УДК 621.382

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ ТИПА «ВАКАНСИЯ» КОНСТРУКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУРАХ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ, СФОРМИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

Булавко К.И., Усенко Е.Е., Пашкевич В.Э., Гвоздовский Д.Ч.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, gvozdovsky@bsuir.by

Аннотация: в работе представлены результаты квантово-механического моделирования точечных дефектов типа «вакансия» в кристаллическом кремнии и α-кварце (SiO_2), выступающих в качестве конструктивных материалов приборных структур микроэлектроники. Расчеты выполнены в программном пакете VASP с использованием PAW-псевдопотенциалов и функционала PBE-D3(BJ), обеспечивающего наилучшее соотношение точности и вычислительных затрат.

Ключевые слова: DFT, VASP, точечные дефекты, вакансия, энергия образования, кремний, α-кварц, суперячейка, электронная структура.

I. ВВЕДЕНИЕ

Точечные дефекты типа «вакансия» в конструктивных материалах приборных структур микроэлектроники – кристаллическом кремнии и α-кварце – существенно влияют на электрофизические характеристики устройств, выступая в роли ловушек, рекомбинационных центров или источников изменения типа проводимости [1]. Для прогнозирования поведения таких дефектов необходимы количественные данные об их энергии образования, получаемые методами теории функционала плотности (DFT) [2]. Однако результаты DFT-расчетов существенно зависят от выбора обменно-корреляционного функционала, размера суперячейки и схемы интегрирования по зоне Бриллюэну, что требует систематической валидации методики. Целью настоящей работы являлось определение энергии образования нейтральных вакансий в кремнии и α-кварце с использованием программного пакета VASP и оценка влияния дефектов на электронную структуру данных материалов.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Для выполнения квантово-механических расчетов структурных и электронных свойств использовался программный пакет VASP (Vienna Ab initio Simulation Package). Для учета обменно-корреляционного потенциала выбраны аппроксимация локальной плотности (LDA), приближение обобщенного градиента в параметризации Пердью–Бюрке–Эрнцерхофа (GGA-PBE), а также GGA в сочетании со схемой дисперсионной коррекции Грима и поправками Бекке–Джонсона (PBE-D3(BJ)). Установлено, что PBE-D3(BJ) дает наилучшее соотношение между точностью и вычислительными затратами. Для кремния и кварца не требуется введение Hubbard-коррекции (U), так как отсутствуют сильнокоррелированные d- и f-электроны.

Для бездефектных кристаллов кремния (Si) и α-кварца (SiO_2) определены основные параметры моделирования. Энергия обрезания плоских волн выбрана равной 500–600 эВ на основе тестовых расчетов по сходимости. Критерий сходимости по энергии между двумя шагами самосогласования установлен не хуже 10^{-6} эВ. Интегрирование в импульсном пространстве осуществлялось по сетке k-точек, сгенерированной по Г-схеме: для кремния с кубической решеткой использовалась сетка 8×8×8, для тригонального кварца – 6×6×4. Электронные волновые функции описывались базисным набором плоских волн с использованием проекторно-дополненных волн (PAW-псевдопотенциалы). Для кремния конфигурация валентных оболочек принималась как $3s^2 3p^2$, для кислорода – $2s^2 2p^4$. Статические самосогласованные расчеты выполнялись с привлечением метода тетраэдра с поправками Блоха.

Создана элементарная ячейка кремния с алмазной структурой, содержащая два атома. Проведена оптимизация геометрии и рассчитаны равновесная постоянная решетки, объемный модуль упругости и полная энергия основного состояния. Выполнены зонные расчеты с построением энергетических диаграмм вдоль высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна: Г→X→U→K→Г→L→W→X. Определено, что исследуемый кремний является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,72 эВ.

Проведено аналогичное моделирование бездефектного α-кварца. Создана элементарная ячейка α-SiO_2 тригональной сингонии (пространственная группа $P32_21$), содержащая три формульные единицы (9 атомов). Проведена оптимизация параметров решетки a и c, а также внутренних координат атомов. Рассчитана зонная структура вдоль пути Г→M→K→Г→A→L→H→A. Установлено, что кварц

является широкозонным диэлектриком с шириной запрещенной зоны 6,88 эВ. Также рассчитаны плотности состояний (полная и парциальная) для анализа вкладов Si и O в валентную зону и зону проводимости.

Проведено моделирование точечных дефектов типа «вакансия». Для исследования дефектов описаны суперячейки: для кремния – 2×2×2, содержащая 64 атома, для кварца – 2×2×2, содержащая 72 атома. Вакансии создавались удалением одного атома из суперячейки: в кремнии удаляется атом Si; в кварце отдельно рассматривались вакансия кремния и вакансия кислорода. После удаления атома проведена дополнительная оптимизация структуры (релаксация) для определения наиболее стабильных положений оставшихся атомов в квазиобъемной структуре с дефектом. Интегрирование в импульсном пространстве для суперячеек выполнялось по сетке k-точек 4×4×4 для кремния и 4×4×2 для кварца. Для определения энергии образования точечных дефектов используется формула:

$$E_V = E_{def} - E_O + n_i \cdot \mu_V, \quad (1)$$

где E_{def} – энергия суперячейки с дефектом, E_O – энергия бездефектной суперячейки того же размера, n_i – число удалённых атомов (равно 1), μ_V – химический потенциал удалённого атома.

Для каждой суперячейки с вакансией рассчитаны следующие характеристики: изменение постоянной кристаллической решетки (или параметров ячейки) относительно бездефектного состояния, зонная диаграмма и плотность состояний. Проведен анализ появления дефектных (ловушечных) уровней в запрещенной зоне, их положение относительно дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Установлено, что для кварца с вакансией кислорода характерно появление донорных уровней вблизи зоны проводимости, а для вакансии кремния в кварце – глубоких акцепторных уровней. В кремнии вакансия приводит к появлению уровней в середине запрещенной зоны и изменению типа проводимости на p-тип.

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполненного квантово-механического моделирования методом DFT (PBE-D3(BJ)) рассчитаны энергии образования нейтральных вакансий, которые составили 3,85 эВ для кристаллического кремния, 5,12 эВ для вакансии кислорода и 9,45 эВ для вакансии кремния в α-кварце. Анализ электронной структуры показал, что вакансия кислорода в кварце формирует донорный уровень на 1,15 эВ ниже дна зоны проводимости, вакансия кремния в кварце создает глубокий акцепторный уровень на 2,40 эВ выше потолка валентной зоны, а вакансия в кремнии генерирует уровень вблизи середины запрещенной зоны (на 0,38 эВ выше валентной зоны), способствуя появлению p-типа проводимости. Релаксация кристаллической решетки вокруг дефектов приводит к локальному изменению объема суперячеек на -1,2 % для Si и +0,8 % для SiO_2. Установленные количественные закономерности подтверждают, что исследуемые дефекты выступают в роли эффективных ловушек и рекомбинационных центров, а полученные численные данные могут быть непосредственно использованы при проектировании элементов памяти, датчиков и солнечных элементов наноэлектроники на основе кремния и кварца без привлечения дорогостоящих натурных экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Van de Walle, C. G., & Neugebauer, J. (2004). First-principles calculations for defects and impurities in semiconductors. Journal of Applied Physics, 95(8), 3851-3879.

[2] McKenna, K. P., & Shluger, A. L. (2009). Oxygen vacancy in α-quartz. Physical Review B, 79(24), 245116.

DETERMINATION OF THE FORMATION ENERGY OF VACANCY-TYPE POINT DEFECTS IN STRUCTURAL MATERIALS OF SILICON-BASED MICROELECTRONIC DEVICE STRUCTURES

K.I. Bulavko, E.E. Usenko, V.E. Pashkevich, D.C. Hvazdouski

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
gvozdovsky@bsuir.by

Abstract: this paper presents the results of quantum mechanical simulation of vacancy-type point defects in crystalline silicon and α-quartz (SiO_2), which serve as structural materials for microelectronic device structures. The calculations were performed using the VASP software package with PAW pseudopotentials and the PBE-D3(BJ) functional, providing the best balance between accuracy and computational cost.

Keywords: DFT, VASP, point defects, vacancy, formation energy, silicon, α-quartz, electronic structure.