

## Першопринципний розрахунок домішково-дислокаційної взаємодії 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 23.04.2018, у відредагованій формі – 10.08.2018, опубліковано online 25.08.2018)

Проведено першопринципний розрахунок взаємодії крайової дислокації з домішковими атомами О, N, С, В та Н поблизу ядра дислокації в надкомірці зі 180 атомів кремнію. Розрахунок проведено методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакету програм ABINIT. Отримано криві взаємодії домішкових атомів з крайовою дислокацією в кремнії. Встановлено рівноважне положення домішкових атомів поблизу ядра дислокації, обчислені енергії зв'язку домішок О, N, С, В та Н з крайовою дислокацією. Проаналізовані зміни електронної структури надкомірки з 180 атомів кремнію, що містить диполь з двох крайових дислокацій та домішкові атоми О, N, С, В та Н поблизу ядер дислокацій в залежності від положення домішок. Обговорена можливість формування магнітного впорядкування на обірваних зв'язках в ядрі крайової дислокації та домішкових атомах О, N, С, В та Н поблизу ядер дислокацій в кремнії.

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

DOI: 10.21272/jnep.10(4).04030

PACS numbers: 71.22. + i, 71.55. – i

### 1. ВСТУП

Встановлення особливостей домішково-дислокаційної взаємодії має важливе значення як з фундаментальної, так і з практичної точки зору розвитку напівпровідникових технологій. В багатьох роботах дислокаційно-домішкову взаємодію в кремнії розглядають, спираючись на міцнісні характеристики матеріалу, оскільки домішки добре накопичуються на дислокаціях та стримують їх рух, що призводить до зміцнення вихідного кристалу [1-5].

Так, в роботі [2] було встановлено, що в кристалічному кремнії в основному накопичуються домішки кисню та вуглецю в областях максимальної зміни деформаційного потенціалу, тобто біля ядер дислокацій, формуючи атмосфери Коттрела. В роботі [3] було показано, що домішки кисню та азоту добре геттеруються на дислокаціях та стримують їх рух навіть при високих деформаціях. Також було показано, що збільшення концентрації цих домішок в дислокаційному кремнії чинить такий же ефект механічного зміцнення, що й зменшення густини дислокаційних джерел. Вплив домішкового азоту на рух дислокацій, було проаналізовано в роботі [4]. Було показано, що азот найкраще блокує рух дислокацій при температурі відпалу 600-700 °С.

Автори роботи [5] досліджували взаємодію між дислокаціями та домішками В, Р, О та Ge в кремнії методом ямок травлення. Енергія дислокаційно-домішкової взаємодії при цьому оцінювалася, виходячи з аналізу температурної залежності замикаючої напруги старіння дислокацій при певній температурі. Було показано, що при збільшенні концентрації домішок В та Р, збільшується критична напруга, необхідна для генерації дислокацій в кремнії.

На жаль, на сьогоднішній день теоретичних досліджень дислокаційно-домішкової взаємодії проводилось досить мало. Нам відомо лише кілька робіт по розрахунку енергії взаємодії точкових дефектів з дислокаціями

в кремнії. В роботі [ 6] зроблена спроба побудувати кількісну теорію електронної взаємодії донорів з дислокацією в кремнії. Розрахунок проводився варіаційним методом з використанням функції гауссовського типу. Розраховано енергію взаємодії дислокації з домішками, що утворюють молекулярний іон, в залежності від відстані між ними. Показано, що внаслідок осідання молекул на дислокаціях, рівноважні відстані зменшуються майже втричі, а енергія зв'язку зростає на порядок і становить 73 меВ. В роботі [7] методом ЛКАО розраховано 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.

У роботі [8] з перших принципів було досліджено взаємодію атомарного та молекулярного водню з гвинтовою дислокацією в кремнії. Була розрахована залежність енергії взаємодії водню з дислокаційним ядром від відстані до ядра. Також було показано, що атомний водень сильніше притягується до дислокації, ніж молекулярний.

Також останнім часом з'являються нові дослідження по впливу магнітного поля на пластичність та, відповідно, дислокаційно-домішкову взаємодію в кремнії [9, 10]. Так, наприклад, було показано, що витримка зразків кремнію в магнітному полі зменшує енергію зв'язку кисню з дислокацією в кремнії. Однак все ще не розроблено послідовної теорії, яка б пояснювала вплив магнітного поля на дефектну структуру діамантних напівпровідників.

З огляду на вищесказане метою даної роботи було встановлення енергії взаємодії домішок О, N, С, В та Н 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

В даній роботі було досліджено взаємодію крайової дислокації з домішками О, N, С, В та Н в кремнії. Для цього були проведені *ab initio* розрахунки повної енергії та електронних спектрів надкомірки зі 180 атомів кремнію, що містить диполь з двох крайових дислокацій та по одному домішковому атому біля кожного ядра дислокації, при різних положеннях домішок. Детальний опис, яким чином будувалась надкомірка, міститься в роботі [11, 12]. Розрахунки проводились методом функціоналу густини [13] в узагальненому градієнтному наближенні [14] за допомогою пакета програм ABINIT [15].

На рис.1 показано залежність зміни повної енергії ( $\Delta E_{tot}$ ) надкомірки з 180 атомів кремнію, що містить диполь з двох крайових дислокацій та два домішкові атоми О, N, С, В та Н в області ядер дислокацій в залежності від положення домішок. В цілому, криві зміни повної енергії обраної надкомірки по вигляду відповідають загально відомому потенціалу парної взаємодії Ленарда-Джонса, що свідчить про адекватність наших розрахунків.

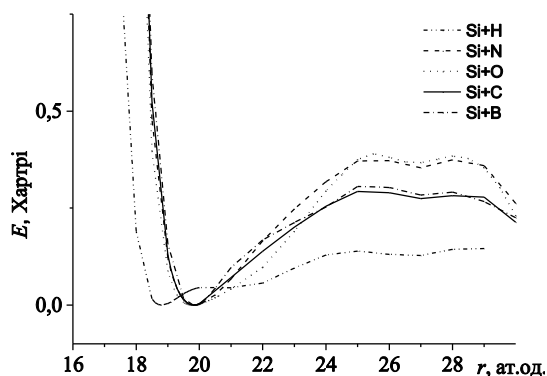


Рис. 1 – Зміна повної енергії ( $\Delta E_{tot}$ ) надкомірки з 180 атомів Si, що містить диполь з двох крайових дислокацій та два домішкові атоми О, N, С, В та Н в області ядер дислокацій в залежності від положення домішкових атомів

Таблиця 1. Рівноважне положення та значення енергії зв'язку надкомірки Si

| Домішка | $r_{рівн.}$ , ат. од. | $E_{зв}$ (на 1 ат.), еВ | $E_{зв}$ (на 1 ат.), еВ |
|---------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Н       | 18.8                  | 1.89                    |                         |
| В       | 19.9                  | 4.12                    | 4.5 [5]                 |
| С       | 19.8                  | 4.08                    |                         |
| N       | 19.9                  | 5.05                    | 3.24[4]                 |
| О       | 19.75                 | 5.3                     | 3[3], 3.6[5]            |

Рухаючи домішкові атоми перпендикулярно до лінії дислокації, було встановлено рівноважне положення точкових дефектів, що відраховується від центру комірки. По глибині потенційної ями, ми визначили енергію зв'язку домішкових атомів з крайовою дислокацією. Рівноважне положення та енергії зв'язку домішкових атомів поблизу ядер дислокацій наведено в табл.1. Можна помітити закономірність: по мірі збільшення атомного номера (кількості електронів) дефекту, зростає енергія зв'язку цього дефекту з дислокацією. Також можна відзначити, що

значення енергій зв'язку є досить великими, що свідчить про можливість утворення домішкових атмосфер навколо ядер дислокацій, що і спостерігається експериментально.

Порівнюючи наші результати з експериментальними даними, можна вказати, що визначене нами значення енергій зв'язку домішкових атомів з крайовою дислокацією в кремнії має гарне співпадання з експериментальним значенням для бору, та майже у 1.5 рази більше від експериментально визначених значень для домішок кисню та азоту (див. табл.1). Останнє може бути пояснене тим, що ми розраховуємо енергію зв'язку для «ідеалізованої» ситуації, як то: відсутність інших домішок, дефектів, додаткових деформацій тощо.

Також в роботі проведено дослідження зміни електронної структури обраної надкомірки в залежності від положення точкових дефектів (рис. 2-6).

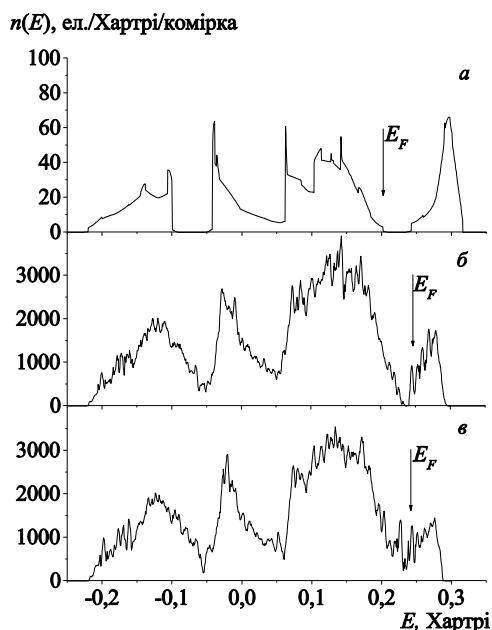


Рис. 2 – Енергетична залежність густини електронних станів чистого кремнію – а; надкомірки з дислокаційним диполем та киснем: б – у рівноважному положенні, в – повна енергія надкомірки виходить на поличку

Для наочності, ми наводимо енергетичні спектри надкомірки кремнію, що містить диполь з двох крайових дислокацій та домішковими атомами О, N, С, В, Н поблизу ядер дислокації в двох положеннях: в рівноважному положенні поблизу ядра дислокації та у положенні, коли повна енергія цієї надкомірки виходить на поличку.

Як і в раніше розрахованих нами електронних спектрах надкомірки кремнію з різними дефектами [11, 12, 16], можна виділити загальні закономірності: по вигляду отримані спектри, в цілому, відповідають спектру чистого Si; заборонена зона дослідженої надкомірки суттєво зменшується; для більшості положень досліджених домішкових атомів в забороненій зоні з'являється гострий пік поблизу рівня Фермі під зоною провідності; ці гострі піки можна пов'язати з наявністю дефектної структури обраної надкомірки; інтенсивність та тонка структура домішкових піків змінюється в залежності від положення

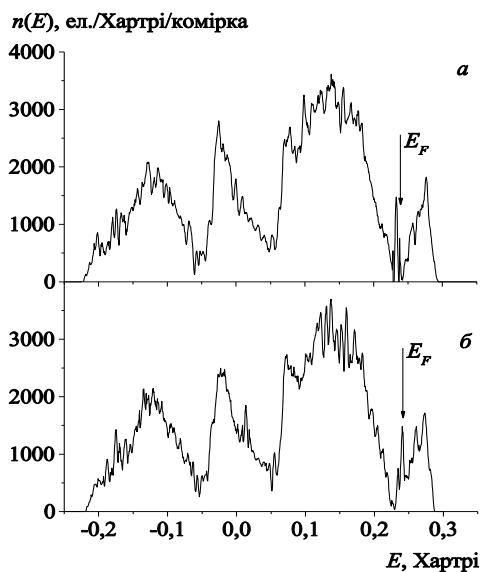


Рис. 3 – Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки з дислокаційним диполем та вуглецем: *a* – у рівноважному положенні поблизу ядра дислокації, *б* – повна енергія цієї надкомірки виходить на полицьку

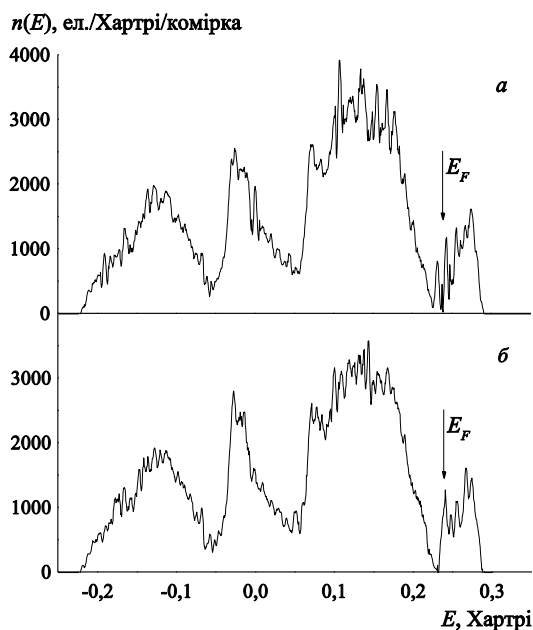


Рис. 4 – Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки з дислокаційним диполем та воднем: *a* – у рівноважному положенні поблизу ядра дислокації, *б* – повна енергія цієї надкомірки виходить на полицьку

домішкових атомів.

Для випадку домішок кисню, вуглецю та водню електронні спектри виглядають майже аналогічно (див. рис. 2б,в, 3 та 4). При розташуванні домішкових атомів у рівноважному положенні в околі ядра дислокації, можна спостерігати часткове відокремлення домішкової підзони від дна зони провідності та потрапляння рівня Фермі в утворену локальну псевдощільну. Така поведінка є досить характерною і свідчить про зменшення енергії електронної підсистеми. Також слід відмітити, що коли повна енергія надкомірки виходить на полицьку, майже

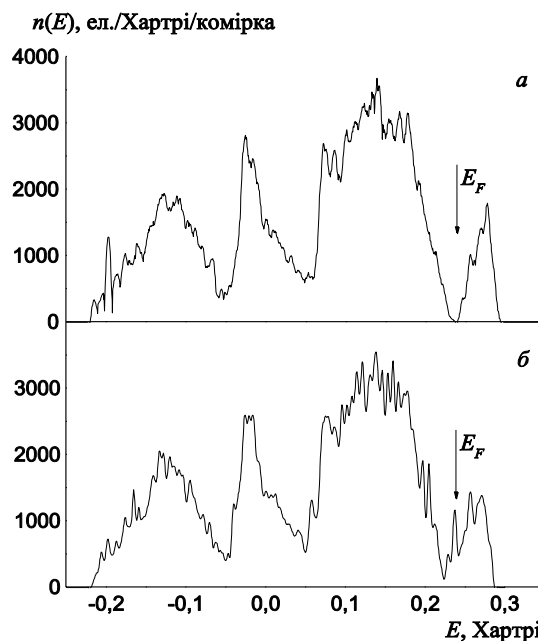


Рис. 5 – Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки з дислокаційним диполем та азотом: *a* – в рівноважному положенні поблизу ядра дислокації, *б* – повна енергія цієї надкомірки виходить на полицьку

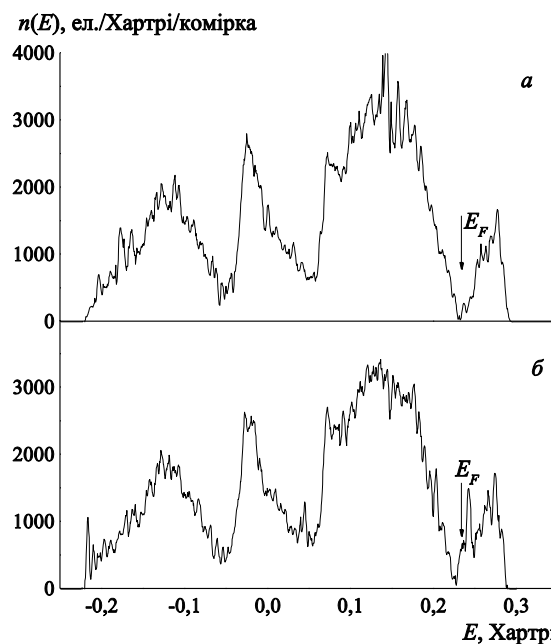


Рис. 6 – Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки з дислокаційним диполем та бором: *a* – у рівноважному положенні поблизу ядра дислокації, *б* – повна енергія цієї надкомірки виходить на полицьку

зникає заборонена зона, а домішковий пік фактично стає частиною зони провідності. При чому даний ефект можна спостерігати для всіх досліджених домішок.

При поміщенні атомів азоту та бору в область ядра дислокації спостерігається дещо інша картина (див. рис. 5, 6). Для цих двох дефектів домішковий пік з'являється лише у випадку, коли повна енергія надкомірки виходить на полицьку. При чому для домішкового азоту рівень Фермі попадає майже на

максимум цього піка, а для бору рівень Фермі попадає на початок домішкового піку. У випадку рівноважного положення бору й азоту поблизу ядра дислокації домішковий пік майже повністю зникає, очевидно, внаслідок пасивації обірваних зв'язків домішкових атомів та атомів кремнію на лінії обірваної напівплощини дислокації.

Використовуючи критерій Стонера, проаналізуємо результати розрахунків з точки зору можливості виникнення зонного магнетизму. За цим критерієм, для виникнення магнітного впорядкування за зонною схемою, необхідна наявність напівзаповненої вузької підзони в околі рівня Фермі. Як свідчать наведені електронні спектри, майже у всіх випадках, за рахунок наявності дефектної структури дослідженої надкомірки, в забороненій зоні кремнію з'являється домішковий пік, що, в принципі, є типовим для напівпровідників. При чому майже у всіх випадках ці домішкові піки є напівзаповненими, тобто рівень Фермі попадає майже на максимум домішкового піка (див. рис. 2б, в, 3б, 4, 5б, 6б). Отже, при зануренні домішкових атомів О, N, С, В та Н в область ядра дислокації в кремнії може відбуватись виникнення локального магнітного впорядкування; останнє може бути поясненням впливу магнітного поля на домішкову підсистему в кремнії, що експериментально спостерігався в [9, 10].

Однак, слід зазначити, що в деяких випадках відбувається часткова або майже повна компенсація

домішковими атомами обірваних зв'язків на дислокації. Так, в рівноважному положенні домішок азоту та бору домішкові піки майже зникають (рис. 5а, 6а), тобто відбувається майже повна компенсація домішковими атомами обірваних зв'язків на дислокації. А у випадку рівноважного положення домішкового вуглецю в околі ядра дислокації, домішкова підзона майже повністю заповнена за рахунок часткової компенсації обірваних зв'язків.

### 3. ВИСНОВКИ

В ході проведеного нами першопринципного розрахунку електронної структури надкомірки з 180 атомів кремнію з крайовою дислокацією та домішками О, N, С, В та Н в області ядра дислокації, було встановлено рівноважне положення домішок, обрховані енергії зв'язку домішкових атомів з крайовою дислокацією. Досить великі значення енергій зв'язку свідчать про можливість утворення домішкових атмосфер навколо ядер дислокацій. 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, при чому даний ефект більш виражений не в рівноважному положенні домішок, тобто коли компенсація обірваних зв'язків дислокації домішками є менш виразною.

## Первопринципный расчет примесно-дислокационного взаимодействия 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 первопринципный расчет взаимодействия краевой дислокации с примесными атомами О, N, С, В и Н вблизи ядра дислокации в сверхъячейке из 180 атомов кремния. Вычисления проводились методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении с помощью пакета программ АВNIT. Получены кривые взаимодействия примесных атомов с краевой дислокацией в кремнии. Установлено равновесное положение примесных атомов в области ядра дислокации, рассчитаны энергии связи примесей О, N, С, В и Н с краевой дислокацией. Проанализированы изменения электронной структуры сверхъячейки из 180 атомов кремния, содержащей диполь из двух краевых дислокаций и примесные атомы О, N, С, В и Н в области ядер дислокаций в зависимости от положения примесей. Обсуждается возможность формирования магнитного упорядочения на оборванных связях в ядре краевой дислокации и примесных атомах О, N, С, В и Н вблизи ядер дислокаций в кремнии.

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

## Ab initio Calculation of Impurity-Dislocation Interaction 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, Academician Vernadsky Boulevard, 03142 Kyiv, Ukraine

Ab initio calculation of interaction of the edge dislocation with O, N, C, B and H impurity atoms in supercell composed of 180 Si atoms are presented. The density functional theory in the general gradient approximation using the software package ABINIT has been used for numerical calculation. The interaction curves of edge dislocations with impurity atoms in silicon are obtained. The equilibrium positions of impurity atoms in the vicinity of the edge dislocation core, and the binding energy of O, N, C, B and H impurity atoms with edge dislocation are calculated. The electronic structure changes of supercell (composed of 180 Si atoms) with dipole of two edge dislocations with O, N, C, B and H impurities versus different positions impurities are analyzed. The possibility of a magnetic ordering on the dislocation core dangling bonds and O, N, C, B and H impurity atoms in the vicinity of the edge dislocation core has been discussed.

**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. М.А. Глауберман, О.А. Кулініч, В.В. Єгоров, Н.А. Каніщева, В.В. Козел, *ФХТТ* **5** № 1, 38 (2004) (M.A. Hlauberman, O.A. Kulinich, V.V. Yehorov, N.A. Kanishcheva, V.V. Kozel, *Phys. Chem. Solid State* **5** No 1, 38 (2004) [In Ukrainian]).
3. K. Sumino, M. Imai, *Phil. Mag. A* **47** No. 5, 753 (1983).
4. C.R. Alpass, J.D. Murphy, R.J. Falster, P.R. Wilshaw, *J. Appl. Phys.* **105**, 013519 (2009).
5. I. Yonenaga, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **6**, 355 (2003).
6. М.И. Молоцкий, Г.Г. Попов, *ФТИ* **25** № 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. M. Matsubara, J. Godet, L. Pizzagalli, *J. Phys.: Condens. Matter.* **22**, 035803 (2009).
9. M.V. Badylevich, Yu.L. Iunin, V.V. Kveder, V.I. Orlov, Yu.A. Osipyan, *Solid State Phenom.* **95-96**, 433 (2004).
10. I. Yonenaga, K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **101**, 053528 (2007).
11. I.V. Plyushchay, O.I. Plyushchay, V.A. Makara, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* **36** № 5, 589 (2014).
12. T.V. Gorkavenko, I.V. Plyushchay, O.I. Plyushchay, V.A. Makara, *J. Nano-Electron. Phys.* **9**, 04025 (2017).
13. X. Gonze, B. Amadond, P.-M. Anglade, J.-M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, Ph. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D.R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M.J.T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G.-M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M.J. Verstraete, G. Zerah, J.W. Zwanziger, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2582 (2009).
14. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
15. Abinit [Online] Application, <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004-2015] (2014).
16. Т.В. Горкавенко, І.В. Плющай, В.А. Макара, *Допов. Нац. акад. наук Укр.* № 6, 65 (2016) (T.V. Gorkavenko, I.V. Plyushchay, V.A. Makara, *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* № 6, 65 (2016)) [In Ukrainian].