

微锆掺杂直拉单晶硅中的锆-空位复合体*

吴太权†

(中国计量学院理学院物理系, 杭州 310018)

(2011年4月30日收到; 2011年7月30日收到修改稿)

利用第一性原理研究了微锆掺杂直拉单晶硅中的锆和微缺陷的相互作用, 其中微缺陷用一个空位、两个空位和三个空位模拟. CASTEP 计算了锆与一个空位、两个空位和三个空位相互作用的情况, 通过分析三种情况下锆与空位 (或空位组中心) 的间距及空位面积 (或体积) 的大小, 分别给出了三种情况下最稳定的锆 - 空位复合体结构模型. 计算表明在微锆掺杂硅单晶中由于锆的引入, 空位容易团聚在锆原子附近, 形成锆 - 空位复合体.

关键词: GCZ 硅, 锆 - 空位复合体, CASTEP, 第一性原理

PACS: 31.15.Ar, 61.72.Bb

1 引言

直拉硅单晶中微缺陷是影响现代深亚微米集成电路的主要因素之一^[1-4]. 由于空洞型缺陷严重降低了集成电路和太阳电池的栅氧化层完整性, 特别是随着集成电路特征线宽的减小, 其危害越来越大, 因而空洞型缺陷一直是国际硅材料界研究的重点. 半导体硅研究和产业界就把研究的重点放在如何控制和利用硅中的杂质和缺陷上, 即所谓的“缺陷工程”^[5]. 在直拉硅单晶中有意引入一些杂质, 利用这些杂质可影响和控制微缺陷的行为, 因此利用微量掺锆来控制大直径硅单晶中的主要微缺陷成为一个重要的研究方向^[6-8], 这是一种具有广阔应用前景的新型硅单晶材料. 同族元素掺杂直拉硅单晶有望用于大规模集成电路的制造, 研究这些同族元素杂质 (锆、碳) 对硅中微缺陷的影响及其在硅片缺陷工程中的应用, 具有非常重要的意义^[9].

为了控制和利用微缺陷, 大量的理论工作者努力探讨硅中杂质和微缺陷的作用机理^[10-15]. 浙江大学硅材料国家重点实验室的杨德仁等研究了硅中掺杂对杂质的影响, 如掺锆硅对空位的影响^[6], 掺锆硅的形成机理^[7,8], 掺锆硅对氧沉淀的影响^[9], 掺氮硅对氧沉淀的影响^[16], 掺砷硅对氧沉淀的影响^[17], 基于大量的实验数据^[7,8], 杨德仁等^[18]提出了基于锆复合体的假说, 即微量锆的掺入能够在直拉硅单晶中形成与锆相关的复合体, 包括锆 -

空位复合体、锆 - 空位 - 氧复合体等, 锆的作用主要是通过它们与点缺陷相互作用而产生. 陈加和等^[18]在精细精度下对硅单晶中锆与空位的相互作用进行了探索, 获得了初步的结论. 文献^[18]分析了一个空位、两个空位和三个空位情况下和锆的相互作用模型, 但是文献^[18]中遗漏了一种一个空位和锆相互作用的情况时, 第三近邻位与锆的距离有两个. 当两个空位和锆相互作用时, 可能的情况很多, 文献^[18]遗漏了三种可能的情况. 本文在超精细精度下研究了 GCZ 硅中锆 - 空位复合体的结构模型, 详细地分析了锆与空位之间的相互作用, 进一步证实了锆 - 空位复合体模型.

2 模型参数

GCZ 硅的晶胞由 8 个晶胞 64 个原子组成, 其中心为锆原子, 其他为硅原子. 此时锆在硅中的含量约为 1.59%, 晶胞的长、宽、高都是 10.86 Å, 如图 1 所示. 为模拟硅中的锆和空位的关系, 在结构优化后的 GCZ 硅晶体超晶胞的基础上构建包含单个锆原子和不同个数空位的三组结构模型, 其中空位分别位于锆原子的第一近邻 (V1, 5)、第二近邻 (V2, 7, 8, 10) 和第三近邻 (V3, 4, 6, 9, 11), 如图 2 所示. 为了清晰显示空位的位置, 图中空位用不同于硅和锆的其他原子代替. 各模型空位的具体位

* 国家自然科学基金 (批准号: 10904134, 10802083) 和浙江省创新团队基金 (批准号: 2009R50005) 资助的课题.

† E-mail: buckyballing@hotmail.com

置、空位间距和锗 - 空位间距等主要参数列于表 1. 其中组 I 的结构模型 (图 2(a)—(d)) 中包含一个锗原子和一个空位, 组 II 的结构模型 (图 2(e)—(n)) 中包含一个锗原子和两个空位, 而组 III 的结构模型 (图 2(o)—(q)) 中包含一个锗原子和三个空位.

电子结构的计算基于密度泛函理论. 交换关联泛函采用的是最流行的 Perdew-Burke-Ernzerhof 广义梯度近似. 核心电子和价电子之间的作用采用超软赝势描述. 在计算过程中, 为了获得满意的结果我们采用了截止能量为 210 eV 的赝势波. 收敛判据如下: Hellmann-Feynman 力小于 0.01 eV/Å; 最大应力为 0.02 GPa; 能量变化小于 0.000005 eV; 位移变化小于 0.0005 Å. 对结构模型结构优化过程中 k 点取 $2 \times 2 \times 2$. 所有的计算都采用 Materials Studio 环境下 [19] 的 CASTEP 模块 [20,21].

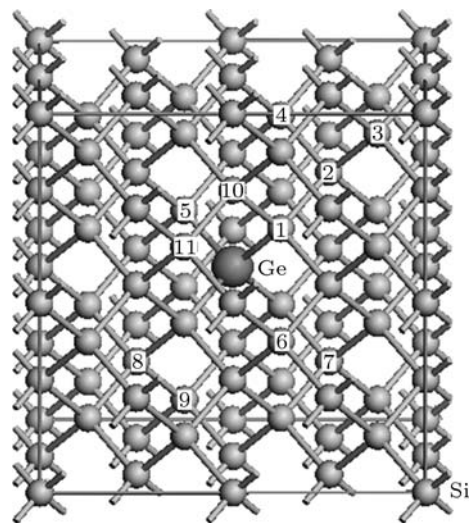


图 1 由 64 个原子组成的 GCZ 硅超晶胞结构

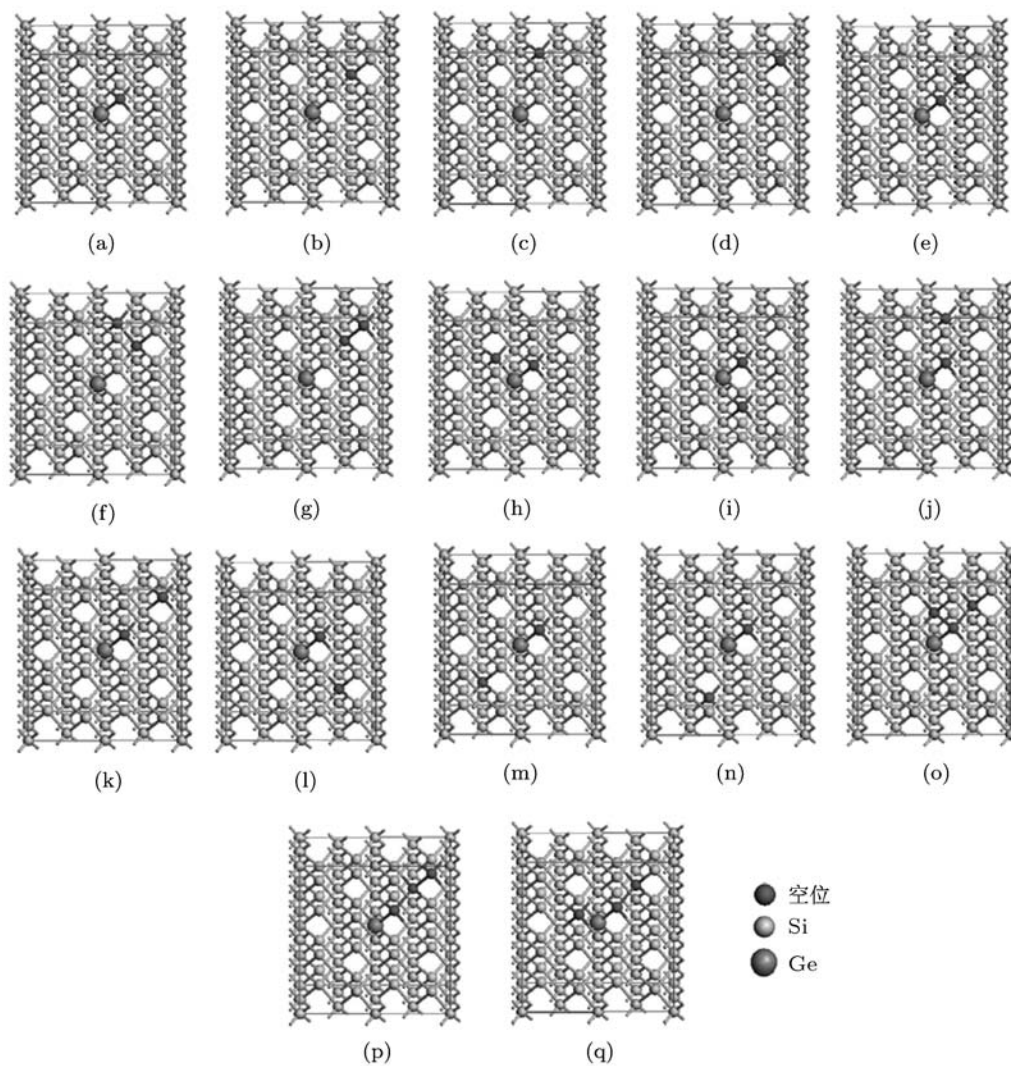


图 2 GCZ 硅晶体中可能的锗 - 空位复合体结构模型

表 1 锗 - 空位结构模型参数

组	序	锗 - 空位模型名称	锗与空位距离/Å	空位与空位距离/Å	空位组体积/m ²
I	a	Ge-V1	2.35	—	—
	b	Ge-V2	3.84	—	—
	c	Ge-V4	4.50	—	—
	d	Ge-V3	5.92	—	—
II	e	Ge-V1V2	2.96	2.35	—
	f	Ge-V2V4	4.02	2.35	—
	g	Ge-V2V3	4.85	2.35	—
	h	Ge-V1V5	1.36	3.84	—
	i	Ge-V1V6	3.04	3.84	—
	j	Ge-V1V4	3.66	3.84	—
	k	Ge-V1V3	4.07	3.84	—
	l	Ge-V1V7	2.25	4.50	—
	m	Ge-V1V8	1.18	5.92	—
III	n	Ge-V1V9	1.96	6.65	—
	o	Ge-V1V2V10	2.97	2.35, 2.35, 3.84	2.60×10 ⁻²⁰
	p	Ge-V1V2V3	3.95	2.35, 2.35, 3.84	2.60×10 ⁻²⁰
	q	Ge-V1V2V11	2.02	2.35, 3.84, 3.84	4.51×10 ⁻²⁰

3 结果和讨论

对图 2 中 17 个模型进行结构优化计算, 获得了组 I—III 中各 GCZ 硅结构模型几何优化后的总能量、相对能量和结构稳定性判定. 计算结果列于表 2. 首先我们考虑最简单的情况, 即只有一个空位. 当锗 - 空位系统中只有一个空位时, 空位最有可能出现的位置有四个, 即锗原子的第一、第二和两个第三近邻替代位 (V1, 2, 3, 4), 如图 2(a)—(d) 所示, 模型中空位与锗原子的间距依次增大, 从 2.35 Å 到 5.92 Å. 从表 2 组 I 的计算结果中可知, 模型 a, b, c, d 的能量依次增大. 在上述四个模型中最稳定的是模型 a, 即空位处于锗原子的第一近邻位; 而且空位与锗原子间距越大, 系统能量越高, 即空位处于第二或者第三近邻位时结构不如处于第一近邻位时稳定. 由此表明, 如果锗 - 空位系统中只有一个空位时, 该空位最可能出现的位置是锗原子的第一近邻位, 也就是说, GCZ 硅中的空位倾向于扩散到锗原子所处的晶格位置附近并与之作用形成锗 - 空位复合体.

当锗 - 空位系统中存在两个空位时, 空位可能以以下三种形式存在: 1) 两个空位相邻, 即两空位间距 2.35 Å, 这可能对应于 GCZ 硅中空位先相互结合形成“空位对”再与锗原子发生作用的情形; 2) 两个空位次相邻, 即两空位间距 3.84 Å, 这可能对应于 GCZ 硅中一个空位先与锗原子发生作用, 然后另一个空位再与锗 - 空位组成的系统相互作用; 3) 两空位不相邻, 即两空位间距大于 4.50 Å, 此时可视为两个单独的空位.

首先考虑两个空位相邻的情形, 如图 2(e)—(g) 所示, 模型中空位对中心与锗原子的间距依次增大, 从 2.96 Å 到 4.85 Å. 从表 2 组 II 的计算结果中可知, 模型 e, f, g 的能量依次增大. 在上述三个模型中 e 最稳定, 因此可以得出一个结论: 空位对的中心与锗的间距越大, 锗 - 空位系统越不稳定. 这与在组 I 中考察的单空位锗 - 空位系统得到的结论一致. 由此我们认为, 推广到三个甚至多个空位的情形时, 可以获得同样的结论, 即多个空位组成的空位组等效中心与锗原子的间距越大, 锗 - 空位系统越不稳定.

表 2 锗 - 空位结构模型的总能量、相对能量和结构稳定性判定

组	序	锗 - 空位模型名称	E/eV	E _r /eV	稳定性判定
I	a	Ge-V1	-6837.872	0	Good
	b	Ge-V2	-6837.774	0.098	
	c	Ge-V4	-6837.732	0.140	
	d	Ge-V3	-6837.576	0.296	
II	e	Ge-V1V2	-6727.528	0	Good
	f	Ge-V2V4	-6727.512	0.016	
	g	Ge-V2V3	-6727.211	0.317	
	h	Ge-V1V5	-6727.155	0.373	
	i	Ge-V1V6	-6726.274	1.254	
	j	Ge-V1V4	-6726.249	1.279	
	k	Ge-V1V3	-6726.220	1.308	
	l	Ge-V1V7	-6725.777	1.751	
	m	Ge-V1V8	-6726.084	1.444	
n	Ge-V1V9	-6725.816	1.712		
III	o	Ge-V1V2V10	-6617.829	0	Good
	p	Ge-V1V2V3	-6617.398	0.431	
	q	Ge-V1V2V11	-6616.186	1.643	

接着考虑两个空位次相邻的情形, 如图 2(h)—(k) 所示, 模型中空位对中心与锗原子的间距依次

增大, 从 1.36 Å 到 4.07 Å. 从表 2 组 II 的计算结果中可知, 模型 h, i, j, k 的能量依次增大. 在上述四个模型中 h 更稳定. 这与前面得到的结论一致, 即空位对中心与锗原子的间距越大, 锗 - 空位系统越不稳定.

最后考虑两个空位不相邻的情形. 仍然将两个空位视为空位对, 并得到它们在三维几何空间上的等效中心, 与两个空位相邻的情形相比, 此时空位组的大小和形状不一致. 如图 2(l)–(n) 所示, 此时空位对中心与锗原子的间距依次增大, 从 4.50 Å 到 6.65 Å, 但空位对间空位与空位的距离分别为 2.25 Å, 1.18 Å 和 1.96 Å. 从表 2 组 II 的计算结果中可知, 能量高低依次为模型 l, n, m. 这说明空位大小比锗与空位中心间距对锗 - 空位系统的影响更大.

比较组 II 中的 10 个模型, 从表 2 可知, 最稳定的结构是模型 e. 此外, 虽然模型 f 和 k 中锗与空位中心间距很接近 (4.02 Å 和 4.07 Å), 但是它们的空位大小不一样 (2.35 Å 和 3.84 Å), 计算显示模型 f 的能量低于模型 k 的 1.290 eV. 因此, 锗 - 空位系统的总能量随着两个空位间距的增大而增大, 即系统稳定性随晶胞中空位组的增大而降低. 由此表明, 当 GCZ 硅中有两个空位时, 空位趋于相互聚集. 这一结论在晶体学上并不难理解, 具有负体积的空位容易发生偏聚以减少与硅基体的界面能. 总之, 当 GCZ 硅中有两个空位时, 不论两个空位是先发生相互作用, 还是两个空位先后与锗原子发生作用, 空位都将分别处于锗原子同一等价共价键方向上的第一和第二近邻位. 即 GCZ 硅中的空位倾向于聚集到锗原子附近并与其相互作用形成 GeV2 复合体.

当锗 - 空位系统中出现三个空位时, 空位在硅晶格中的组合形式非常多, 这里仅考察三种最简单的情形. 即在组 II 最稳定模型 e 的基础上构建

了组 III 的模型 o–q, 如图 2 所示. 根据前面讨论得到的结论, 虽然模型 (q) 中锗与空位组中心间距最小, 但其空位组的面积最大 ($4.51 \times 10^{-20} \text{ m}^2$), 可以推测该模型能量在三个模型中最高; 而模型 o 和 p 的空位组形状和大小相同, 模型 p 中锗与空位组中心间距比模型 o 中的大 (3.95 Å 和 2.97 Å), 可推测模型 p 的能量应比模型 o 的更高. 由表 2 可知, 计算结果与推测的一致, 从而验证了前面得到的结论可以推广到更多空位的锗-空位系统中. 在分析上述 CASTEP 计算结果的基础上, 我们认为: 如果 GCZ 硅中存在多个空位时, 这些空位容易聚集到锗原子附近与之相互作用并可能形成一系列的锗 - 空位复合体.

文献 [7,8] 给出了不同锗浓度对 GCZ 硅片的影响. 杨德仁等提出锗 - 空位模型, 得出如下结论: 由于微量锗杂质可以在晶体生长冷却过程空位形核之前与空位作用形成锗 - 空位复合体, 从而改变 GCZ 硅中空位的形成过程, 并进而影响空位的分布特征. 我们的计算结果验证了他们的假设, 因此锗 - 空位复合体的结构模型是可靠的.

4 结论

我们利用第一性原理在超精细精度下研究了微锗掺杂硅单晶模型中锗与一个空位、两个空位和三个空位相互作用的情况, 得出如下结论: 1) 空位或者多个空位的等效中心与锗原子的间距越大, 模型越不稳定; 2) 如果空位聚集的数量越多, 则模型也越不稳定. 由此说明, 在微锗掺杂硅单晶中由于锗的引入, 空位容易团聚在锗原子附近, 而且单个空位与锗原子团聚的概率最大. 这验证了杨德仁等提出的锗的引入容易在硅单晶体内形成锗 - 空位复合体的设想.

- [1] Ryuta J, Morita E, Tanaka T, Shimanuki Y 1990 *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** L1947
- [2] Itsumi M, Akiya H, Ueki T, Tomita M, Yamawaki M 1996 *Jan. J. Appl. Phys.* **53** 812
- [3] Brown R A, Wang Z, Mori T 2001 *J. Cryst. Growth* **225** 97
- [4] Itsumi M 2002 *J. Cryst. Growth* **237–239** 1773
- [5] Sinno T, Dornberger E, von Ammon W, Brown R A, Dupret F 2000 *Mater. Sci. Eng. R* **28** 149
- [6] Yang D R, Yu X G, Ma X Y, Xu J, Li L B, Que D L 2002 *J. Cryst. Growth* **243** 371
- [7] Yu X G, Yang D R, Ma X Y, Li H, Shen Y J, Tian D X, Li L B, Que D L 2003 *J. Cryst. Growth* **250** 359
- [8] Chen J H, Yang D R, Ma X Y, Li H, Que D L 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 033526
- [9] Chen J H, Yang D R, Li H, Ma X Y, Que D L 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 073509
- [10] Nakamura K, Saishoji T, Kubota T, Iida T, Shimanuki Y, Kotooka T, Tomioka J 1997 *J. Cryst. Growth* **180** 61
- [11] Vanhellefont J, De Gryse O, Clauws P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 221903
- [12] Dornberger E, von Ammon W, Virbulis J, Hanna B, Sinno T 2001 *J. Cryst. Growth* **230** 291

- [13] Akatsuka M, Okui M, Sueoka K 2002 *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section* **186** 46
- [14] Fujita N, Jones R, Goss J P, Briddon P R, Frauenheim T, Oberg S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 021902
- [15] Sanati M, Estreicher S K 2005 *Phys. Rev.* **72** 165206
- [16] Xu J, Li F L, Yang D R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4113 (in Chinese) [徐进, 李福龙, 杨德仁 2007 物理学报 **56** 4113]
- [17] Xi G P, Ma X Y, Tian D X, Zeng Y H, Gong L F, Yang D R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7108 (in Chinese) [奚光平, 马向阳, 田达晰, 曾俞衡, 宫龙飞, 杨德仁 2008 物理学报 **57** 7108]
- [18] Chen J H, Wu T Q, Ma X Y, Wang L, Yang D R 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 123519
- [19] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [20] Guo Z H, Yan X H, Xiao Y 2010 *Phys. Lett. A* **374** 1534
- [21] Florence A J, Bardin J, Johnston B, Shankland N, Griffin T A N, Shankland K 2009 *Z. Kristallogr.* **30** 215

Ge-vacancy complexes in Ge-doped czochralski silicon crystal*

Wu Tai-Quan[†]

(Department of Physics, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(Received 30 April 2011; revised manuscript received 30 July 2011)

Abstract

The first-principles theory is used to study the interaction between the Ge atom and the vacancies in Ge-doped czochralski silicon. The CASTEP calculation shows the stable structural model of Ge atom and one vacancy, two vacancies and three vacancies through the distance between the Ge atom and vacancy (or the vacancy centers) and the size of the area (or volume). The calculation shows that the Ge atom introduced into the GCZ Si crystal tends to accumulate with the vacancy and then seeds for the Ge-vacancy complexes.

Keywords: Ge-doped czochralski silicon, Ge-V complexes, CASTE, first-principles theory

PACS: 31.15.Ar, 61.72.Bb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904134 and 10802083) and the Innovation Team Funding of Zhejiang Province, China (Grant No. 2009R50005).

[†] E-mail: buckyballing@hotmail.com