

*Д-р физ.-мат. наук Р.В. Вовк,
канд. техн. наук В.Ю. Гресь,
старш. преп. А.А. Позняк (УкрГАЗТ),
канд. физ.-мат. наук З.Ф. Назыров,
канд. пед. наук Н.Н. Завгородняя (ХНУ)*

ВАКАНСИОННЫЕ КЛАСТЕРЫ ФТОРА В КРЕМНИИ

Постановка проблемы. Изучение примесей фтора (F) и вакансионных кластеров фтор-ванадия F_nV_m ($n \geq 4$, $m \geq 1$) в кремнии (Si) представляет несомненный научный интерес в силу их способности замедлять быстропротекающую междоузельную диффузию бора (B). Недавние экспериментальные исследования [1] показали, что концентрация кластеров F_nV_m является незначительной, что противоречит результатам многих теоретических исследований. Вычисление энергии связи кластеров F_nV_m и V_n позволяет спрогнозировать возможность их существования. Значительные энергии связи кластеров V_n показывают, что концентрация крупных кластеров F_nV_m ($n \geq 4$, $m \geq 1$) ограничена по сравнению с концентрацией меньших кластеров, в том числе кластеров V_n .

Анализ последних исследований и публикаций. Атомы F в кремнии восстанавливают оборванные связи V, что приводит к формированию кластеров F_nV_m , подавляющих диффузию бора [1-12]. Ранее было установлено, что среднее число атомов фтора F, захватываемых ванадием V, составляет 2-3 [2, 3]. Согласно функциональной теории плотности (ФТП), формирование больших кластеров F_nV_m энергетически выгодно благодаря энергии, высвобождаемой при насыщении разорванных связей между атомами фтора и вакансией [4-7]. Формирование кластеров V_n приводит к сокращению числа свободных связей (например, пара V_2 уменьшает число свободных связей от 8 в случае с двумя изолированными атомами ванадия V до 6) и также является

энергетически выгодным, но конкурирует с формированием кластеров F_nV_m , так как последние уменьшают концентрацию несвязанных атомов ванадия V, способных присоединить атом фтора F [13].

Согласно интерпретации стабильности F_nV_m кластеров [8], их размер неограничен, поэтому предполагается, что они будут увеличиваться до тех пор, пока не будут насыщены энергии связанных состояний, существующих при данной температуре. Однако авторы [1] не смогли определить концентрацию кластеров F_nV_m (для $n \geq 4$, $m \geq 1$), полагая ее незначительной, что противоречит результатам многих теоретических исследований.

В предыдущих исследованиях делались попытки моделирования кластеров, состоящих из атомов фтора F и ванадия V, однако влияние кластеров V_n на формирование кластеров F_nV_m не рассматривалось.

Цель статьи. Проведение расчета электронной структуры с целью вычисления энергии связи кластеров F_nV_m и V_n . Прогнозирование существования наиболее устойчивых кластеров F_nV_m и V_n в Si методами ФТП и массового анализа.

Вычисления проводились с помощью ФТП (код CASTEP – [14-15]) с использованием модели PBE [16] с обобщенным приближением градиента GGA и ультрамягким псевдопотенциалом Вандербилта [17]. Были использованы: сверхячейка Si тетрагональной ромбоидной структуры с 64 местами, условия периодичности границ и $2 \times 2 \times 2$ упаковка Monkhorst [18] с выборкой из k-позиций.

Использовалась плоская волна с энергетическим ограничением 350 эВ. Координаты атомов и параметры элементарной ячейки были определены методом минимизации энергии. Эффективность такого подхода при описании химии дефектов в полупроводниках была продемонстрирована ранее [14-18].

В предыдущих работах ширина запрещенной зоны кремния Si была сильно недооценена из-за несоответствующего описания обменных взаимодействий методами локально-плотностного приближения (LDA) и функционала Perdew-Wang (PW91) [19]. Поэтому в данной работе в рамках теории GGA и PBE выполнены расчеты для незаряженной сверхячейки. Этот подход позволяет обнаружить различия в значениях энергий, менее подверженных систематическим ошибкам, при вычислении значений обменно-корреляционной энергии, так как обеспечивает возможность корректировки ошибок для трехмерных 3D-кластеров. Условие нейтральности сверхячеек осуществляются за счет выбора промежуточных уровней Ферми, для

которых скопления F_nV_m оказываются незаряженными.

Междоузельный фтор F, помещенный между двумя атомами кремния (в положение центра связи), образует две ковалентные σ -связи, высвобождая один электрон в объем кристалла, и впоследствии, в большинстве случаев, приобретает эффективный положительный заряд. Если предположить наличие тетраэдрального (четырёхгранного) положения междоузельного F, то для заполнения его внешней оболочки необходим один электрон. Поэтому междоузельный фтор F должен быть заряжен отрицательно. Таким образом, положение фтора в центре связи является энергетически более выгодным, чем тетраэдральное положение. Этот вывод согласуется с предыдущими прогнозами для междоузельного фтора F в кремнии.

Образование кластера можно количественно описать, рассчитав энергии связи. Энергия связи $E_b(F_nV_mSi_{N-n-m})$ n атомов фтора и m атомов ванадия V, необходимая для формирования кластера F_nV_m в кремнии, задается формулой

$$E_b(F_nV_mSi_{N-n-m}) = E(F_nV_mSi_{N-n-m}) - nE(FSi_{N-1}) - mE(VSi_{N-1}) + (n+m-1)E(Si_N) \quad (1),$$

где $E(F_nV_mSi_{N-n-m})$ – энергия N-го узла решетки сверхячейки (здесь $N = 64$), содержащей N-n-m атомов кремния, n атомов фтора и m атомов ванадия; $E(FSi_{N-1})$ – энергия сверхячейки, содержащей один атом фтора и N-1 атом кремния; $E(VSi_{N-1})$ – энергия сверхячейки, содержащей один атом ванадия V и N-1 атом кремния, и $E(Si_N)$ – энергия сверхячейки, состоящей из N атомов кремния Si.

Физический смысл отрицательной энергии связи заключается в том, что кластер F_nV_m более устойчив по сравнению с n изолированными атомами F и m изолированными атомами V. Различие в энергии связи минимально между F_2V_3 и F_3V_3 и составляет -1.75 эВ. Изменение энергии для каждого дополнительного междоузельного атома фтора увеличивает это значение для всех рассмотренных кластеров F_nV_m (таблица).

Таблица

Энергии связи (в эВ) для кластеров F_nV_m в Si

Дефект кластера	$E_b(F_nV)$	Дефект кластера	$E_b(F_nV_2)$	Дефект кластера	$E_b(V_n)$
FV	-2.23	FV_2	-4.26	V_2	-1.58
F_2V	-4.20	F_2V_2	-6.92	V_3	-4.04
F_3V	-6.21	F_3V_2	-8.67	V_4	-6.41
F_4V	-8.36	F_4V_2	-10.61
...	...	F_5V_2	-12.78
...	...	F_6V_2	-14.94

В соответствии с предыдущими результатами (например, [11]), кластеры со всеми насыщенными связями и общей формулой $F_{2m+2}V_m$ (например, F_4V и F_6V_2) обладают наивысшей энергией связи. Поскольку атомы фтора, расположенные в центре междоузлий, заряжены положительно, они должны отталкиваться. Мы провели вычисления для кластеров, в которых предположили наличие именно такой невозбужденной конфигурации. Заметим, что такие кластеры энергетически более выгодны по сравнению с теми, в которых количество атомов фтора ограничено первоначальными направлениями разрыва связей (например кластер F_4V , рис. 1). Зависимость энергии связи от количества атомов фтора и ванадия в кластерном дефекте показана на рис. 2. Очевидно, что не только увеличение количества атомов фтора и ванадия в кластере, но и их обмен приводит к формированию кластеров с большей энергией связи. Относительные концентрации кластеров F_nV_m могут быть количественно определены методом массового анализа [20]. В рамках этой теории концентрация кластеров F_nV_m $[F_nV_m]$, по отношению к концентрации свободных атомов фтора $[F]$ и концентрации несвязанных атомов ванадия $[V]$ задается формулой

$$\frac{[F_nV_m]}{[F]^n [V]^m} = \exp\left(\frac{-E_b(F_nV_m) S_{i_{N-n-m}}}{k_B T}\right) \quad (2)$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура, E_b – энергия связи кластеров (данные см. в таблице).

Уравнение (2) показывает, что формирование больших кластеров зависит не только от температуры и разности энергии связи между ними, но и от относительной концентрации фтора и ванадия.

Используя уравнение 2, можно записать систему уравнений для кластеров F_nV_m , которая решается методом последовательных итераций. Точность описания этим методом зависит от точности определения исходной концентрации ванадия. Эффективность и предположения, характерные для метода массового анализа, широко обсуждались в работах [14-21].

В недавнем исследовании допированного фтором германия (Ge) вычисления методом массового анализа подразумевали, что достаточно большие кластеры F_nV_m никогда значительно не зависят от относительных концентраций фтора и ванадия [21]. Наоборот, кластеры меньших размеров, такие, как V_4 , F_2V_2 , FV , и изолированные дефекты более распространены, причем их концентрация сильно зависит от температуры [21]. Ожидается, что заселенность кластерами кремния и германия задается также энергиями связей F_nV_m . Поэтому наблюдается соответствие результатам работы [1], авторы которой не смогли обнаружить фиксируемую концентрацию кластеров F_nV_m ($n \geq 4, m \geq 1$).

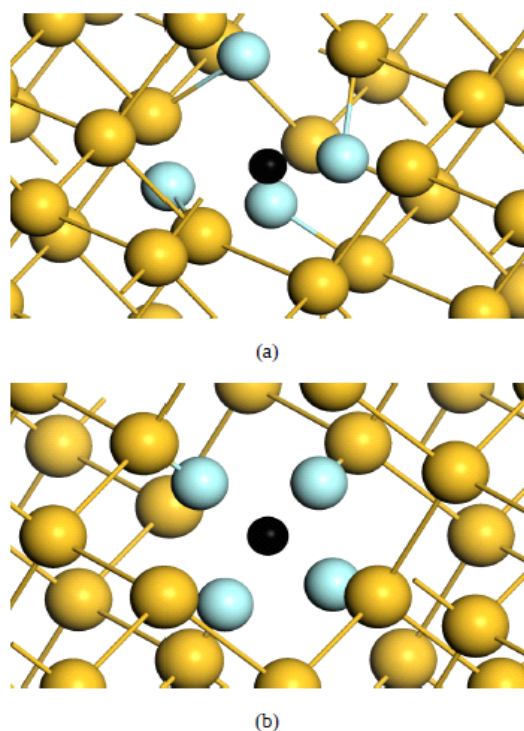


Рис. 1. Кластер F_4V в случаях:
(a) – полностью высвобожденной конфигурации атомов F, отталкивающих друг от друга; (b) – когда атомы F ограничены действующей энергией связи. Атомы V изображены окружностями меньшего диаметра (в центре)

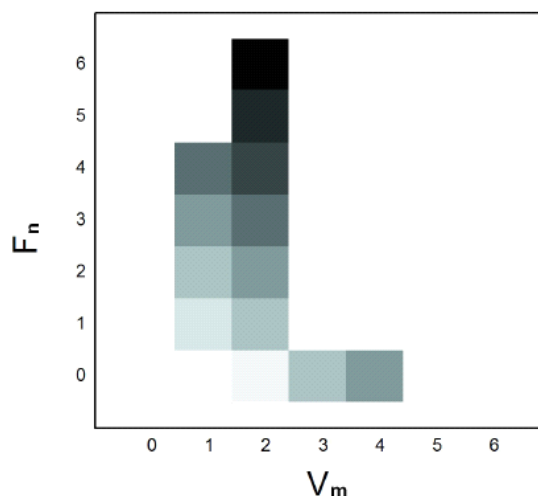


Рис. 2. Зависимость энергии связи от количества F и V в кластерном дефекте (большая цветовая интенсивность означает более высокую энергию связи)

Выводы. Вычисление электронной структуры, проведенное в работе, позволяет заключить, что кластеры V_n обладают более высокими энергиями связи и могут конкурировать с F_nV_m кластерами (таблица, рис. 2), так как концентрация ванадия, способного образовывать связи с атомами фтора, ограничена. Изменение величин энергии связи сильно зависит от

количества атомов фтора и ванадия в кластере. Предложенная в статье модель массового анализа может быть использована для вычисления относительной концентрации кластеров V_n и F_nV_m при известных начальных концентрациях ванадия и вводимых в образец германия атомов фтора.

Список литературы

1. F. Bernardi, J. H. R. dos Santos, and M. Behar, Phys. Rev. B 76, 033201 (2007).
2. P. J. Simpson, Z. Jenei, P. Asoka-Kumar, R. R. Robison, and M. E. Law, Appl. Phys. Lett. 85, 1538 (2004).
3. N. E. B. Cowern, B. Colombeau, J. Benson, Appl. Phys. Lett. 86, 101905 (2005).
4. M. Diebel and S. T. Dunham, Phys. Rev. Lett. 93, 245901 (2004).
5. G. M. Lopez, V. Fiorentini, G. Impellizzeri, S. Mirabella, and E. Napolitani, Phys. Rev. B 72, 045219 (2005).

6. V. Fiorentini and G. M. Lopez, Phys. Rev. Lett. 96, 039601 (2006).
7. G. M. Lopez and V. Fiorentini, Appl. Phys. Lett. 89, 092113 (2006).
8. D. J. Chadi and K. J. Chang, Phys. Rev. B 38, 1523 (1988).
9. S. P. Jeng, T. P. Ma, R. Canteri, Appl. Phys. Lett. 61, 1310 (1992).
10. S. Boninelli, G. Impellizzeri, S. Mirabella, F. Priolo, E. Napolitani, N. Cherkashin, and F. Cristiano, Appl. Phys. Lett. 93, 061906 (2008).
11. C.G. Van de Walle, F. R. McFeely and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. 61, 1867 (1988).
12. S.A. Harrison, T.F. Edgar and G.S. Hwang, Phys. Rev. B 74, 121201 (2006).
13. X. D. Pi, C. P. Burrows and P. G. Coleman, Phys. Rev. Lett. 90, 155901 (2003).
14. M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
15. M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2717 (2002).
16. J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
17. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
18. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188 (1976).
19. R. J. Needs, J. Phys.: Condens. Matter 11, 10437 (1999).
20. F. A. Kröger and V. J. Vink, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic Press, New York, 1956), Vol. 3, 307.
21. A. Chroneos, R. W. Grimes, and H. Bracht, J. Appl. Phys. 106, 063707 (2009).

Ключевые слова: фтор, кремний, вакансия, теория функциональной плотности.

Аннотації

Відомо, що домішки фтору F і вакансійні кластери фтор-ванадію F_nV_m ($n \geq 4$, $m \geq 1$) в кремнії (Si) здатні уповільнювати швидкоплинну міжвузлову дифузію бору (B). Недавні дослідження установили, що концентрація кластерів F_nV_m є незначною, що суперечить результатам багатьох теоретичних досліджень. У роботі ми проводимо розрахунок електронної структури з метою обчислення енергії зв'язку кластерів F_nV_m та V_n . Значні енергії зв'язку кластерів V_n свідчать про те, що концентрація крупних кластерів F_nV_m обмежена в порівнянні з концентрацією V_n і кластерів менших розмірів.

Известно, что примеси фтора F и вакансионные кластеры фтор-ванадия F_nV_m ($n \geq 4$, $m \geq 1$) в кремнии (Si) способны замедляют быстропротекающую междоузельную диффузию бора (B). Недавние исследования показали, что концентрация кластеров F_nV_m является незначительной, что противоречит результатам многих теоретических исследований. В настоящей работе мы проводим расчет электронной структуры с целью вычисления энергии связи кластеров F_nV_m и V_n . Значительные энергии связи кластеров V_n свидетельствуют о том, что концентрация крупных кластеров F_nV_m ограничена по сравнению с концентрацией V_n и кластеров меньших размеров.

It is known that Fluorine (F) doping and formation of F-vacancy (F_nV_m) clusters (for $n \geq 4$, $m \geq 1$) in silicon (Si) can suppress the transient self-interstitial mediated diffusion of boron (B). Recent experimental studies have revealed that the concentration of F_nV_m clusters is insignificant, which is in disagreement with results of a number studies. In the present study we use electronic structure calculations to evaluate the binding energies of F_nV_m clusters and V_n clusters. Significant binding energies of the V_n clusters reveal that the concentration of the large F_nV_m clusters is limited if compared to that of V_n or even smaller clusters.