ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 4 (2012) С. 993-999

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 4 (2012) P. 993-999

УДК 621.385.833

ISSN 1729-4428

Р.М. Балабай, О.М. Чернікова

Вплив присутності атомів хрому на оксидацію плівки Si

Криворізький національний університет, кафедра фізики, 54 проспект Гагаріна, Кривий Ріг, Україна, 50086, ,oks_pol@cabletv.dp.ua.

Для вияснення мікроскопічних механізмів прискорення процеса оксидації Si в присутності моношару Cr було проведено теоретичне дослідження взаємодії атомарного кисню з тонкою плівкою кремнію в присутності атомів Cr. Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри для тонкої плівки кремнію в присутності моноатомного шару Cr та атомарного кисню. Спостерігається послаблення зв'язків Si-Si у шарах плівки кремнію близьких до моношару Cr. Реактивність атомів Cr збільшується при їх неповній окисленності.

Ключові слова: каталітичний вплив Cr, процес оксидації, плівка кремнію, функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів, густина валентних електронів, електронні енергетичні спектри.

Стаття поступила до редакції 20.07.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ та постановка задачі

Ультра-тонкі термічні окисли на кремнії є найбільш часто використовувані матеріали у якості підзатворного діелектрика в приладах з надвисокою степеню інтеграції [1], хоча матеріали з високою діелектричною константою, наприклад, такі як HfSiON та подвійні шари $HfAlO_x/SiO_2$, що основані на Hf, Al або Zr, також використовуються як альтернативні діелектрики у кремнієвих приладах з масштабуванням елементів 45 nm і нижче. Дослідження і створення ультра-тонких окисних шарів є досить важлива задача. Щоб створити такі тонкі плівки окислу на Si, потрібні понижені температури оксидації до 600 – 850 ºC і нижче та знижені парціальні тиски кисню. Для підзатворних окисних плівок, що працюють в режимі прямого тунелювання, небажані домішки прискорюють деградацію електричних характеристик термічного окислу. Таким чином, фундаментальні дослідження росту ультра-тонких термічних окислів необхідно здійснювати з урахуванням впливів певних домішок. Так, в роботі [2] досліджувався вплив Cr на ріст ультра-тонких окислів на поверхні Si (001) при температурах 600-900 ºC методами спектроскопічної еліпсометрії та рентгенівської фотоелектричної спектроскопії. Було встановлено, при низьких температурах окислення (600 ºC) незалежно від виду попередньої обробки (стандартної чи в розчині, що містив Cr) ріст окислу насичувався на протязі 100 хвилин, що пояснювалося тим, що процес зростання окислу, пов'язаний з реакцією кисню з Si, урівноважувався випаровуванням SiO, в результаті чого подальший ріст окислу припинявся. При температурах нижче 760 ºC і короткому часі оксидації (товщини окислу < 6 – 7 nm) забруднення зразків хромом викликало прискорений ріст окислу. Вище 810 ºC швидкості окислення Cr-містящих зразків зменшувалися у порівнянні зі зразками, котрі хром не містили, але окислення не припинялося. Ця тенденція вповільнення окислення зразків, що містять Cr була ще помітнішою при температурах 900 ºC. Ця немонотонність у зміні швидкості термічного окислення кремнію авторами [2] пояснювалася так: нижче 760 ºC енергія активації для стандартно оброблених зразків визначалася значенням 0,27 eB, характерним для окислення другого від поверхні атомного шару Si. Для зразків, що містять Cr, вона – 0,05 eB, тобто атоми Cr грали каталітичну роль за рахунок збільшення реакцій Cr-O, тим самим, зменшуючи енергетичний бар'єр для розриву зв'язків Si-Si у першому шарі кремнію. При температурах вище 760 ºC енергія активації для стандартно оброблених зразків ставала рівною 1,58 eB. Так як границя розділу SiO_2/Si при рості окислу заглиблюється, то збільшення величини енергії активації демонструє, що оксидація контролюється об'ємною дифузією. Однак, для зразків, що містять Cr, енергія активації була 0,46 eB, що близько до значення, характерного для окислення другого атомного шару Si.

Атом Cr є реактивним елементом, що відбивається у високому потенціалі щодо оксидації під час його витримки у воді або на повітрі. Так, в

роботі [2] приводяться спектри Cr2p-електронів, отримані при аналізі зразків кремнію, що містять Cr, виміряних методом рентгенівської фотоелектричної спектроскопії зразу після обробки кремнію розчином, що містить Cr, та після термічної оксидації при температурі 600 ºС. Перед термічною оксидацією, енергія зв'язку $Cr2p_{3/2}$ електрона була оцінена як 577,7 еВ, а $Cr2p_{1/2}$ – 587,5 еВ, тоді як відповідні енергії зв'язку у металічному Cr – 574,4 еВ та 583,6 еВ. Ці результати показують, що Cr вже окислився і отримав хімічні зміни. На основі відомих даних, автори [2] роблять висновки, що енергія зв'язку $Cr2p_{3/2}$ електрона у 577,7,еВ добре узгоджується з цитованими енергіями для $[Cr(OH)_3]$ (577,3 еВ) або Cr_2O_3 (576,9 еВ), і, значить, зразу після обробки зразків кремнію розчином, що містить Cr, осаджений Cr переходить у стани $Cr(OH)_3$ або Cr_2O_3, формуючи зв'язки Cr-O.

Каталітичний вплив атомів Cr на окислення Si було виявлено і в роботі [3], в котрій досліджувалося формування масивів наночастинок. Зразки Si, що отримувалися з використанням ультратонких глиноземних мембран, досліджували методами скануючої електронної мікроскопії. Для регулярних масивів наночастинок Cr, нанесених на кремній за допомогою мембрани, несподіваним та цікавим було те, що вони після процесу окислення стали причиною появи масивів неглибоко окислених пор, чиї розміри та розташування узгоджувалися із розташуванням наночастинок Cr. Для отримання кількісних даних про топографію поверхні авторами роботи [3] були проведені вимірювання за допомогою атомно-силового мікроскопу. Термічне формування силіциду нижче частинок Cr припиняє або сповільнює окислення Si.

В дослідженнях авторів робот [4, 5] також був зафіксований факт появи оксидів хрому в системі (1 моношар Cr/Si(001)) при витримках у молекулярному кисні на багато порядків менших, ніж на чистих поверхнях Si(001) та на поверхнях товстих плівок хрому. Також показано, що коефіцієнт прилипання для молекулярного кисню на поверхні Si(001), вкритій субмоношаровим покриттям хрому сягає ~ 0,1, що на три порядки перевищує відповідну величину для чистої поверхні Si(001).

Багато дослідників нанокаталізаторів зосередили свою увагу на кореляції каталітичної активності з розміром частинок. У той час як розмір частинок є признаним важливим фактором, багато інших чинників, такі як геометрія наночастинок, їх склад, ступінь окислення і хімічно-фізичний вплив середовища також може грати значну роль у визначенні реактивності наночастинок. Більш того, точне співвідношення між цими чинниками і каталітичною продуктивністю наночастинок може залежати від їх певної комбінації, і до сих пір це не визначено для багатьох нанорозмірних каталізаторів.

Для вияснення мікроскопічних механізмів явища прискорення процеса оксидації Si в присутності моношару Cr було проведено теоретичне дослідження взаємодії атомарного кисню з тонкою плівкою кремнію в присутності атомів Cr.

I. Методи та об'єкти обчислень

Основні стани електронно-ядерних систем виявлялися шляхом самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона-Шема, бо визначалися тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах. Слідуючи Кону і Шему, електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \left| y_i(\mathbf{r}) \right|^2 \qquad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна-Оппенгеймера визначалася мінімумом по відношенню до хвильових функцій енергетичного функціоналу:

$$E\left[\{y_i\},\{R_j\},\{a_n\}\right] = \sum_i \int_\Omega d^3r\, y_i^*(\mathbf{s})\left[-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\nabla^2\right] y_i(\mathbf{r}) + U\left[\{n(\mathbf{r})\},\{R_j\},\{a_n\}\right], \qquad (2)$$

де $\{R_j\}$ – координати атомних остовів, $\{a_n\}$ – всі можливі зовнішні впливи на систему.

В загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених на них додаткових умовах ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона-Шема:

$$\left\{-\frac{\mathbf{h}^2}{2m}\nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(\mathbf{r})}\right\} y_i(\mathbf{r}) = e_i y_i(\mathbf{r}) \qquad (3)$$

Розподіл електронів по енергетичним зонам для Г-стану досліджених структур отримувався шляхом числового обчислення похідної $\lim_{\Delta E \to 0} \Delta N / \Delta E$, де ΔN – кількість дозволених станів, що припадають на проміжок енергії ΔE, із отриманого під час діагоналізації матриці Кона-Шема одночастинкового енергетичного спектра, кількість значень в якому контролюється розміром розкладу хвильової функції. Відповідно до ідеології функціонала електронної густини виявлялися зайняті стани при T = 0 K (стани валентних зон та стани в забороненій зоні, що пов'язані з дефектами), що дозволяло визначити положення рівня Фермі, прив'язуючись до останнього зайнятого стану, кількість яких визначали половинною кількістю електронів (у зв'язку з неврахуванням спіну електрона) [6, 7].

У зв'язку з тим, що алгоритм обчислень передбачає наявність трансляційної симетрії в досліджуваній атомній системі, спочатку створювалась штучна суперкомірка тетрагонального

типу. Її параметри і атомний базис визначаються об'єктом дослідження. Так, атомний базис примітивної комірки штучної решітки для відтворення плівки кремнію товщиною у 8 атомних шарів складався з 64 атомів кремнію. При цьому параметри комірки були такими, щоб урахування трансляційної симетрії приводило до отримання від трансляції описаної комірки (рис. 1) нескінченної плівки кремнію із поверхнями (001) перпендикулярними осі Z. Так був створений об'єкт обчислення № 1. Далі, поверхневі атоми плівки замінювалися атомами хрому у кількості 16 на комірку і були наближені до плівки на відстань суми радіусів атомів - така атомна система вважалася об'єктом обчислення № 2 та відображала 6 - ти шарову плівку кремнію з поверхневими моношарами Cr. Наступний, об'єкт обчислення № 3, створювався заміною в шарах хрому по одному атому на шар на атоми кремнію, що створювало поверхневі моношари твердого розчину $Cr_xSi_{(1-x)}$ з x = 0,87. Далі три описані атомні системи доповнювалися двома атомами кисню, що розташовувалися у порожнинах між поверхневими шарами та найближчими шарами кремнію у концентрації x= 0.016 для плівки $O_xSi_{(1-x)}$ (рис. 1). Описані атомні системи стали об'єктами обчислення № 4, 5, 6. Крім того, для можливості оцінювати зміни у атомних системах додатково були обчислені ізольовані атоми хрому, кисню, кластери: 2-атомні Si-Si, Cr-O, 4-атомні Cr-Si-Si-Cr та 6-ти атомні Cr-O-Si-Si-O-Cr.

II. Результати обчислення та їх обговорення

За результатами розрахунків з використанням авторського програмного коду [6] визначалися енергії основного стану, спектральні характеристики систем, просторові розподіли густини валентних електронів (рис. 1) та їх перетини.

На рис. 2 показано, які зміни відбуваються з розподілом електронів по енергетичним зонам для Г-точки зони Бриллюена супперрешіток вище описаних атомних систем. Розподіли, що відповідають плівці кремнію, плівці кремнію з поверхневими моношарами Cr та плівці кремнію з поверхневими моношарами твердого розчину $Cr_xSi_{(1-x)}$ з x = 0,87 у загальному вигляді схожі, а саме: ширина енергетичного діапазону зайнятих станів майже рівні; характери розподілу електронів по енергіям близькі для плівки кремнію з поверхневими моношарами твердого розчину $Cr_xSi_{(1-x)}$ та чистої плівки, а для плівки кремнію з суцільними поверхневими моношарами Cr електронні стани

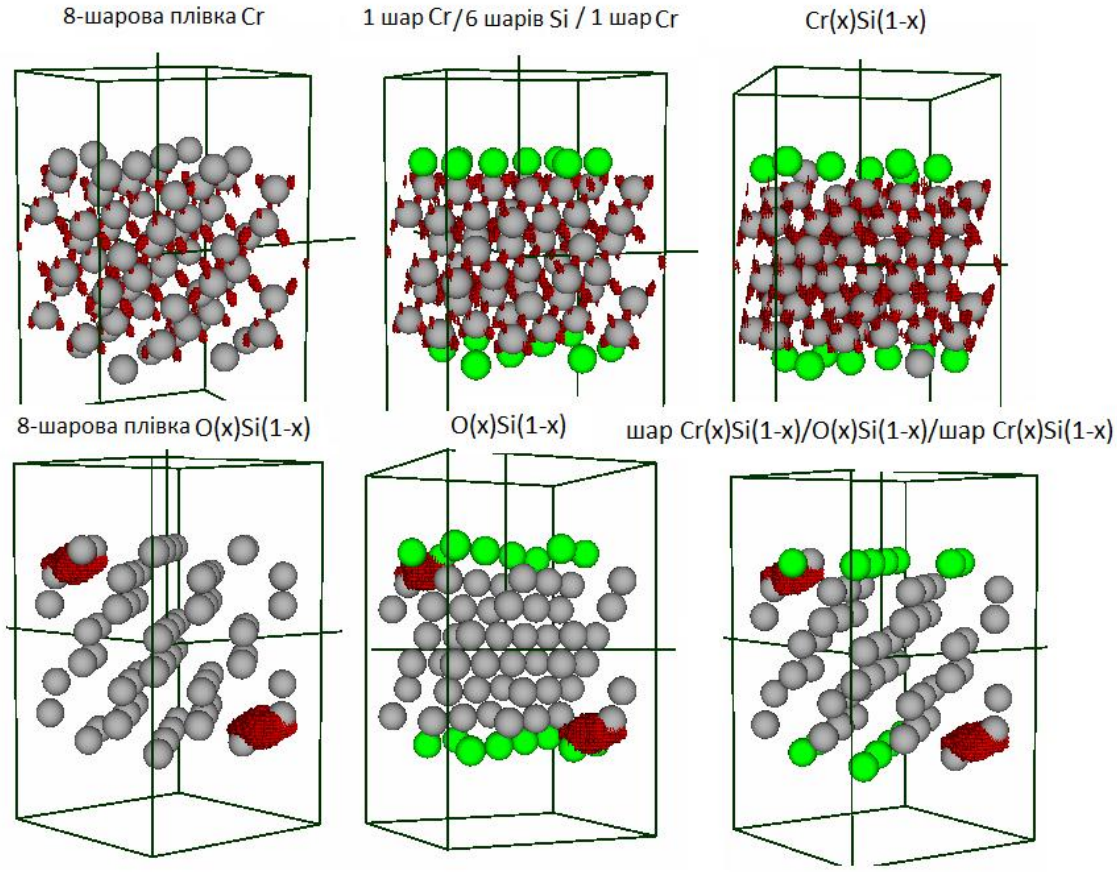

Рис. 1. Вид на елементарні комірки суперрешіток, що відтворювали досліджувані плівкові системи. Приводиться атомний базис та густина валентних електронів в діапазоні значень 1,0-0,9 від максимального.

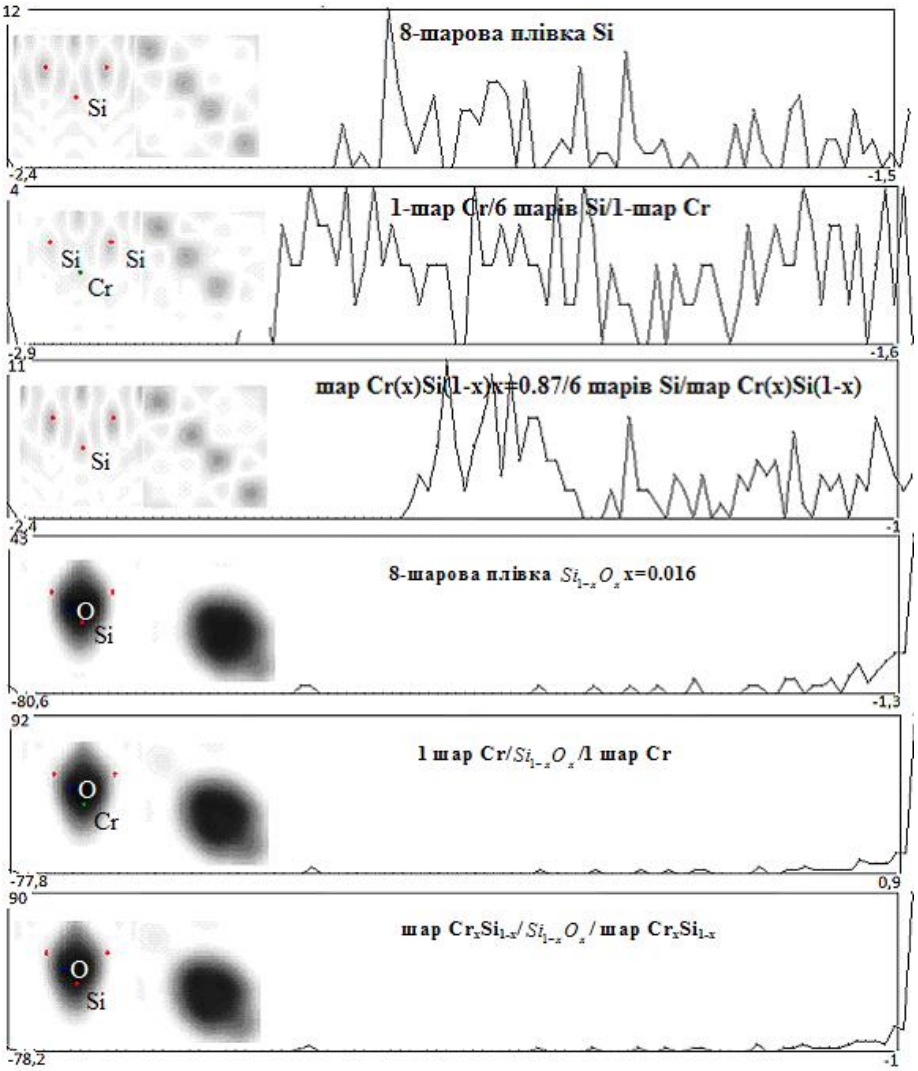

Рис. 2. Електронні спектри для різних композицій атомів Si, Cr, O та перетини у взаємно перпендикулярних напрямках просторових розподілів густини валентних електронів в околиці атомів з поверхневого шару (на вставках).

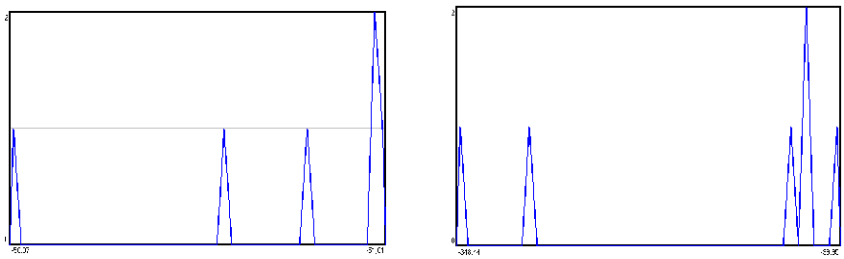

Рис. 3. Електронні спектри валентних електронів для ізольованих атомів Cr (зліва), O (справа).

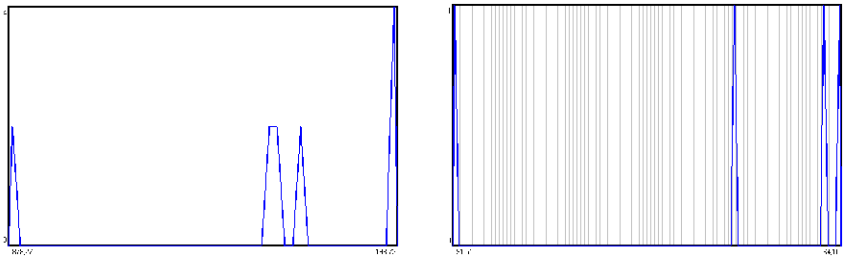

Рис. 4. Електронні спектри валентних електронів для кластерів Cr-O (зліва), Si-Si (справа).

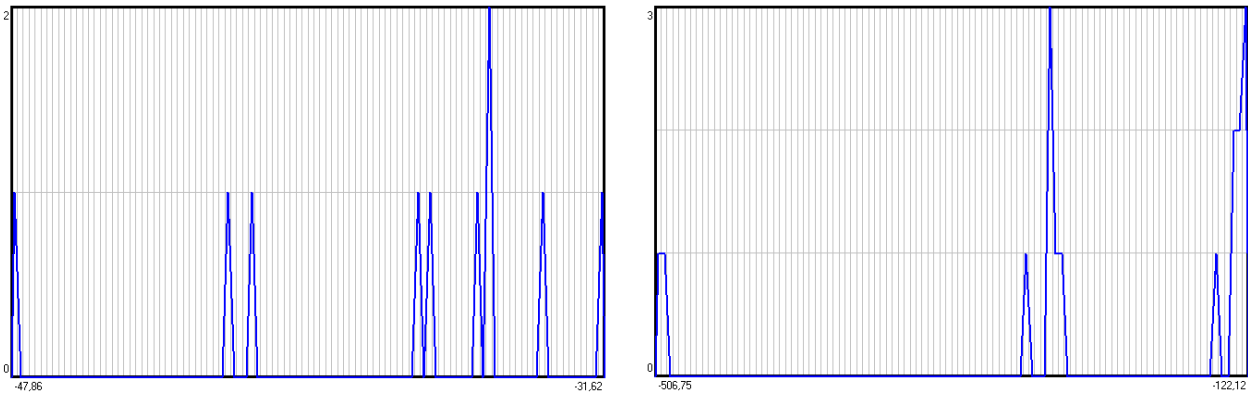

Рис. 5. Електронні спектри валентних електронів для кластерів Cr-Si-Si-Cr (зліва), Cr-O-Si-Si-O-Cr (справа).

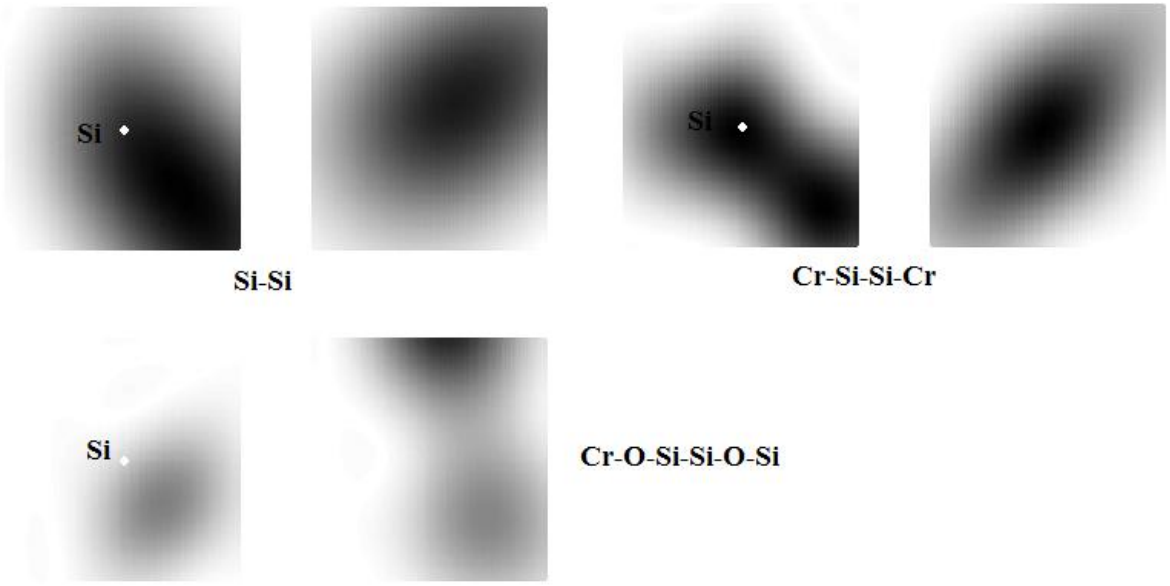

Рис. 6. Перетини просторового розподілу валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах в околиці атому кремнію в різних кластерах.

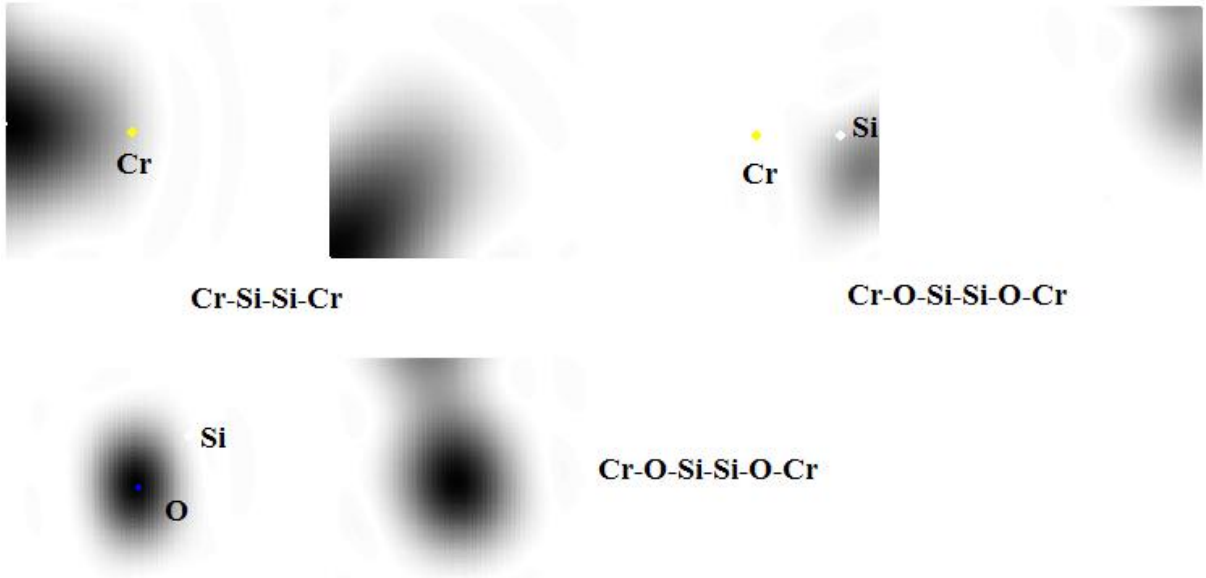

Рис. 7. Перетини просторового розподілу валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах в околиці атомів хрому та кисню в різних кластерах.

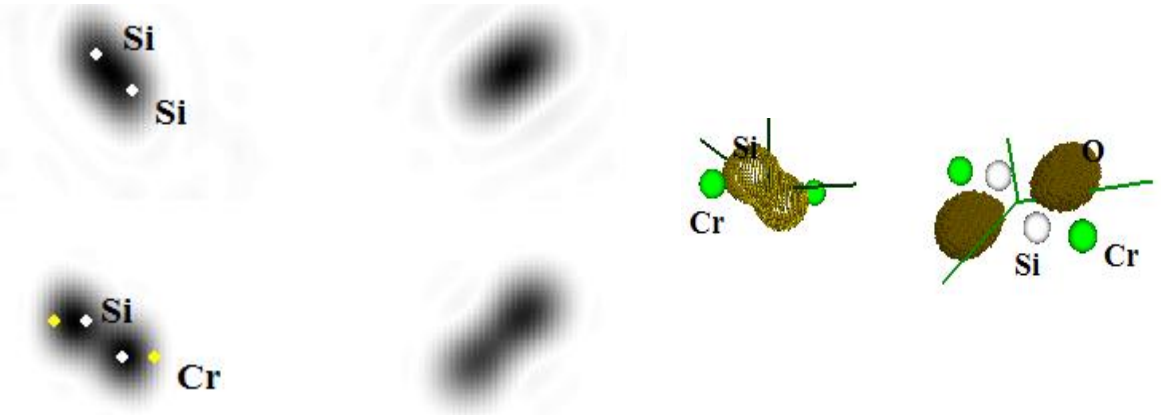

Рис. 8. Перетини просторового розподілу валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах кластерів Si-Si, Cr-Si-Si-Cr (зліва); просторові розподіли густини валентних електронів в діапазоні значень 0,6-0,7 від максимального у кластерах Cr-Si-Si-Cr, Cr-O-Si-Si-O-Cr (справа).

менш згруповані на певних інтервалах енергії, тобто щільність розподілу електронів по енергіям трохи нижче ніж у об'єктів № 1 та 3 (так максимальне відношення ΔN/ΔE, де ΔN – кількість дозволених станів, що припадають на проміжок енергії ΔE, для об'єктів № 1 та 3 становить 11 або 12, а для об'єктів № 2 всього 4). Для об'єктів № 1, 2 та 3 також близькі і просторові розподіли валентних електронів. Значна відмінність в електронних властивостях систем, охарактеризованих вище, наступає, коли до них вноситься атомарний кисень, навіть в невеликій концентрації (1,6 %). Характер розподілу електронів як по енергіям так і у просторі міняється із рівномірного до властивого системам з внутрішніми електричними полями та енергетичними бар'єрами: з'являються просторові області з локально підвищеним зарядом в околиці атомів кисню, а розподіл електронів по енергіям перегруповується на розподіл з домінуючим максимумом біля енергії Фермі. При цьому, описані зміни найбільш окреслені для атомних систем із моношарами Cr. Аналіз повної енергії об'єктів з атомами кисню дозволяє визначити зниження енергії в плівковій системі $SiCr_xO_y$ у порівнянні з $O_xSi_{(1-x)}$, що говорить про більш вірогіднішу оксидацію першої системи, за рахунок послаблення зв'язків Si-Si у шарах плівки кремнію близьких до моношару Cr.

Отже, із порівняння різних композицій атомів Si, Cr, O в об'єктах № 1, 2, 3, 4, 5 та 6, видно, що реактивність моношару Cr збільшується при його неповній окисленності.

Для вияснення більших деталей перерозподілу валентних електронів між атомами Si ($3s^2p^2$), Cr ($3d^54s^1$) та O ($2s^2p^4$) розглядалися спектральні характеристики, просторові розподіли густини валентних електронів для ізольованих атомів хрому, кисню та кластерів: 2-атомних Si-Si, Cr-O, 4-атомних Cr-Si-Si-Cr, 6-ти атомних Cr-O-Si-Si-O-Cr (рис. 3 – рис. 8). Із рис. 6 та рис. 8 видно як атоми Cr послаблюють зв'язок між атомами Si, а в кластері Cr-O-Si-Si-O-Cr із атомами кисню ці зв'язки зовсім руйнуються - електрони відтягуються до атомів кисню (рис.8). Аналізуючи розподіл електронів по енергіям для кластеру Cr-O-Si-Si-O-Cr (рис.5), та, виділяючи на ньому дві групки піків, що схожі за організацією, можна стверджувати, що кластер Cr-O-Si-Si-O-Cr розбивається на два кластери Cr-O-Si, майже не взаємодіючих.

Висновки

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів отримані розподіли густини валентних електронів та електронні енергетичні спектри для тонкої плівки кремнію в присутності моноатомного шару Cr та атомарного кисню.

Спостерігається послаблення зв'язків Si-Si у шарах плівки кремнію близьких до моношару Cr.

Реактивність моношару Cr на плівці кремнію збільшується при неповній окисленності атомів Cr.

В плівки кремнію в присутності моноатомного шару Cr при малій концентрації кисню з'являються просторові області з локально підвищеним зарядом в околиці атомів кисню, а розподіл електронів по енергіям перегруповується на розподіл з домінуючим максимумом біля енергії Фермі.

Балабай Р.М. - кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики та методики її навчання;
Чернікова О.М. - аспірант кафедри фізики та методики її навчання

[1] M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve, E.L. Garfunkel. J. Appl. Phys. 90, 2057 (2001).
[2] H. Shimizu and T. Sato. Surf. Interface Anal. 38, 506 (2006).
[3] S. Ostendorp, Y. Lei, G. Wilde. Chemical Physics Letters 513, 99 (2011).

[4] I.P. Koval', Ju.A. Len', M.G. Nahodkin. Visnik Kiïvs'kogo universitetu (4), 255 (2007).
[5] Є.V. Bezpalij, I.P. Koval', Ju.A. Len', M.G. Nahodkin. Visnik Kiïvs'kogo universitetu (2), 165 (2009).
[6] R.M. Balabaj, N.V. Grishhenko. Fotojelektronika 8, 25 (1998).
R.M. Balabaj. Obchisljuval'ni metodi iz pershih principiv u fizici tverdogo tila: kvantovo–mehanichna molekuljarna dinamika (Vidavnichij dim, Krivij Rig, 2009).

R.M. Balabai, E.N. Chernikova

Influence of The Presence of Chromium Atom on the Si Film Oxidation

Krivoi Rog State Pedagogical University, Department of Physics, 54 Prospect Gagarina, Krivoi Rog, Ukraine, 50086, e-mail: oks_pol@cabletv.dp.ua.

To elucidate microscopic mechanisms accelerate oxidation of Si in the Cr monolayer presence was carried out theoretical studies of atomic oxygen interaction with a thin film of silicon atoms in the Cr presence. Methods of electron density functional and pseudopotential derived from first principles density distributions of valence electrons and electronic energy spectra for thin film silicon in the presence of a monoatomic layer of Cr and atomic oxygen. There is a weakening of Si-Si bonds in the layers of silicon film close to monolayer Cr. Reactivity Cr atoms increases with their incomplete okyslennosti.

Keywords: catalytic effect of Cr, oxidation process, silicon film, the electron density functional, pseudopotential from first principles, density of valence electrons, electron energy spectra.