

コア準位XPSによる Si中のBクラスターの同定： 第一原理的研究

山内 淳¹, 吉本芳英², 諏訪雄二³
慶大理工¹, 鳥取大工², 日立中研³

2012年3月17日

「コンピューティクスによる物質デザイン：
複合相関と非平衡ダイナミクス」研究会
於 東京大学本郷キャンパス

研究背景(1)

素子微細化

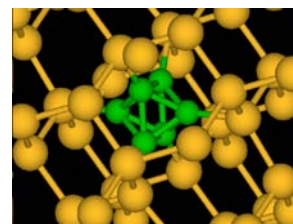
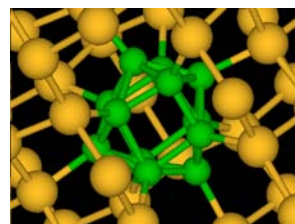
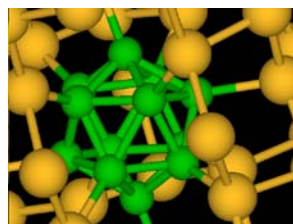
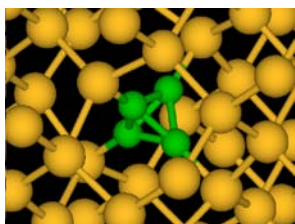


高濃度ドーピング



欠陥(クラスター)生成

- 理論的には、エネルギー安定性を基本として種々の議論、モデル提案が行われている。




- 欠陥自体の濃度が低いために、高い検出感度が必要とされ、実験的には難しい状況である。

研究背景(2)

高輝度放射光の利用(SPRING8)
により、B1s XPS信号強度を確保

Plasma doping試料

K. Tsutsui, *et al.*, J. Appl. Phys.
104 093709 (2008). 

A. Uedono, *et al.*,
Jpn. J. Appl. Phys. 49 051301 (2010).
+陽電子消滅

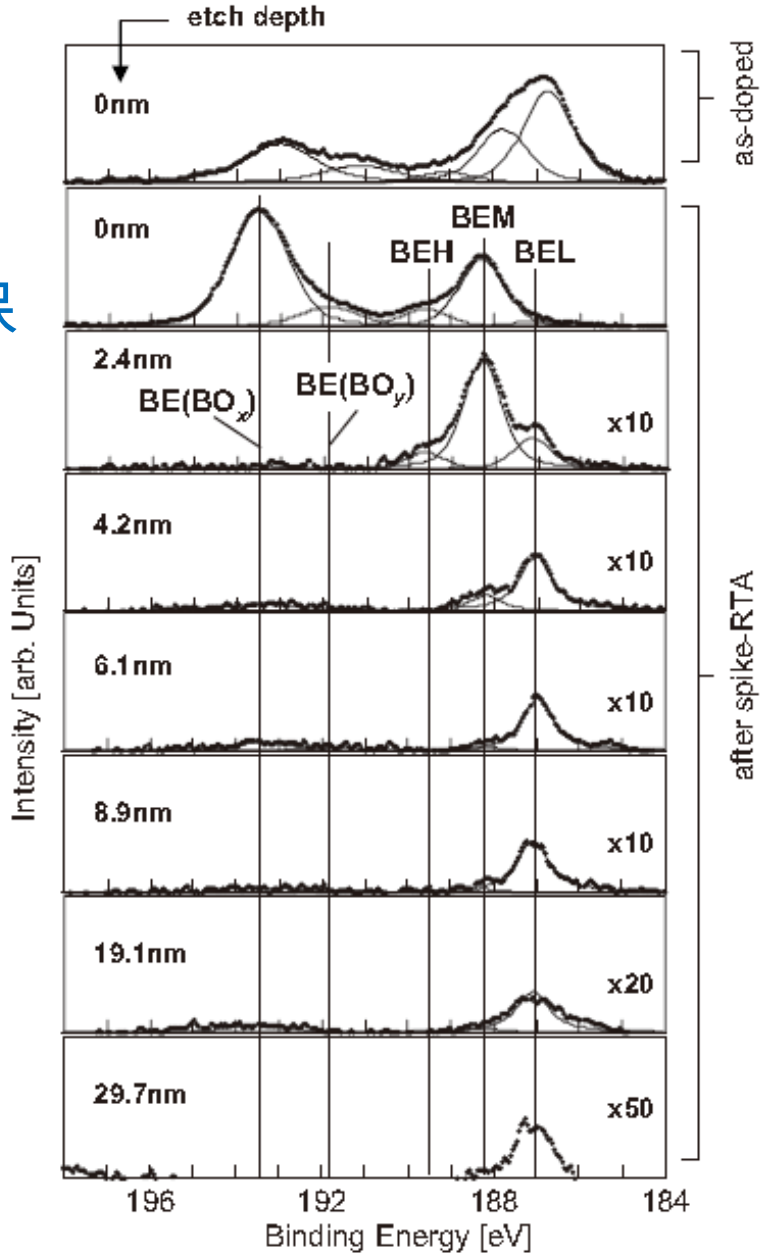


FIG. 3. B 1s spectra with etched depth as a parameter for the spike-RTA sample. The spectrum for the as-doped sample without etching is also shown for reference.

研究背景(3)

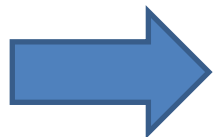
格子欠陥系 X P S 計算の課題

- 境界条件の慎重な検討
 - モデル境界での静電ポテンシャル
 - モデルサイズ依存性のチェック⇒大規模計算



複数欠陥の比較

- 擬ポテンシャルの使用
 - 通常、core電子は露わに取り扱わない

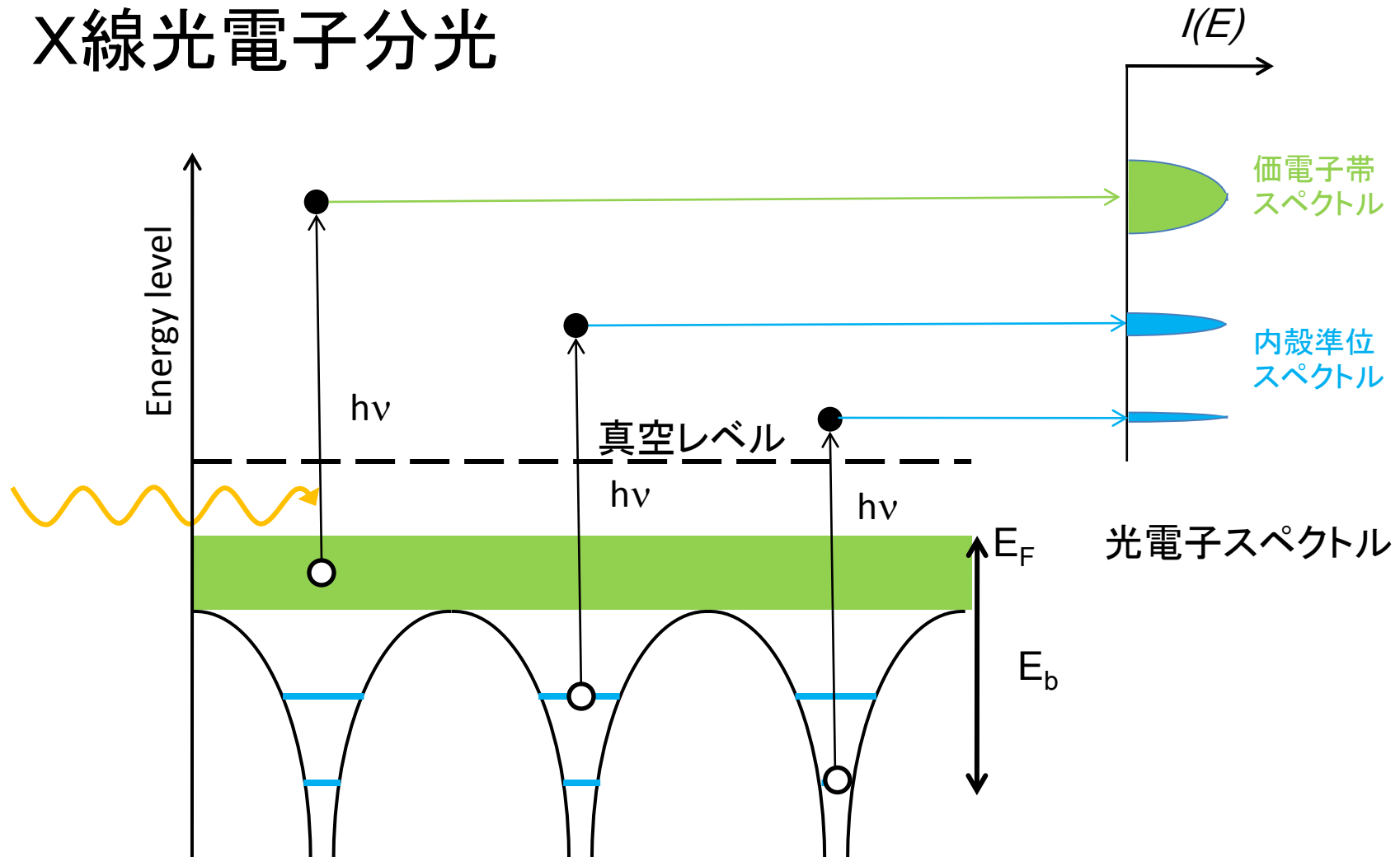


研究目的

**DFTによる高精度計算の実証
種々の実験を説明するモデル探索**

XPSとは

- XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)
X線光電子分光



XPSスペクトルの計算方法

- XPS束縛エネルギー: $\xi = E_{\text{exact}} [N - 1] - E_{\text{exact}} [N]$

- 密度汎関数法(DFT)による計算方法

- Δ SCF法

$$E_{\text{DFT}} [N - 1] - E_{\text{DFT}} [N]$$

- Slater's transition state(STS)法

$$\varepsilon_i \left[N - \frac{1}{2} \right] \approx E_{\text{DFT}} [N - 1] - E_{\text{DFT}} [N]$$

- Frozen orbital approximation(DFT固有値)

軌道緩和等が無視でき、静電ポテンシャル差のみが反映されるとすれば妥当

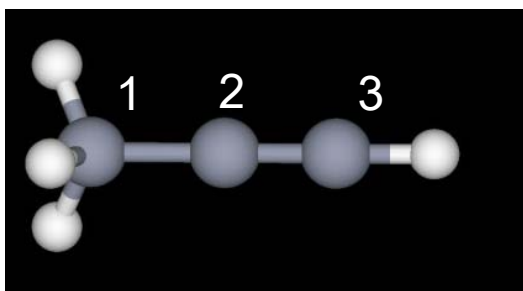
内殻準位を扱える擬ポテンシャル

- Ultrasoft擬ポテンシャル
 - D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 7892 (1990).
 - Multi-reference機能 : コアを直接取り扱う.
 - Δ SCF, STS法, 固有値
- Screened Core-Hole擬ポテンシャル
 - E. Pehlke and M. Scheffler, PRL 71 2338 (1993).
 - 内殻準位にホールを含んだ系をコアとして扱う.
 - Δ SCF

分子系でのテスト

CH₃CCH

propyne, methylacetylene

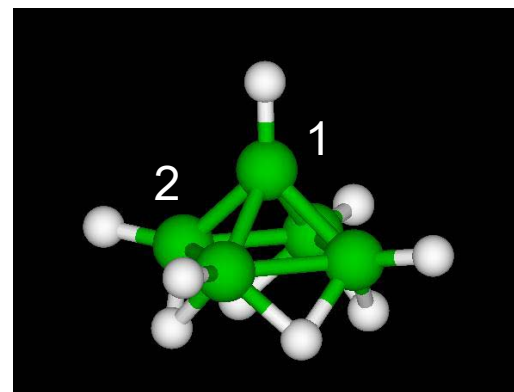


PBE96

(eV)	固有値 ^A	STS	ΔSCF	ΔSCF (SCH)	Exp.
C1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.29	0.59	0.60	0.80	0.70
C3	0.68	1.08	1.09	1.41	1.37

B₅H₉

pentaborane(9)



(eV)	固有値 ^A	STS	ΔSCF	ΔSCF (SCH)	Exp.
B2-5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B1	1.58	1.70	1.67	1.90	1.9

^A: frozen orbital approximation

ΔSCF: $E(\text{XPS}) = E(n) - E(n-1)$

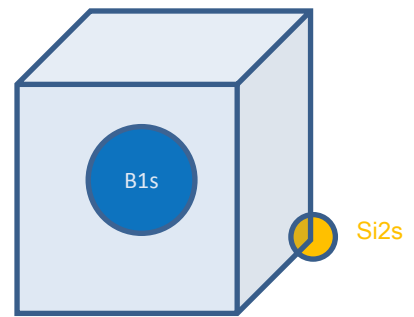
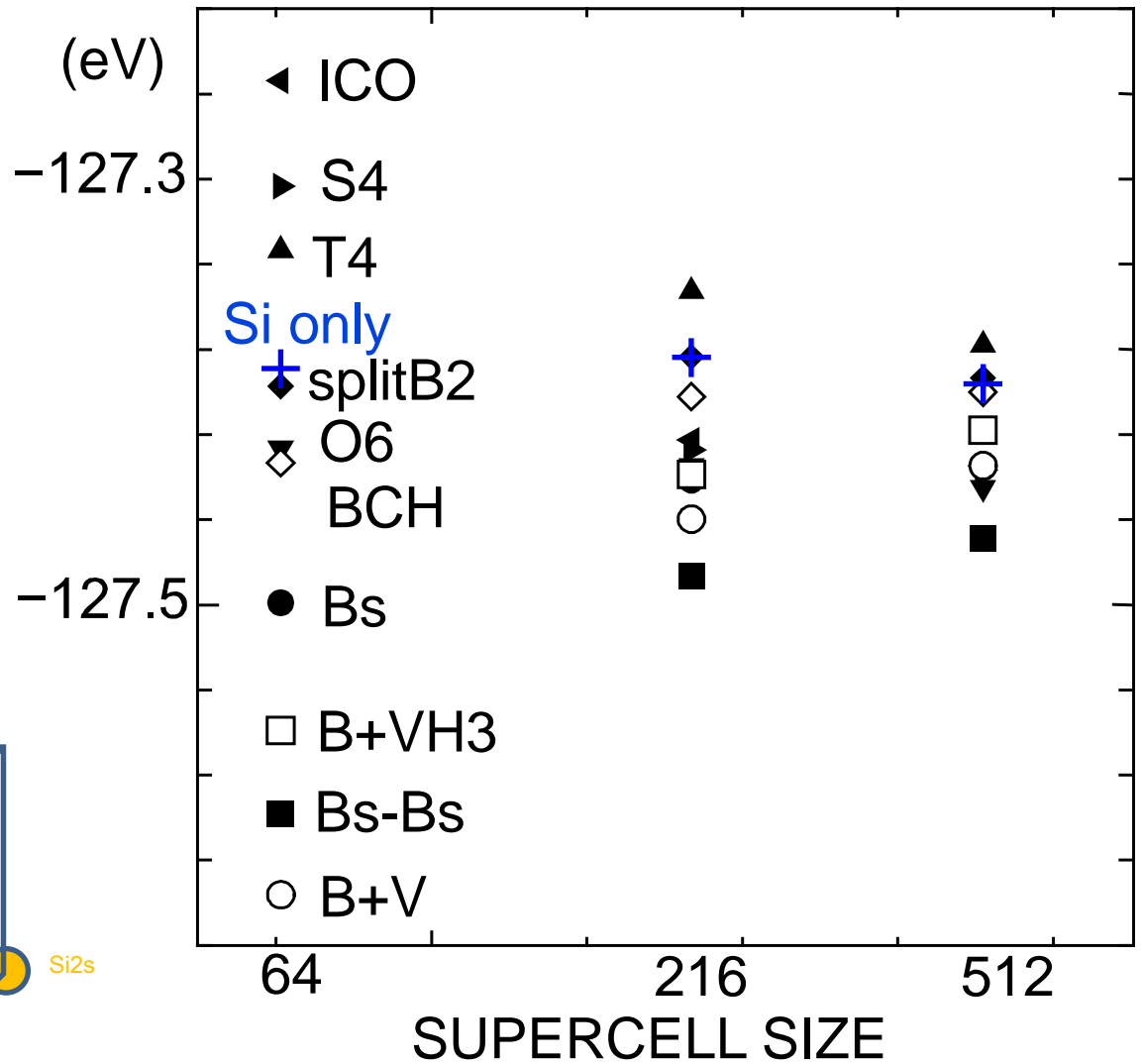
STS: Slater's Transition State method

SCH: Screened Core-Hole pseudopotential

Exp: A. A. Bakke, *et al.*, J. Elec. Spect. Rel. Phenom **20** 333 (1980)

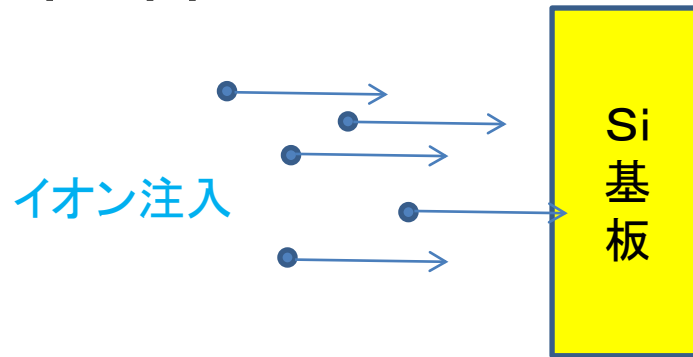
境界条件テスト

Si2s BINDING ENERGY

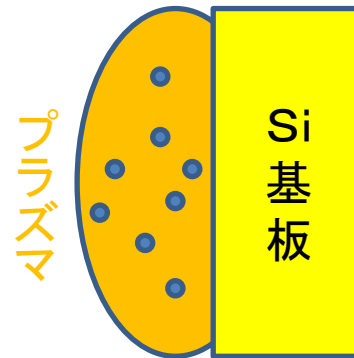


結果

- イオン注入試料



- プラズマドーピング試料



イオン注入試料

Bsを基準として、相対スペクトルのみを議論

二十面体(ICO) B12

実験的に提案

I. Mizushima, *et al.*, APL (1993).

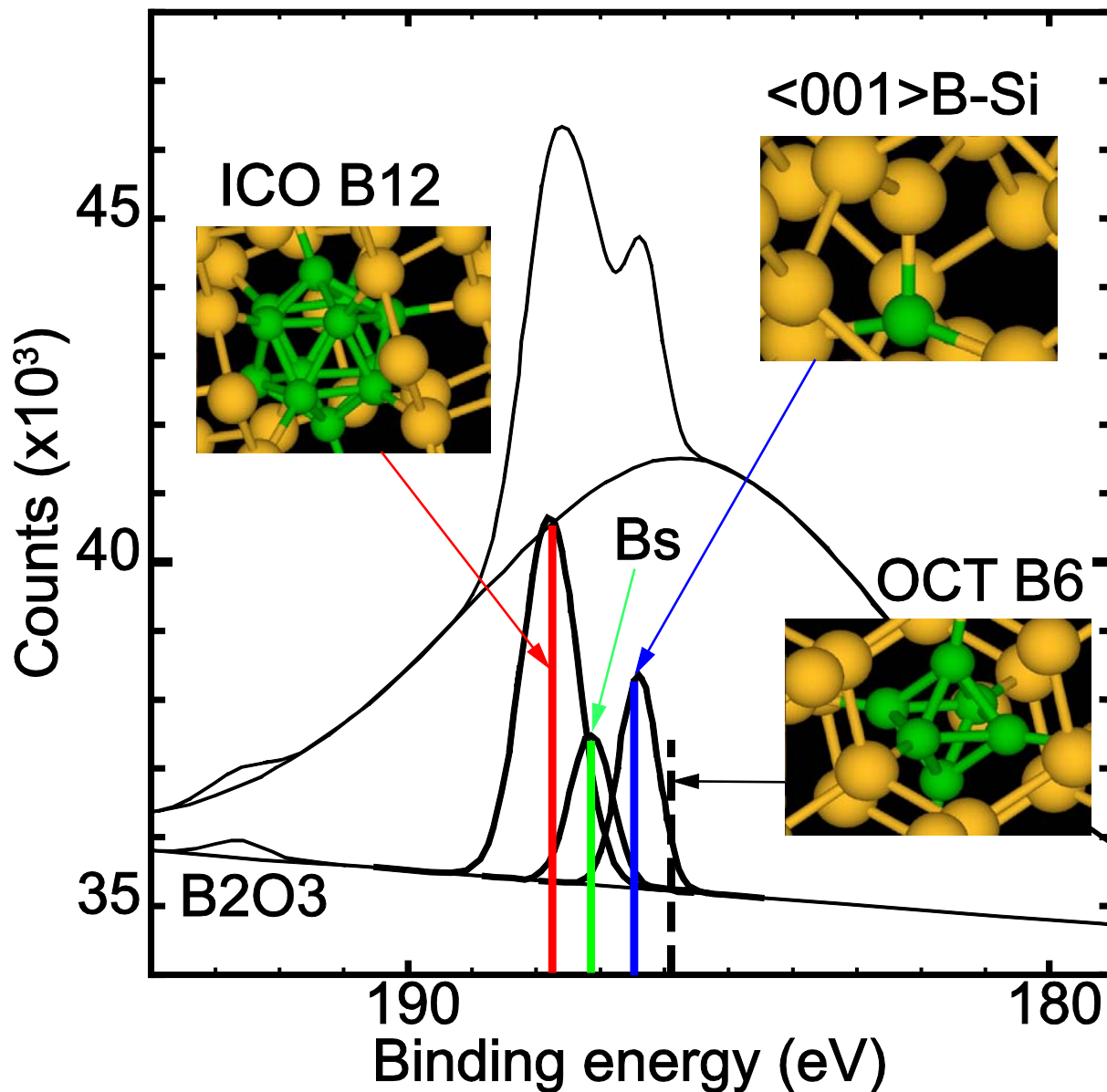
エネルギー安定性, 電気活性

JY, *et al.*, PRB (1997).

赤外吸収分光

JY, *et al.*, *phys. stat. sol. (b)* (1998).

実験的には3個に割り当てられている。



I. Mizushima, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 63 373 (1993).

前出実験の先行XPS計算

- 八面体(OCT)B6の提案

DVX α 法 + クラスタモデルを用いたSlater's transition state法によるXPS計算から

(K. Ohmori, *et al.*, App. Phys. Lett. **87** 112101 (2005).)

- その後、Cubo-Octahedron型B12も候補に

(K. Ohmori, *et al.*, Jpn. J. App. Phys. **46** 14 (2007).)

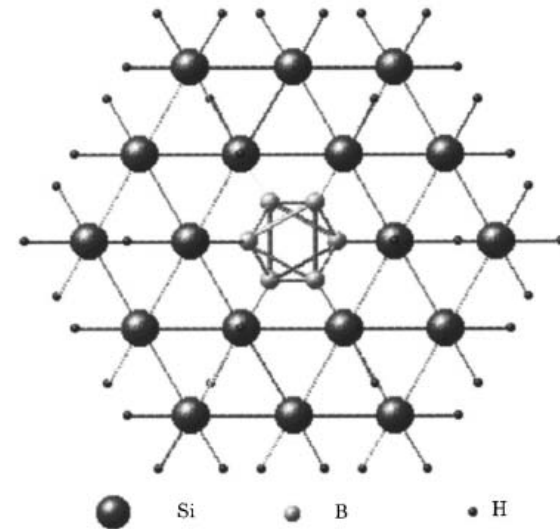
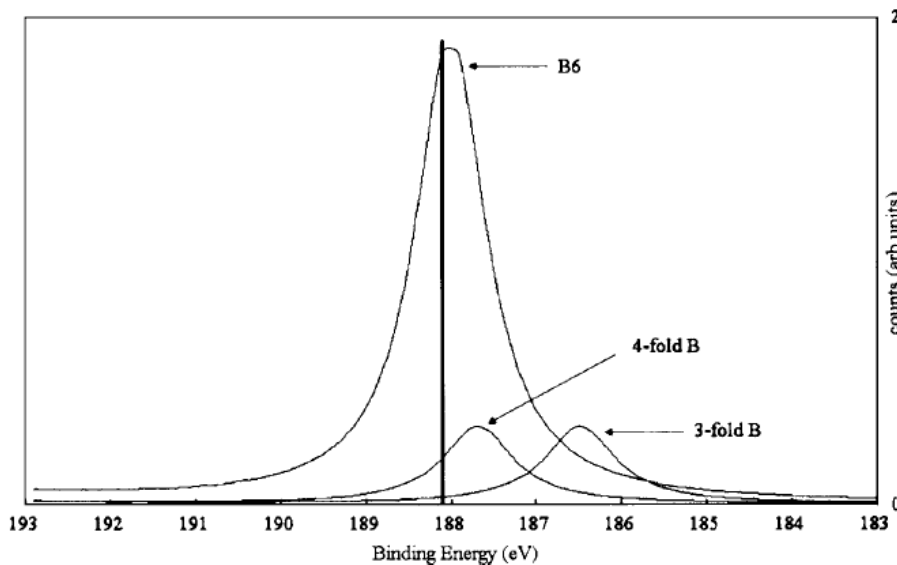


FIG. 1. B₆Si₄₂H₄₂ cluster model without lattice relaxation, based on the structure of a perfect silicon crystal with a B₆ cluster located at the divacancy V₂ site.

実験データは水島等のもを用いる。

異なるクラスタモデル使用のため、誤った結論となった。

プラズマドーピング試料

XPS計算より
BEH候補：該当なし

BEM候補：
 B_s -Si@T: 1.15eV

電氣的に不活性で実験と整合

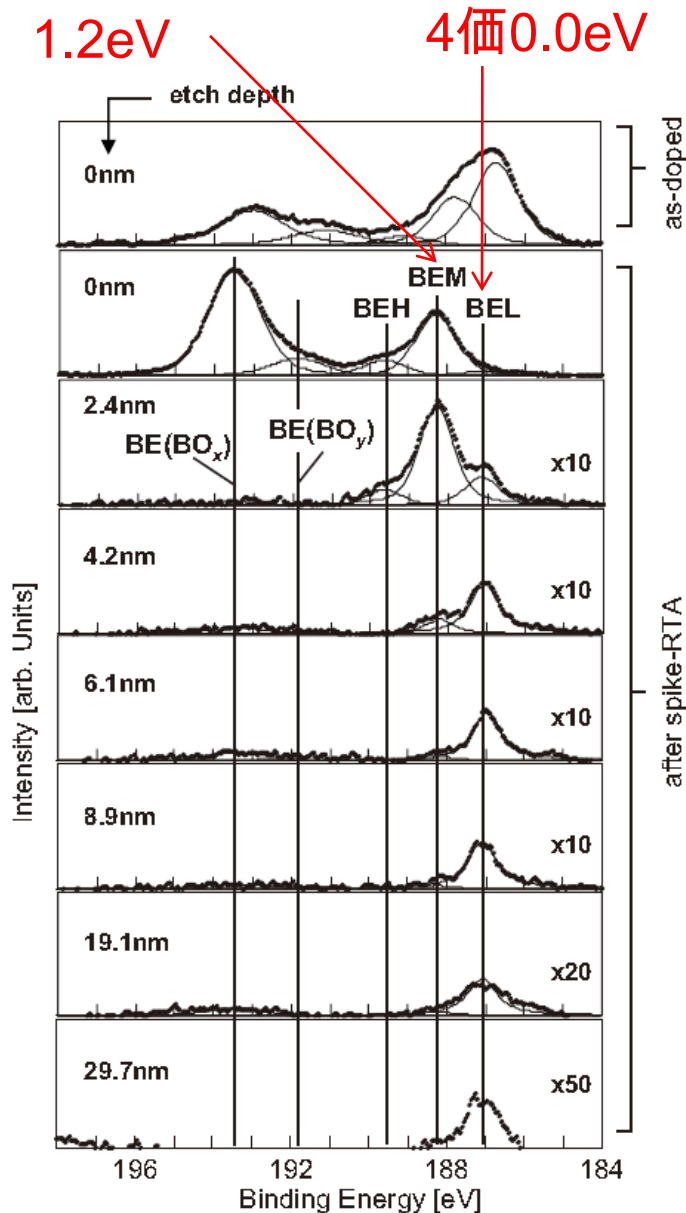
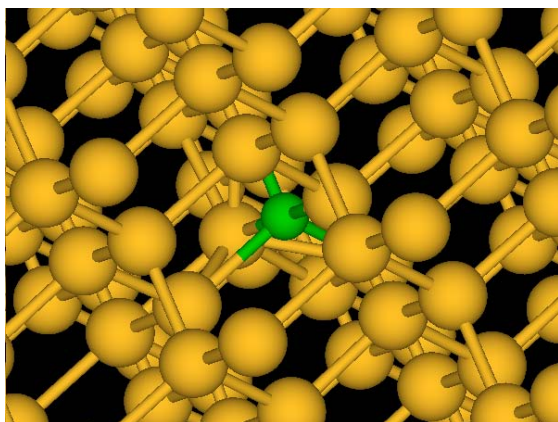
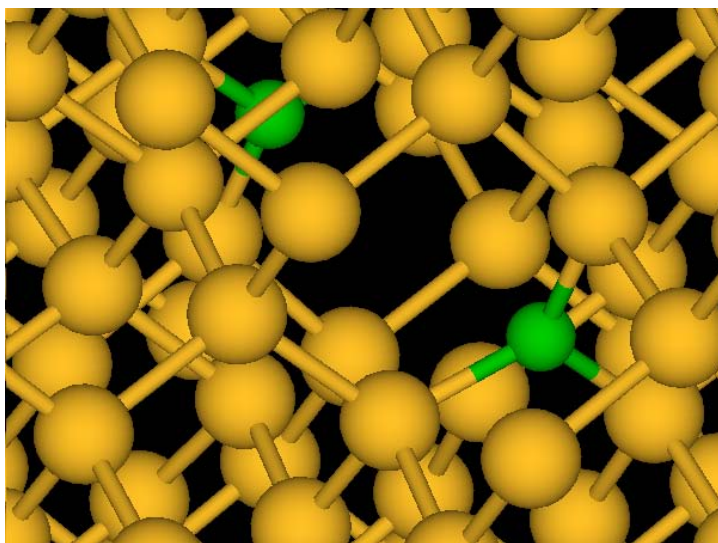


FIG. 3. B 1s spectra with etched depth as a parameter for the spike-RTA sample. The spectrum for the as-doped sample without etching is also shown for reference.

プラズマドーピング試料 (as-doped)

陽電子消滅測定により、**as-doped**では
Divacancy+2Bsの存在が示唆されている。



● Divacancy+2Bsの計算からは-0.15eV

● Mono/di-vacancy+Bs(+H)を含む欠陥は
+-0.25eVの範囲に分布している。
分離は容易ではないが、as-dopedに
多く含まれている可能性がある。

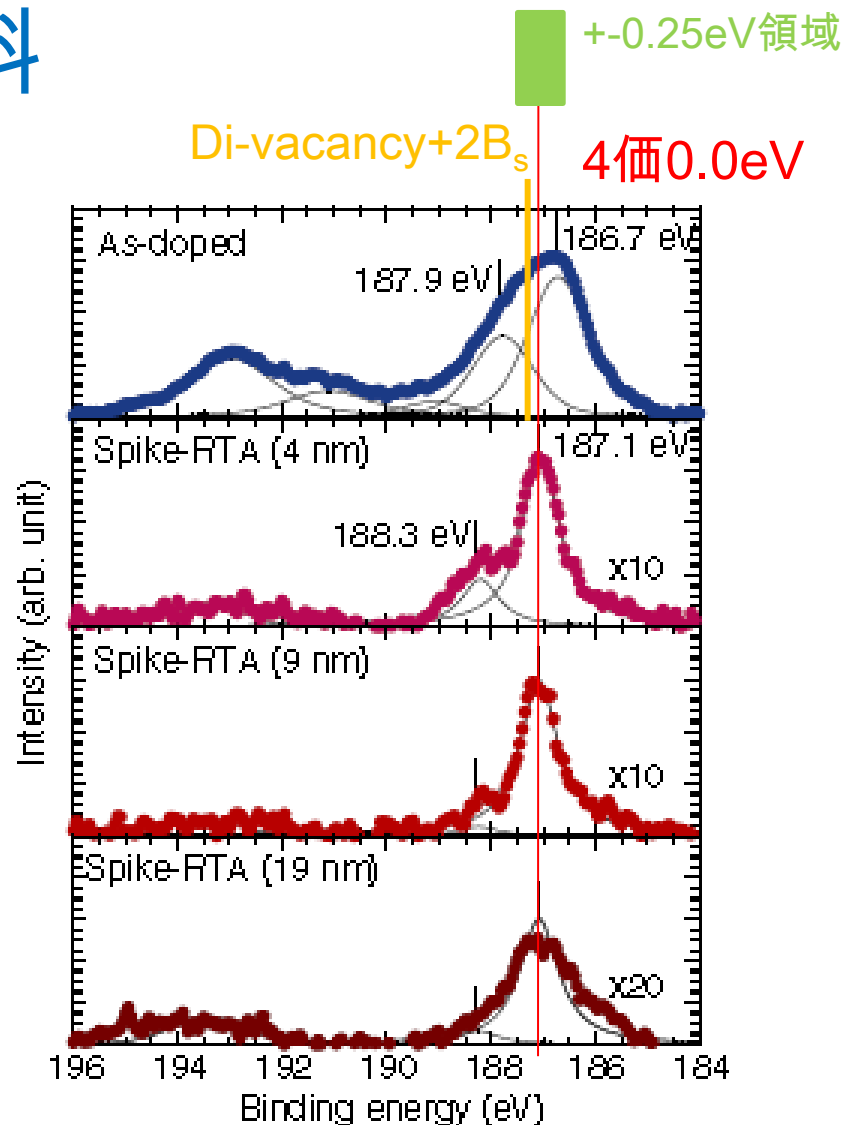


Fig. 7. (Color online) B 1s spectra observed for the as-doped sample and the sample after spike RTA with different etching depths.

Summary

- 境界条件の評価を考慮し、XPS計算を第一原理的手法を用いて行った。
- イオン注入後に活性となるB種は、二十面体B12クラスターであり、3配位Bは $\langle 001 \rangle$ -B-Si欠陥と同定できた。
- Plasma dopingにおいても、アニール後試料ではBs-Si@TをBEM候補として提案し、as-depo試料に関してはdivacancy+B2等の実験を支持する結果が得られた。