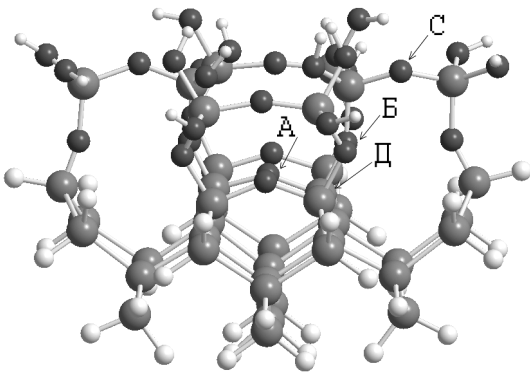
знаходитися атоми бору та їх енергетичні та геометричні характеристики досліджені недостатньо.

Метою даної роботи є квантово-хімічне дослідження геометричних та електронних характеристик системи „кластер – бор” з імплантованими атомами бору, які знаходяться в кисневих та кремнієвих вакансіях оксидної плівки на поверхні  $\text{Si}(100)$ .

Моделювання процесів адсорбції атомів бору в приповерхневі шари  $\text{Si}(100)$  проводилося на кластері –  $\text{Si}_{41}\text{O}_{31}\text{H}_{50}$ . Розміри кластера і метод розрахунків його геометрії вибиралися виходячи з можливості моделювання впливу реконструкції, ступеня покриття поверхні на процеси адсорбції з урахуванням наявних обчислювальних можливостей.

При проведенні досліджень був використаний напівемпіричний метод квантово-хімічного моделювання МНДП (модифіковане нехтування диференціальним перекриттям, MNDO), в основі якого лежить розв'язання рівняння Шредингера для кластера в наближенні Хартрі-Фока. Квантово-хімічне обчислення, проведене з використанням методу MNDO, здатне оптимізувати геометрію кластера (довжини зв'язків, валентні і двогранні кути) [8]. Повна оптимізація геометрії кластера являє собою пошук мінімуму повної енергії по всіх незалежних геометричних параметрах.

На рис. 1 показаний кластер  $\text{Si}_{41}\text{O}_{31}\text{H}_{50}$ , що моделює поверхню  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  зі „смугастим” порядком розташування місткових атомів кисню, на якому проводилося моделювання та дослідження електронної та геометричної структури поверхні  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  з впровадженими атомами бору. Границі кластера  $\text{Si}_{41}\text{O}_{31}\text{H}_{50}$  не містять обірваних кремнієвих та кисневих зв'язків. Обірвані зв'язки атомів кремнію, що йдуть в об'єм, насичувалися атомами водню (модель



**Рис. 1.** Кластер  $\text{Si}_{41}\text{O}_{31}\text{H}_{50}$ , що моделює поверхню  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) зі „смуғастим” порядком розташування місткових атомів кисню. ● – атом кремнію, ● – атом кисню, ● – атом водню.

одновалентних псевдоатомів). Атоми кисню в кластері, які виходять на поверхню, насичувалися атомами водню.

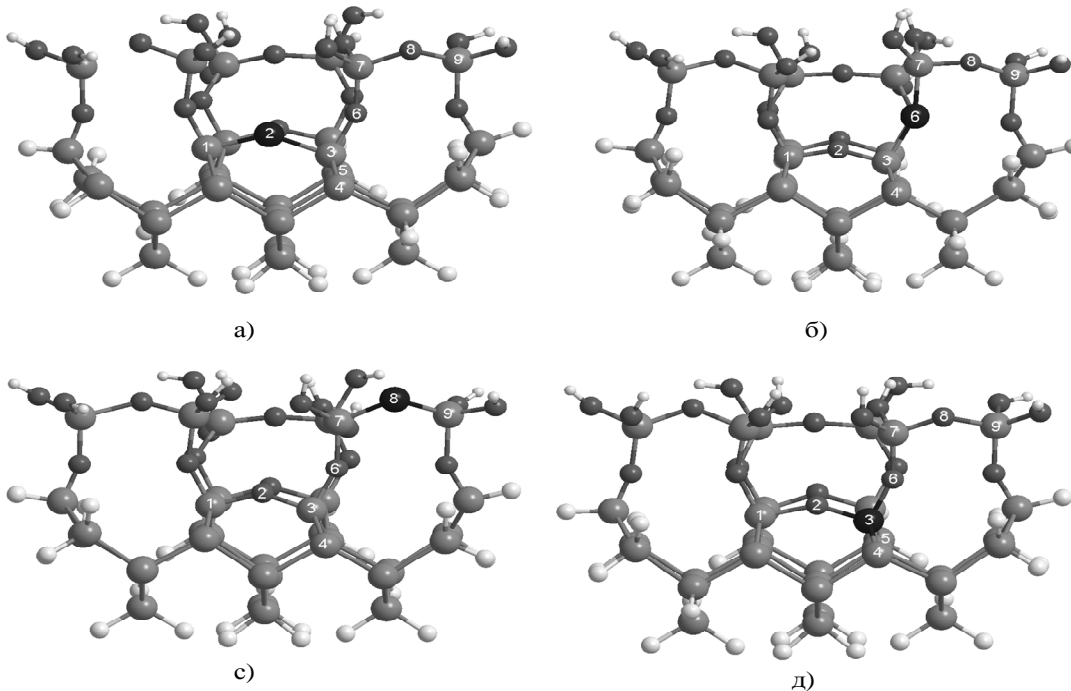
У цілому весь розглянутий кластер є іонним, про що свідчать заряди на атомах кремнію кожного шару. Це обумовлено присутністю атомів кисню, кожний з яких «перетягає» електронну хмару від найближчих

атомів кремнію. У такий спосіб моношар атомів кисню поляризує весь кластер. Однак, порівнюючи заряди на атомах кремнію другого й четвертого шарів ( $\approx 2e$  та  $1,7e$  відповідно), можна припустити, що вплив атомів кисню на зарядову густину і гібридизацію орбіталей атомів кремнію зменшується в міру просування від оксиду в глиб підкладки.

## I. Моделювання вакансійних дефектів в окисній плівці

Моделювання вакансій здійснювалося шляхом усунення атомів кисню або кремнію із вузлів кластера. Залежно від положення атомів кисню та кремнію в окисній плівці, було отримано декілька станів системи із O та Si - вакансіями.

При усуненні атомів кисню (рис. 1, А, Б, С) в шарі окислу були отримані стани системи з кисневими вакансіями, в яких сусідні атоми кремнію утворюють зв'язок між собою насичуючи обірвані зв'язки. Усунення атома кремнію в першому шарі підкладки (рис. 1, Д) призводить до утворення Si-вакансії, причому зв'язки між атомами кисню біля Si – вакансії, не утворюються.



**Рис. 2.** Фрагменти кластеру з імплантованими атомами бору в кисневій (а, б, в) та кремнієвій вакансії (д), ● – атом бору.

Тому дані атоми можна вважати потенційними адсорбційними центрами. Утворення хімічного зв'язку між атомами в оточенні Si-вакансії вимагає значних змін їх положення і може призвести до підвищення повної енергії системи.

## II. Взаємодія атомів бору з поверхнею розділу $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

Квантово-хімічне дослідження взаємодії атомів

бору з кластером  $\text{Si}_{41}\text{O}_{31}\text{H}_{50}$ , що моделює поверхню розділу  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , полягає в розрахунках станів системи „кластер - бор” з розташуванням бора в кисневих та кремнієвих вакансіях.

Розглянемо стан (стан А), в якому бор знаходиться в кисневій вакансії, тобто заміщує містковий атом кисню  $\text{O}_2$ . Утворюється структура  $\text{Si}-\text{B}-\text{Si}$  на межі розділу  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  (рис. 2.а). Якщо бор заміщує містковий атом кисню, він утворює два хімічні зв'язки з атомами кремнію  $\text{Si}1$  та  $\text{Si}3$ . На ньому накопичується значний негативний заряд  $-0,831e$ . Він проявляє валентність 2,7. На сусідніх атомах  $\text{Si}1$  та  $\text{Si}3$  накопичується значний позитивний заряд:  $+2,06e$  та  $+2,04e$ , що вказує на ковалентний полярний тип хімічного зв'язку «бор-кремній». Порядок зв'язків бор-кремній – 0,77 і 0,76, що говорить про достатньо міцні зв'язки, довжина яких дорівнює 1,76 Å. Гібридизація орбіталей атому бору, що приймає участь в утворенні зв'язків з атомами кремнію  $\text{Si}73$  та  $\text{Si}72$ , близька до  $sp$ -типу. Третій  $p$ -електрон бору знаходиться на високоенергетичній молекулярній орбіталі, приймає участь в утворенні слабких зв'язків з атомами оточення. Тому бор можна вважати потенційним адсорбційним центром. Порівняння розподілу заряду між атомами кремнію першого шару підкладки показують, що атоми кремнію, які зв'язані з бором, набувають набагато більшого позитивного заряду в порівнянні з атомами кисню. Крім того наявність бору в деякій мірі послаблює порядок зв'язку між атомами кремнію:  $\text{Si}3-\text{Si}4$ ,  $\text{Si}3-\text{Si}5$ .

При заміщенні бором кисню  $\text{O}_6$  утворюється стан В, показаний на рис. 2.б. В цьому стані бор пов'язаний з атомом кремнію підкладки і атомом кремнію шару окислу.

Коли атом бору заміщує атом кисню в шарі окислу кластеру, то утворює 2 валентні зв'язки з атомами кремнію ( $\text{Si}7$ ,  $\text{Si}3$ ), на яких накопичується значний позитивний заряд  $+1,520e$ ,  $+2,027e$ . На борі, в свою чергу, накопичується негативний заряд  $-0,465e$ , що і пояснює ковалентний полярний тип хімічного зв'язку «бор-кремній». Відстань між атомами  $\text{B}-\text{Si}3$  та  $\text{B}-\text{Si}7$  становить близько двох ангстрем: 1,918 Å, 1,882 Å відповідно.

Порядки зв'язку між атомом бору та атомами кремнію ( $\text{B}-\text{Si}3$ ,  $\text{B}-\text{Si}7$ ) – 0,68, і 0,84, відповідно. Це вказує на досить міцні зв'язки між даними атомами.

Окрім міцних зв'язків з атомами  $\text{Si}7$  та  $\text{Si}3$  було помічено утворення слабких зв'язків з атомами другого шару підкладки –  $\text{Si}4$ ,  $\text{Si}5$ . В утворенні зв'язків В із атомами  $\text{Si}7$  та  $\text{Si}3$  приймали участь гібридні атомні орбіталі:  $s$ -складова атому бору становить 27%, а атомів кремнію  $\text{Si}7$ ,  $\text{Si}3$  – 61%, 39%, відповідно. Третій  $p$ -електрон бору знаходиться на високоенергетичній молекулярній орбіталі і приймає участь в утворенні слабкого зв'язку з атомами оточення. Саме тому атом бору можна вважати потенційним адсорбційним центром.

При заміщенні атомом бору місткового атому кисню  $\text{O}8$  у верхньому шарі окислу можна спостерігати стан С, зображений на рисунку 2.с. В даному стані атом бору зв'язує атоми кремнію  $\text{Si}7$  та  $\text{Si}9$  верхнього шару окислу. На цих атомах накопичується позитивний заряд  $+1,475e$ ,  $+1,534e$ , відповідно, а на атомі бору – негативний заряд  $-0,254e$ , що свідчить про утворення між даними атомами ковалентного полярного типу хімічного зв'язку «бор-кремній». Порядок зв'язку між атомом бору та атомами  $\text{B}9$  та  $\text{Si}7$ ,  $\text{Si}8$  становить 0,79 і 0,73, відповідно, а міжатомна відстань – 1,901 Å і 1,910 Å, що говорить про досить міцні зв'язки між розглянутими атомами. Орбіталі атому бору, що приймають участь в утворенні зв'язків із атомами  $\text{Si}7$ ,  $\text{Si}9$  мають  $s$ -складову 24% і 15% відповідно, гібридизація цих орбіталей близька до  $sp$ -типу. Третій  $p$ -електрон бору знаходиться на високоенергетичній молекулярній орбіталі та приймає участь в утворенні слабкого зв'язку з атомами середовища. Саме тому атом бору можна вважати потенційним адсорбційним центром.

При заміщенні кремнієвої вакансії атомом бору першого шару підкладки був отриманий стан Д, зображений на рисунку 2.д. В даному стані атом бору зв'язує два атоми кремнію другого шару підкладки ( $\text{Si}4$ ,  $\text{Si}5$ ) та два атоми кисню шару окислу ( $\text{O}6$ ,  $\text{O}2$ ), один з яких являється містковим атомом ( $\text{O}2$ ). На атомах  $\text{Si}4$ ,  $\text{Si}5$  накопичується значний позитивний заряд  $+1,514e$ ,  $+1,471e$ , відповідно, на атомах  $\text{O}82$ ,  $\text{O}6$  – від'ємний заряд  $-0,651e$ ,  $-0,710e$ , а на атомі  $\text{B}3$  –  $-0,352e$ .

Цей факт також свідчить про те, що між даними атомами утворюється ковалентний полярний тип хімічного зв'язку «бор-кремній-кисень». Порядок зв'язків між атомами  $\text{B}3$  та  $\text{Si}4$ ,  $\text{Si}5$  становить 0,56,

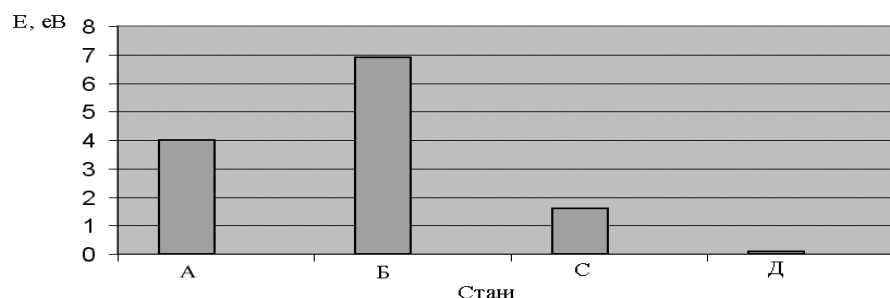


Рис. 3 Діаграма залежності різниць повних енергій кластеру від знаходження атомів бору в кисневих (стан А, Б, В) та кремнієвій вакансіях (стан Д).

0,54, а між В3 та О2, О6 – 1,04, 0,87, відповідно. Відстань між атомами В3 та Si4, Si5 трохи більше двох ангстрем (2,02 Å, 2,06 Å), а між атомами В3 та О2, О6 менше двох ангстрем (1,40 Å, 1,50 Å). Гібридні молекулярні орбіталі атому бору, що приймають участь в утворенні зв'язків із атомами Si5, Si4, О2 та О6 мають s-складові 58%, 52% (зв'язки із атомами Si) та 15 ÷ 16% (зв'язки із атомами кисню).

За оцінками повних енергій кластеру виявлено, що енергія стану Д (знаходження атомів бору Si-вакансії) відповідає мінімуму повної енергії системи. Різниця повної енергії системи між положенням атома бору в О-вакансіях та Si – вакансії становить 2 ÷ 7 еВ (рис.3).

## Висновки

- поява кисневих вакансій в шарі окислу може

приводити до утворення зв'язків між атомами кремнію, що значно знижує повну енергію системи (~ 2,8 еВ);

- наявність кремнієвих вакансій в шарі окислу не приводить до утворення зв'язків між атомами оточення, які стають потенційними адсорбційними центрами;

- адсорбованим атомам бору енергетично більш вигідно знаходитись в кремнієвих вакансіях (Si-вакансіях) підкладки. Різниця повної енергії системи між положенням атома бору в О-вакансії та Si-вакансії становить 2 ÷ 7 еВ.

**Ткаченко А. В.** - асистент кафедри фізики напівпровідників Запорізького НУ;

**Ананьїна О. Ю.** - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики напівпровідників Запорізького НУ;

- [1] T Sugano. Physical and chemical properties of SiO<sub>2</sub>/Si transition region // *Surf. Sci.*, **98**(1-3), (1980).
- [2] T Sugano., J Chen., T Hamano. Morphology of SiO<sub>2</sub>/Si interface // *Surf. Sci.*, **98**(1-3), (1980).
- [3] J Derrun, M Commandre. SiO<sub>2</sub> ultrathin films growth kinetics investigated by surface techniques // *Surf. Sci.* **Vol.118**, N 1-2 (1982).
- [4] Angelo Bongiorno. Simulation of atomistic processes during silicon oxidation, *Thesis of PhD degree, Lausanne, EPFL* (2003).
- [5] A.M Morgan, T.-Y.J Chen, D.A Reed, J.E. Baker // *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **2/3**, pp. 1266-1271 (1984).
- [6] M. Furuhashi, T. Hirose, H. Tsuji, M Tachi. // *IEICE Electronics Express*, **1/6**, pp. 126-130 (2004).
- [7] M. Otani, K Shiraishi. and A Osiyama. // *Phys.Rev.B.*, **68/18**, pp. 184112-1 (2003).
- [8] Т Кларк. *Компьютерная химия*. Мир. М. 231 с. (1990).

A.V. Tkachenko, O.Y. Ananina

## Influence Boron Atoms on the Physical and Chemical Properties of SiO<sub>2</sub>/Si(100) Surface

*Semiconductor Physics Department, Zaporizhzhya National University,  
Zhukovsky Str. 66, Zaporizhzhya, 69600 Ukraine, e-mail: [avt@mail.zp.ua](mailto:avt@mail.zp.ua).*

Results of quantum-chemical calculations of boron atoms adsorption on the SiO<sub>2</sub>/Si(100) surface are presented in the work. The energy characteristics of adsorption process were estimated. Geometrical and electronic characteristics of structures which boron atoms form during adsorption at the SiO<sub>2</sub>/Si(100) surface were calculated.