Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 2, с. 84 – 87

Изучение распределения точечных дефектов на межзеренных границах в кристаллическом кремнии из первых принципов

В. Ю. Лазебных[+1)], *А. С. Мысовский*[+*]

[+]*Иркутский государственный технический университет, 664074 Иркутск, Россия*

[*]*Институт геохимии им. Виноградова СО РАН, 664033 Иркутск, Россия*

Поступила в редакцию 17 мая 2013 г.

Представлены результаты расчета сегрегации вакансии и фосфора на наклонных межзеренных границах в кристаллическом кремнии. Найдено, что распределение дефектов на изученных границах зависит как от природы дефекта, так и от локальной структуры границы. Предложены параметры, характеризующие локальную деформацию тетраэдрического окружения атома на границе. Найдена линейная корреляция энергии распределения и предложенных параметров.

DOI: 10.7868/S0370274X1314004X

1. Введение. Как известно, распределение примесей и точечных дефектов в поликристаллическом кремнии отлично от распределения в объеме монокристалла. Многие авторы отмечают, что такие дефекты, как дислокации и межзеренные границы (МЗГ), должны служить стоками для точечных дефектов [1–4]. Авторы работы [4] методом токов, возбужденных электронным пучком (ТВЭП), исследовали распределение примесей в поликристаллическом кремнии. Как сообщается, МЗГ, имеющие одинаковое число Σ и, следовательно, одинаковый объем сверхрешетки, имеют различное распределение примесей. Также отмечено, что их распределение во многом зависит от самой границы и, следовательно, от ее структуры. В статье [5] указывается, что наличие границ, в частности $\Sigma 3$, не вызывает явного перераспределения примесей вблизи них. Каждая из теоретических работ [6–8] исследует одну границу. При этом используемая методика заключается лишь в том, чтобы найти наиболее энергетически выгодное положение дефекта на границе и описать его свойства. И наконец, полученные результаты обобщаются на любые границы. Такой подход предполагает независимость энергии сегрегации от локальной структуры границы. Поэтому он не объясняет различное поведение границ по отношению к примесям.

В данной работе делается попытка связать распределение точечных дефектов с геометрической структурой границ. Мы рассмотрели собственный дефект – вакансию, от распределения которого во многом зависит диффузия различных примесей. Кроме вакансии, мы рассмотрели фосфор – одну из основных легирующих примесей для кремния.

2. Метод. Мы использовали результаты предыдущей работы [9], из которой были выбраны 2 модели границ, $\Sigma 5$, $\Sigma 29$, с наименьшими энергиями. Выбор был сделан из тех соображений, что остальные модели содержат более 500 атомов. Таким образом, для их исследования потребовались бы значительные вычислительные мощности. Далее мы будем обозначать границы через соответствующие значения Σ.

Вычисления общей энергии и структурных релаксаций проводились с использованием теории функционала плотности обобщенного градиентного приближения (GGA), реализованной в программе VASP [10–12]. Базис плоских волн ограничивался теми волнами, кинетическая энергия которых меньше 278 эВ. При интегрировании по первой зоне Бриллюэна использовался набор k-точек, построенный по методу Монхорст–Пака [13]. При оптимизации геометрии был выбран критерий сходимости по градиентам менее 0.1 эВ/Å.

Мы учли, что в периодическом расчете возможно взаимодействие дефекта со своим образом. Поэтому модели границ были увеличены в плоскости МЗГ. Для фосфора и вакансии оказалось достаточным расстояния в 10 Å между соответствующим дефектом и его изображением.

Исследование сегрегации примесей мы проводили следующим образом. Используя уже имеющиеся модели границ, мы выбирали в приграничной области так называемые сайты (позиции атомов кремния, которые впоследствии будут замещены атомами при-

1)e-mail: labvit@gmail.com

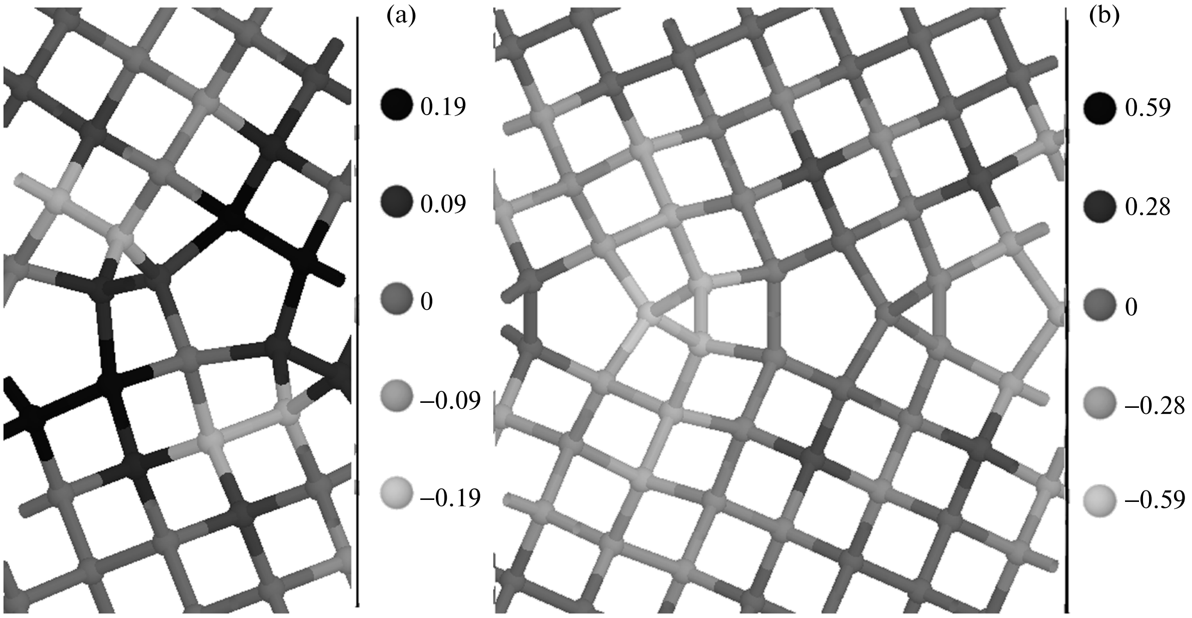

Рис. 1. Карта распределения фосфора на границах Σ5 (a) и Σ29 (b). Энергия приведена в эВ

месей или на месте которых будет размещена вакансия). Далее сайт замещался выбранным дефектом и проводилась оптимизация геометрии. После этого мы считали энергию сегрегации по формуле

$$E_{\mathrm{S}} = \Delta E_{\mathrm{GB}} - (\Delta E_{\mathrm{perfect}}),$$
$$\Delta E_{\mathrm{GB}} = E_{\mathrm{GB}} - E'_{\mathrm{GB}},$$
$$\Delta E_{\mathrm{perfetc}} = E_{\mathrm{perfetc}} - E'_{\mathrm{perfetc}},$$

где E_{GB} – энергия расчетной ячейки границы без дефекта, E'_{GB} – энергия расчетной ячейки границы с дефектом, E_{perfect} – энергия совершенного кристалла без дефекта, E'_{perfetc} – энергия совершенного кристалла, содержащего дефект. При этом предполагалось, что отрицательная энергия сегрегации означает, что данный сайт энергетически выгодно замещать дефектом.

3. Результаты. Приведем результаты расчетов энергии сегрегации. Для начала обсудим полученные особенности распределения вакансий и фосфора на границах, а затем представим геометрическую модель распределения дефектов.

Распределение дефектов. На рис. 1 и 2 представлены карты сегрегации. Каждый помеченный атом характеризует изменение энергии формирования данного дефекта, расположенного в этой позиции. Справа на рисунке указаны соответствующие энергии.

Во-первых, видно, что имеется корреляция энергии сегрегации и расположения атомов. В частности, для фосфора на Σ5 энергетически невыгодные места повторяют зигзагообразную структуру границы. Во-вторых, расчет предсказывает, что для нейтральной вакансии любое положение на границе энергетически выгодно. Это можно было бы трактовать как нестабильность границы, т.к. при комнатной температуре концентрация вакансий составляет 10^{13}–10^{17} [14] и энергия активации диффузии оказывается всего 0.03 эВ [15]. Однако стоит учесть два факта. В нашем расчете комплексы вакансий не учитываются, как и такая ситуация, при которой одна вакансия – уже на границе, а другая – вблизи границы. Кроме того, вакансии могут захватывать носители заряда, что также влияет на диффузию. Но так как рассмотренные границы экспериментально наблюдаемы [16, 17], либо наши вычисления неверны, либо комплексы из вакансий – явление редкое. Заметим, что выбранный нами метод предсказывает энергию формирования вакансии, постоянную решетки совершенного кристалла кремния, а также релаксацию Яна–Теллера тетраэдрического окружения вакансии.

Случай фосфора примечателен тем, что граница Σ5 является барьером для диффузии фосфора, исключая междоузельную диффузию.

Геометрические параметры. Выше отмечалось, что существует видимая корреляция между энергией сегрегации и структурой бездефектной границы. Межзеренная граница характеризуется локальной деформацией тетраэдрического окружения каждого граничного атома. Деформацию можно спроецировать на подпространства неприводимых пред-

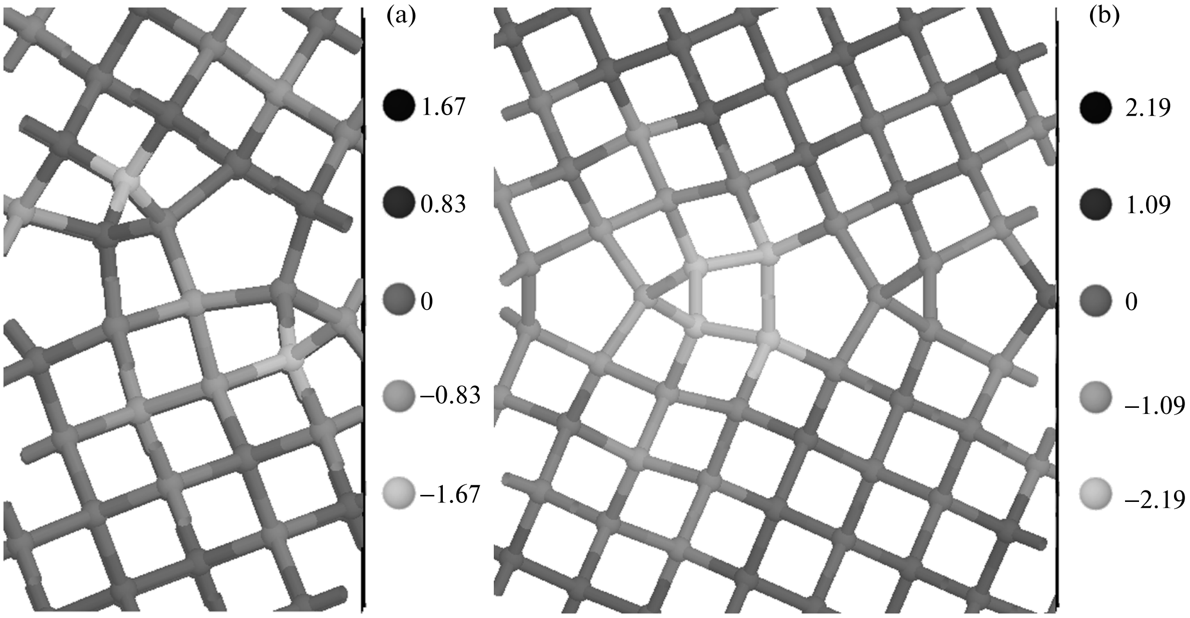

Рис. 2. Карта распределения вакансий на границах $\Sigma5$ (a) и $\Sigma29$ (b). Энергия приведена в эВ

ставлений A_1, T_2 и E группы T_d. Нормы этих проекций и будут представлять собой 4 параметра:

$$\eta_1 = V/V_0,$$

$$b^2\eta_2 = \left[\frac{1}{4}\sum_i r_i^4 - \frac{1}{16}\left(\sum_i r_i^2\right)^2\right]^{1/2},$$

$$\begin{aligned} b^4\eta_3^2 = {} & [r_1^2 + r_2^2 - 6\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r}_2 - (r_3^2 + r_4^2 - 6\mathbf{r}_3\cdot\mathbf{r}_4)]^2 + \\ & + [r_1^2 + r_3^2 - 6\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r}_3 - (r_2^2 + r_4^2 - 6\mathbf{r}_2\cdot\mathbf{r}_4)]^2 + \\ & + [(r_1^2 + r_4^2 - 6\mathbf{r}_1\cdot\mathbf{r}_4 - (r_2^2 + r_3^2 - 6\mathbf{r}_2\cdot\mathbf{r}_3)]^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b^4\eta_4^2 = {} & [(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)\cdot(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_3)]^2 + \\ & + [(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_1)\cdot(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_2)]^2 + \\ & + [(\mathbf{r}_4 - \mathbf{r}_1)\cdot(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_2)]^2, \end{aligned}$$

где b – длина связи, V_0 – объем тетраэдра, построенного на позициях первых соседей атома в совершенном кристалле, V – аналогичный предыдущему объем для граничных атомов, r_i – смещения атомов ближайшего окружения. Первый из них характеризует изотропное искажение длин связей первых соседей, а второй – асимметричное искажение. Величины η_3 и η_4 отвечают за асимметричное изменение углов между связями тетраэдрического окружения.

Мы решили аппроксимировать предполагаемую зависимость линейной по параметрам функцией:

$$f(\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4) = a(\eta_1 - 1) + b\eta_2 + c\eta_3 + d\eta_4. \quad (1)$$

Путем подгонки по методу наименьших квадратов мы получили коэффициенты для вышеприведенной формулы. Обнаружилось, что для вакансии имеется корреляция только с первыми двумя параметрами, а для фосфора – корреляция только с η_1, η_2, η_3. Кроме того, данные корреляции не зависят от типа границы. Полученные коэффициенты для функции (1) приведены в таблице. Прочерки означают, что корреляции не выявлено. На рис. 3 и 4 представлены сами корреляции.

Параметры для аппроксимирующей функции*

Defect	a, эВ	b, эВ	c, эВ	d, эВ
Vacancy	11.2 (14%)	−25.1 (15%)	–	–
P	18.28 (4%)	−5.23 (16%)	−0.08 (23%)	–

*В скобках указана ошибка определения соответствующего параметра.

4. Заключение. Итак, в данной работе представлены результаты расчета энергии сегрегации вакансии и фосфора на межзеренных границах кристаллического кремния. Распределения выбранных дефектов на границах отличаются друг от друга. Вакансии выгодно замещать любой граничный атом в двух рассмотренных границах. Для фосфора же ситуация несколько иная. Находиться непосредственно на границе $\Sigma5$ ему невыгодно. Данная граница является своеобразным барьером для диффузии. Граница $\Sigma29$ имеет как выгодные, так и не выгодные для замещения позиции. Энергии сегрегации для фосфора составляют на границе $\Sigma5$ -0.19 эВ, а на

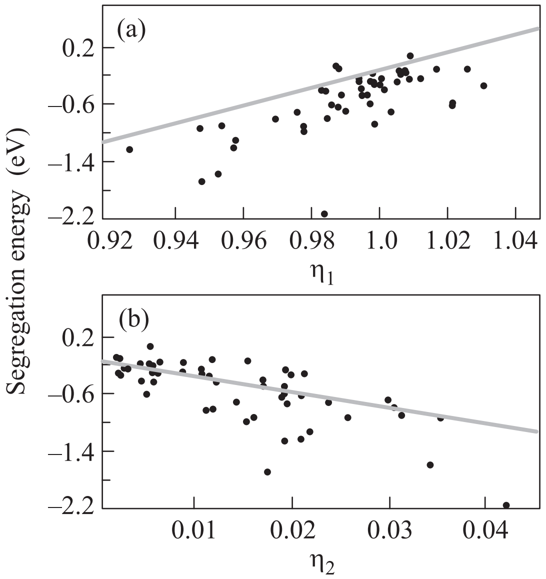

Рис. 3. Корреляция энергии сегрегации для вакансии и параметров η_1 (a) и η_2 (b)

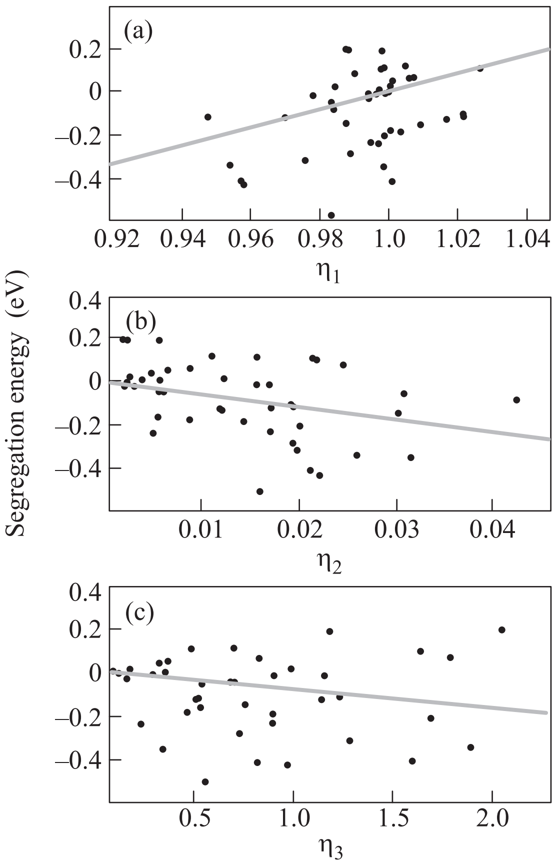

Рис. 4. Корреляция энергии сегрегации для фосфора и параметров η_1 (a), η_2 (b) и η_4 (c)

$\Sigma 29$ -0.59 эВ, что согласуется с экспериментальными данными (-0.35 и -0.56 эВ [18]). Экспериментальные данные для вакансии нам не известны.

Построены корреляции энергии сегрегации точечных дефектов и параметров η_1, η_2, η_3, η_4. Данные параметры описывают деформацию тетраэдрического окружения атома в кремнии при формировании межзеренной границы. Таким образом, эти параметры не зависят от наличия каких-либо точечных дефектов. Главное применение данного подхода видится нам в многомасштабном моделировании диффузии примесей в поликристаллическом материале. Это связано прежде всего с тем, что выяснение путей диффузии для каждой границы требует большого вычислительного времени. Поиск же оптимальной геометрии ограничивается одним сравнительно недолгим расчетом.

Авторы выражают благодарность коллективу Иркутского центра коллективного пользования при ИДСТУ СО РАН и ИВЦ НГУ за предоставленные вычислительные мощности.

1. M. Aucouturier, *Polycrystalline Semiconductors*, Springer Series in Solid-State Sciences, 1985, v. 57, p. 47.
2. J. L. Maurice and C. Colliex, Appl. Phys. Lett. **55**, 241 (1989).
3. B. Shen, T. Sekiguchi, J. Jablonski, and K. Sumino, J. Appl. Phys. **76**, 4540 (1994).
4. J. Chen, D. Yang, Zh. Xi, and T. Sekiguchi, J. Appl. Phys. **97**, 033701 (2005).
5. K. Hara and T. Takahashi, Appl. Phys. Express **5**, 022301 (2012).
6. T. A. Arias and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **49**, 4525 (1994).
7. T. T. Shi, Y. H. Li, Z. Q. Ma et al., J. Appl. Phys. **107**, 093713 (2010).
8. C. B. Feng, J. L. Nie, X. T. Zu et al., J. Appl. Phys. **106**, 113506 (2009).
9. V. Yu. Lazebnych and A. S. Mysovsky, Physics of the Solid State **54**, 2369 (2012).
10. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993); **49**, 14251 (1994).
11. G. Kresse and J. FurthmAller, Comput. Mat. Sci. **6**, 15 (1996).
12. G. Kresse and J. FurthmAller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
13. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
14. L. Lerner and N. A. Stolwijk, J. Appl. Phys. Lett. **86**, 011901 (2005).
15. F. El-Mellouhi, N. Mousseau, and P. Ordejon, Phys Rev. B **70**, 205202 (2004).
16. J. J. Bacmann, A. M. Papon, M. Petit, and G. Silvestre, Phil. Mag. A **51**, 697 (1985).
17. S. Ruvimov, J. Heydenreich, R. Scholz, and K. Scheerschmidt, Interface Science **2**, 211 (1994).
18. M. M. Mandurah, K. C. Saraswat, and C. R. Helms, J. Appl. Phys. **51**, 5755 (1980).