

## Першопринципне моделювання взаємодії крайової дислокації з домішковими атомами кисню та вуглецю в кремнії

Т.В. Горкавенко<sup>1</sup>, І.В. Плющай<sup>1</sup>, О.І. Плющай<sup>2</sup>, В.А. Макара<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

<sup>2</sup> Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульв. Академіка Вернадського, 36, 03142 Київ, Україна

(Одержано 23.02.2017, у відредагованій формі – 25.07.2017, опубліковано online 27.07.2017)

Проведено *ab initio* розрахунок взаємодії крайової дислокації з домішковими атомами кисню та вуглецю в надкомірці з 180 атомів кремнію. Розрахунок проведено методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні. Отримані криві взаємодії домішкових атомів кисню та вуглецю з крайовою дислокацією в кремнії. Встановлено рівноважне положення домішкових атомів поблизу ядра дислокації, обраховані енергії зв'язку домішкових атомів кисню та вуглецю з крайовою дислокацією. Представлені та проаналізовані електронні спектри надкомірки з 180 атомів кремнію, що містить диполь з двох крайових дислокацій та домішкові атоми кисню та вуглецю поблизу ядер дислокацій, при різних положеннях домішок. Результати розрахунків проаналізовано з точки зору можливості виникнення зонного магнетизму.

**Ключові слова:** Електронна структура, Крайова дислокація, Домішка кисню, Домішка вуглецю, Кремній, Магнітне впорядкування.

DOI: [10.21272/jnep.9\(4\).04025](https://doi.org/10.21272/jnep.9(4).04025)

PACS numbers: 71.22. + i, 71.55. – i

### 1. ВСТУП

Кремній залишається основою сучасної мікроелектроніки. Наявність та взаємодія дефектів, зокрема дислокаційно-домішкова взаємодія, в монокристалах кремнію впливає на технологічно важливі властивості елементів електронних пристроїв [1-3] та є об'єктом інтенсивного дослідження й тепер.

В роботі [4] методом Оже-електронної спектроскопії було встановлено, що вздовж ліній дислокацій і в місцях перетину ліній дислокацій в кристалічному кремнії накопичуються домішки, в основному кисень. Кисень накопичується в областях максимальної зміни деформаційного потенціалу, біля ядер дислокацій, та складає добре відомі атмосфери Коттрелла. В роботі [5] було показано, що збільшення концентрації кисню в дислокаційному кристалі кремнію чинить такий же ефект механічного зміцнення, що й зменшення густини дислокаційних джерел. Дислокаційно-домішкову взаємодію на практиці використовують для запобігання викривлення в процесі термообробки кремнієвих пластин, а також для генерування шкідливих домішок з електрично-активної області приладу. Таким чином, розуміння природи дислокаційно-домішкової взаємодії має не лише науковий інтерес, але й практичну цінність.

На сьогоднішній день теоретичних досліджень дислокаційно-домішкової взаємодії майже не проводилось. Нам відомо лише кілька робіт по розрахунку енергії взаємодії точкових дефектів з дислокаціями в кремнії. Варіаційним методом з використанням функцій гауссовського типу розрахована енергія взаємодії домішок, що утворюють молекулярний іон, на дислокації, в залежності від відстані між ними [6]. Показано, що внаслідок осідання молекул на дислокаціях, рівноважні відстані зменшуються майже втричі, а енергія зв'язку зростає на порядок і становить 73меВ. У роботі [7] методом ЛКАО розра-

ховано енергію зв'язку домішкових атомів кисню, вуглецю, азоту та фосфору з частковою дислокацією Шоклі в кристалі кремнію в залежності від типу точкового дефекту (занурення, заміщення) та від розміру домішкового кластеру.

Крім того, останнім часом з'явилися нові експериментальні дані про вплив магнітного поля на домішково-дислокаційну взаємодію в кремнії [8]. Але поки що не існує послідовної теорії, яка б дозволяла пояснити вплив магнітного поля на дефектну структуру діамантних напівпровідників.

З огляду на вищесказане метою даної роботи було встановлення енергії взаємодії домішок кисню та вуглецю з крайовою дислокацією в кремнії, дослідження зміни електронної структури в залежності від розташування домішок та аналіз можливості формування магнітних моментів на обірваних зв'язках в ядрі крайової дислокації та домішках в кремнії.

### 2. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У даній роботі було проведено першопринципне моделювання взаємодії домішок кисню та вуглецю з крайовою дислокацією в кремнії. Для цього було виконано ряд *ab initio* розрахунків повної енергії та електронних спектрів надкомірки з 180 атомів кремнію, що містила диполь з двох крайових дислокацій та два атоми О (С), поміщених в область ядра дислокації, при різних положеннях домішок. Було використано метод функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні, реалізований за допомогою пакета програм ABINIT.

Надкомірка будувалась наступним чином: спочатку ми побудували надкомірку з 192 атомів кремнію ( $a_x = 4a(1 \ 1 \ 1)$ ,  $a_y = 2a(1 \ -1 \ 0)$ ,  $a_z = a(1/2 \ 1/2 \ -1)$ , де  $a = 10,2665a_0$  – період ґратки монокристалічного

кремнію в радіусах Бора  $a_0$ ). Потім половина атомів з однієї атомної площини (12 атомів) були вилучені, тобто отримали надкомірку зі 180 атомів кремнію. Таким чином, утворився диполь з двох крайових дислокацій, що можуть рухатися в площині ковзання (111). Періодичне повторення цієї надкомірки в просторі формує своєрідний «ліс» з паралельних дислокацій густиною  $\sim 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Звісно, що це досить висока концентрація дислокацій, яка може реалізуватися лише поблизу межі гетеропереходу в епітаксійних гетероструктурах на основі Si [9] або може бути модельним об'єктом для аналізу особливостей електронної структури поблизу ядра дислокації.

Було виконано чисельний відпал «вихідної» дефектної надкомірки. На першому етапі відпалу атомні позиції змінювалися відповідно до діючих на атоми сил, розрахованих з перших принципів. На другому етапі чисельного відпалу крім зміни атомних позицій було дозволено також зміну розмірів надкомірки вздовж вектора Бюргерса, відповідно до діючих напружень.

На рис. 1а показано залежність зміни повної енергії ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) надкомірки з 180 атомів кремнію, що містить диполь з двох крайових дислокацій та два домішкові атоми О в області ядер дислокацій в залежності від положення домішкових атомів. Рухаючи домішкові атоми перпендикулярно до лінії дислокації, було встановлено рівноважне положення точкових дефектів. Виявилось, що рівноважне положення домішкових атомів кисню знаходиться на  $\sim 6\%$  ближче до ядра дислокації у порівнянні з раніше передбаченим [10] положенням атома кисню поблизу ядра дислокації.

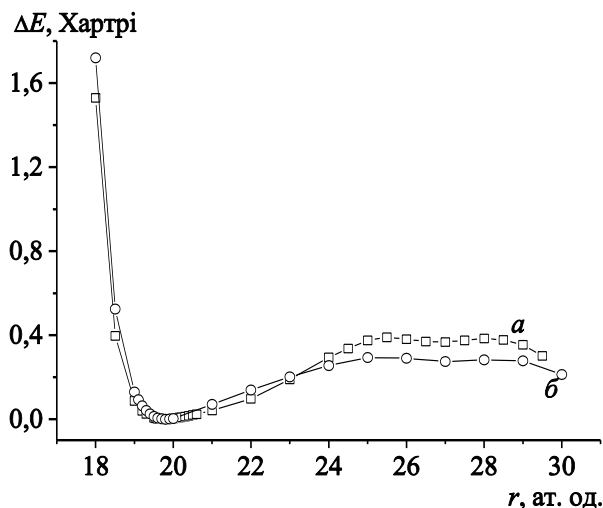


Рис. 1 – Зміна повної енергії ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) надкомірки з 180 атомів кремнію, що містить диполь з двох крайових дислокацій та два домішкові атоми О (а) та С (б) в області ядер дислокацій в залежності від положення домішкових атомів

Аналогічна поведінка спостерігається для випадку вуглецю поблизу ядер дислокацій у надкомірці з 180 атомів кремнію (див. рис. 1б). Рівноважне положення домішкових атомів вуглецю знаходиться на  $\sim 1\%$  далі від ядра дислокації у порівнянні з домішковими атомами кисню.

Слід зазначити, що в цілому криві зміни повної енергії обраної надкомірки по вигляду відповідають

загально відомому потенціалу парної взаємодії Ленарда-Джонса, що свідчить про адекватність наших розрахунків. Обрахувавши глибину потенційної ями, ми визначили енергію зв'язку домішкових атомів кисню (вуглецю) з крайовою дислокацією. Виявилось, що енергія зв'язку кисню з крайовою дислокацією становить 5.3 еВ на один атом кисню, енергія зв'язку вуглецю з крайовою дислокацією становить 4.08 еВ на один атом вуглецю. Визначене нами значення енергії зв'язку кисню з крайовою дислокацією в кремнії майже у 1.5-1.8 разів більше від експериментально визначених 3 еВ [5] та 3.6 еВ [11]. Такі великі значення енергії зв'язку свідчать про можливість утворення домішкових атмосфер навколо ядер дислокацій.

$n(E)$ , ел./Хартрі/комірка

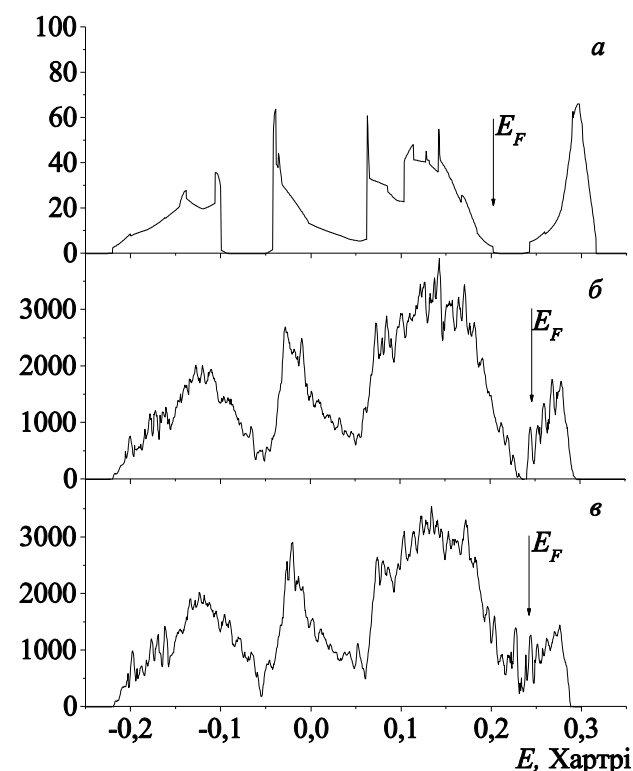


Рис. 2 – Енергетична залежність густини електронних станів: а – чистого кремнію, б – надкомірки з дислокаційним диполем та киснем в рівноважному положенні поблизу ядра дислокації, в – надкомірки з дислокаційним диполем та киснем, коли повна енергія цієї надкомірки виходить на полицьку

Також в даній роботі було проведено дослідження зміни електронної структури обраної надкомірки в залежності від положення домішкових атомів. На рис. 2 показано енергетичну залежність густини електронних станів чистого кремнію (а), надкомірки з дислокаційним диполем та киснем в рівноважному положенні поблизу ядра дислокації (б) та надкомірки з дислокаційним диполем та киснем, коли повна енергія цієї надкомірки виходить на полицьку (в). Як і в раніше розрахованих нами спектрах надкомірки кремнію з різними дефектами [10, 12], в даному випадку можна виділити в забороненій зоні наявність гострого піку поблизу рівня Фермі під зоною

провідності. При чому у випадку рівноважного положення кисню поблизу ядра дислокації цей пік є більш виразним.

При розташуванні атома вуглецю поблизу ядра дислокації, електронні спектри виглядають аналогічно (рис. 3а, б). Пік, пов'язаний з наявністю домішкового атома вуглецю в околі ядра крайової дислокації є більш гострим і у  $\sim 1.5$  рази вище за пік, пов'язаний з наявністю домішкового атома кисню в околі ядра крайової дислокації. Слід зазначити, що при розташуванні домішкових атомів (при чому у випадку С більш виражено) у рівноважному положенні в околі ядра дислокації, можна спостерігати часткове відокремлення дислокаційної підзони біля дна зони провідності та потрапляння рівня Фермі в утворену локальну псевдоцілину. Останнє є досить характерною поведінкою, що свідчить про зменшення енергії електронної підсистеми. Також слід відмітити, що як у випадку домішкового кисню, так і у випадку вуглецю в положенні, коли повна енергія надкомірки виходить на полицю, майже зникає заборонена зона, а домішковий пік фактично стає частиною зони провідності.

Проаналізуємо наші розрахунки з точки зору можливості виникнення зонного магнетизму. Утворення домішкового піку в області забороненої зони є типовим для напівпровідників. Для виникнення магнітного впорядкування за зонною схемою, згідно з критерієм Стонера, необхідна наявність саме напівзаповненої вузької підзони в околі рівня Фермі [12]. Якраз такими є домішкові субпіки (див. рис. 2б, в та рис. 3), пов'язані з наявністю дислокаційного диполя та домішкових атомів О та С, відповідно. Слід зазначити, що при рівноважному положенні домішок О та С в околі ядра дислокації домішкова підзона майже повністю заповнена, тобто рівень Фермі знаходиться в кінці цього піка, що відповідає мінімуму енергії. Це можна пояснити частковою компенсацією обірваних зв'язків на дислокації домішковими атомами. В інших випадках рівень Фермі потрапляє в область максимуму домішкового піка. Отже, домішкова підзона в даному випадку є напівзаповненою. Дану ситуацію проілюстровано випадком розташування домішок в області ядра дислокації, коли повна енергія надкомірки виходить на полицю (рис. 2в та рис. 3б). Отже, при зануренні домішкових атомів О та С в область ядра дислокації у надкомірку з 180 атомів кремнію може відбуватись виникнення локального магнітного впорядкування, при чому даний ефект більш виражений не в рівноважному положенні домішок, тобто

коли компенсація обірваних зв'язків дислокації домішками є менш виразною.

$n(E)$ , ел./Хартрі/комірка

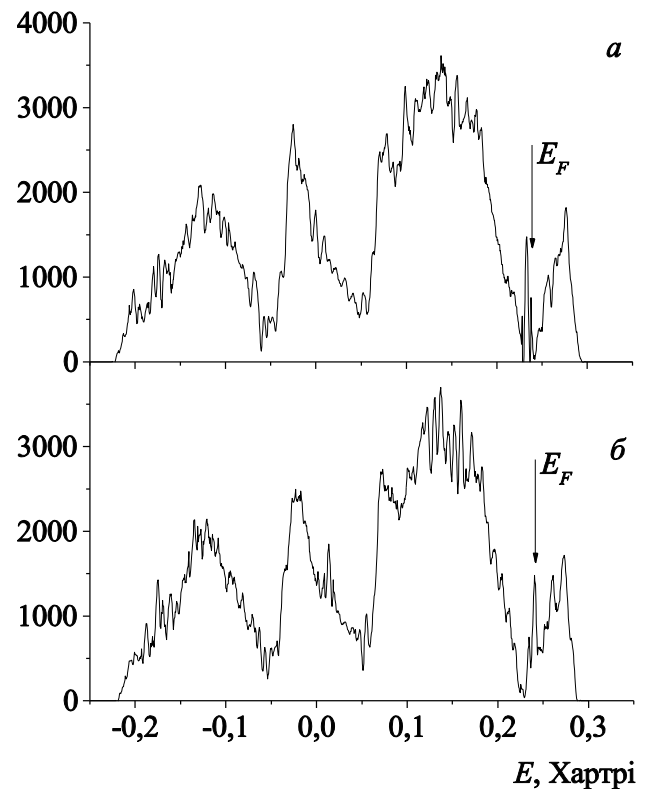


Рис. 3 – Енергетична залежність густини електронних станів: а – надкомірки з дислокаційним диполем та вуглецем в рівноважному положенні поблизу ядра дислокації, б – надкомірки з дислокаційним диполем та вуглецем, коли повна енергія цієї надкомірки виходить на полицю

### 3. ВИСНОВКИ

У ході проведеного нами першопринципного розрахунку електронної структури надкомірки з 180 атомів кремнію з крайовою дислокацією та домішками О та С в області ядра дислокації, було встановлено рівноважне положення домішок, обраховані енергії зв'язку атомів кисню та вуглецю з крайовою дислокацією. Виконано аналіз електронних спектрів обраної надкомірки при різних положеннях домішок. Встановлено, що за рахунок наявності даної дефектної структури в кремнії можливе виникнення зонного магнетизму в місцях збільшеної концентрації дефектів.

## Первопринципное моделирование взаимодействия краевой дислокации с примесными атомами кислорода и углерода в кремнии

Т.В. Горкавенко<sup>1</sup>, И.В. Плющай<sup>1</sup>, А.И. Плющай<sup>2</sup>, В.А. Макара<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина

<sup>2</sup> Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, бульв. Академика Вернадского, 36, 03142 Киев, Украина

Проведен *ab initio* расчет взаимодействия краевой дислокации с примесными атомами кислорода и углерода в сверхъячейке из 180 атомов кремния. Вычисления проводились методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении. Получены кривые взаимодействия примесных атомов кислорода и углерода с краевой дислокацией в кремнии. Установлено равновесное положение примесных атомов в области ядра дислокации, рассчитаны энергии связи атомов кислорода и углерода с краевой дислокацией. Представлены и проанализированы электронные спектры сверхъячейки из 180 атомов кремния, содержащей диполь из двух краевых дислокаций и примесные атомы кислорода и углерода в области ядер дислокаций, при разных положениях примеси. Результаты расчетов проанализированы с точки зрения возможности возникновения зонного магнетизма.

**Ключевые слова:** Электронная структура, Краевая дислокация, Примесь кислорода, Примесь углерода, Кремний, Магнитное упорядочение.

## Ab Initio Modelling of Interaction of the Edge Dislocation with Oxygen and Carbon Impurity Atoms in Silicon

T.V. Gorkavenko<sup>1</sup>, I.V. Plyushchay<sup>1</sup>, O.I. Plyushchay<sup>2</sup>, V.A. Makara<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup> G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, 36, Academic Vernadsky Boulevard, 03142 Kyiv, Ukraine

Ab initio calculation of interaction of the edge dislocation with oxygen and carbon impurity atoms in supercell composed of 180 Si atoms are presented. The density functional theory in the general gradient approximation has been used for numerical calculation. The interaction curves of edge dislocations with oxygen and carbon impurities in silicon are obtained. The equilibrium positions of impurity atoms in the vicinity of the edge dislocation nucleus, and the binding energy of oxygen and carbon impurity atoms with edge dislocation are calculated. The electronic spectra of supercell (composed of 180 Si atoms) with dipole of two edge dislocations with oxygen and carbon impurities in different positions are presented and analyzed. Results of calculations are analyzed in terms of the possible formation of the band magnetism.

**Keywords:** Electronic structure, Edge dislocation, Oxygen impurity, Carbon impurity, silicon, Magnetic ordering.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Defects in Microelectronic Materials and Devices* (Ed. D.M. Fleetwood, S.T. Pantelides, R.D. Schrimpf) (London-New York: CRC Press: 2008).
2. D.A. Drabold, S. Estreicher, *Theory of Defects in Semiconductors* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2007).
3. D.B. Holt, B.G. Yacobi, *Extended Defects in Semiconductors: Electronic Properties, Device Effects and Structures* (Cambridge University Press: 2014).
4. М.А. Глауберман, О.А. Кулініч, В.В. Єгоров, Н.А. Каніщева, В.В. Козел, *ФХТТ* 5 No 1, 38 (2004) (М.А. Hlauberman, O.A. Kulinich, V.V. Yehorov, N.A. Kanishcheva, V.V. Kozel, *Phys. Chem. Solid State* 5 No 1, 38 (2004)) [In Ukrainian].
5. K. Sumino, M. Imai, *Phil. Mag. A* 47 No 5, 753 (1983).
6. М.І. Молоцкий, Г.Г. Попов, *ФТТ* 25 No 11, 2014 (1991) (M.I. Molotskiy, G.G. Popov, *Semiconductors* 25 No 11, 2014 (1991)) [In Russian].
7. K. Masuda-Jindo, K. Kojima, S. Kawado, *Defect control in semiconductors*, 1369 (North-Holland: Elsevier Science Publishers: 1990).
8. I. Yonenaga, K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* 101, 053528 (2007).
9. A.A. Shklyayev, F.N. Dultsev, K.P. Mogilnikov, A.V. Latyshev, M. Ichikawa, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 025402 (2011).
10. I.V. Plyushchay, O.I. Plyushchay, V.A. Makara, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 36 No 5, 589 (2014).
11. I. Yonenaga, *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 6, 355 (2003).
12. І.В. Плющай, В.А. Макара, О.І. Плющай, *Доповіди НАНУ* 9, 82 (2011) (I.V. Plyushchay, V.A. Makara, O.I. Plyushchay, *Dopovidi NANU* 9, 82 (2011)) [In Ukrainian].