

УДК 539.8:621.315.592

ВЛИЯНИЕ ВЫБОРА ПАРАМЕТРОВ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ НА ПРЕДСКАЗАНИЯ ЭНЕРГЕТИКИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

© 2014 г. М. Г. Ганченкова¹, И. А. Супрядкина², К. К. Абгарян³,
Д. И. Бажанов⁴, И. В. Мутигуллин³, В. А. Бородин²

¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Каширское ш., д. 31, Москва, 115409, Россия

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
пл. акад. Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Вычислительный центр РАН им. А. А. Дородницына»,
ул. Вавилова, д. 40, Москва, 119333, Россия

⁴Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, Москва, 119991, Россия

Точечные дефекты играют ключевую роль во многих видах технологии изготовления микроэлектронных приборов. Знание свойств точечных дефектов и особенностей их поведения при радиационном синтезе микроструктур для применения в устройствах на базе кремния позволяет оптимизировать условия их изготовления, повысить их качество и улучшить электронные свойства. Однако даже для простейших точечных дефектов в кремнии, таких как вакансии и межузельные атомы, недостаточно изучен целый ряд их свойств и особенностей поведения. Такое положение дел во многом обусловлено сложностью измерения параметров точечных дефектов. В этой ситуации значительную помощь в изучении свойств точечных дефектов оказывает применение численного моделирования, особенно с использованием квантово–механических методов на основе подхода теории функционала плотности.

На примере нескольких простейших точечных дефектов в кремнии проведено систематическое исследование влияния различных приближений, используемых при первопринципном квантово–механическом моделировании, на энергетические параметры дефектов. Продемонстрировано, что наиболее существенное воздействие на предсказываемые энергии образования рассмотренных дефектов оказывает выбор вида обменно–корреляционного функционала. В этом случае вариация других рассмотренных приближений оказывает на результаты моделирования второстепенное влияние.

Ключевые слова: кремний, точечные дефекты, моделирование.

Введение

Изучение собственных точечных дефектов в кремнии, их параметров и особенностей их взаимодействия представляет важную область теоретических и экспериментальных исследований на протяжении уже многих десятилетий. Это связано с ключевой ролью точечных дефектов во многих технологиях изготовления микроэлектронных приборов. Знание свойств точечных дефектов и особенностей их поведения при радиационном синтезе микроструктур позволяет оптимизировать условия изготовления устройств на базе кремния, повысить их качество и улучшить электронные свойства [1].

Даже для простейших точечных дефектов в кремнии, таких как вакансии и межузельные атомы, совершенно недостаточно изучен целый ряд их свойств и особенностей поведения. В немалой степени такое положение дел связано со сложностью измерения тех

или иных параметров точечных дефектов, даже когда это принципиально возможно. Не меньше проблем для изучения точечных дефектов создают и сопутствующие факторы, характерные для полупроводников. К примеру, параметры дефектов в собственном кремнии могут сильно отличаться от тех же параметров в кремнии *n*- или *p*-типа проводимости.

В этой ситуации значительную помощь в изучении свойств точечных дефектов оказывает применение численного моделирования, особенно с использованием квантово–механических (первопринципных) методов на основе подхода теории функционала плотности (DFT) [2]. С помощью этого метода можно оценить не только энергии образования точечных дефектов, но и их воздействие на электронные свойства материала. Полученные из первопринципных расчетов оценки выгодности различных конфигураций точечных дефектов и барьеров

Ганченкова Мария Герасимовна¹ — кандидат физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: MGGanchenkova@mephi.ru; **Супрядкина Ирина Анатольевна**² — e-mail: irinasupriadkina@mail.ru; **Абгарян Каринэ Карленовна**³ — кандидат физ.–мат. наук, зав. сектором, e-mail: kristal83@mail.ru; **Бажанов Дмитрий Игоревич**⁴ — кандидат физ.–мат. наук, e-mail: dmibaz@sols347–5.phys.msu.ru; **Мутигуллин Илья Васильевич**³ — старший научный сотрудник, кандидат физ.–мат. наук, e-mail: mutigul@ccas.ru; **Бородин Владимир Алексеевич**² — доктор физ.–мат. наук, ведущий научный сотрудник.

их миграции позволяют определить надежность предсказаний полуэмпирических потенциалов, используемых для моделирования динамики дефектов методом классической молекулярной динамики.

К сожалению, даже в первопринципных методах моделирования используют целый ряд приближений и упрощающих предположений. Сама теория функционала электронной плотности представляет собой лишь приближенное решение многочастичного уравнения Шредингера. Дополнительные погрешности вносятся в результате использования приближенных выражений для одного из основных параметров теории — так называемого обменно–корреляционного функционала. В настоящее время наиболее широко используют два приближения: локальной электронной плотности (**LDA**) [2] и обобщенных градиентов (**GGA**) [3]. Еще одна неоднозначность связана со способом описания взаимодействия валентных электронов материала с сильно связанными электронами ионов. Для этого также применяют два основных подхода, а именно: метод присоединенных проективных волн (**PAW**) [4] или использование псевдопотенциалов (среди которых наибольшее распространение получили так называемые ультра–мягкие (**US**) псевдопотенциалы [5]). Кроме указанных выше приближений, на точность расчета могут влиять размеры используемых для моделирования кристаллитов, выбор параметров численного решения уравнений и пр. Однако если последние ошибки можно (и нужно) минимизировать адекватным подбором параметров расчета (см., например, работы [6, 7]), то погрешности, связанные с выбором обменно–корреляционных функционалов или с описанием взаимодействия валентных электронов с внутренними оболочками ионов, неустранимы в принципе.

Как свидетельствует практика использования различных приближений теории функционала плотности, результаты расчета энергий точечных дефектов часто оказываются зависящими от выбора параметров моделирования. Для оценки общей точности применения метода DFT в каждой конкретной ситуации полезно сопоставление расчетных параметров точечных дефектов, полученных с использованием различных приближений. К сожалению, в связи со значительной трудоемкостью вычислений на основе первопринципных методов подобные систематические исследования влияния используемых приближений на предсказываемые параметры точечных дефектов сравнительно редки.

Цель работы — исследование влияния различных приближений, используемых при первопринципном квантово–механическом моделировании, на энергетические параметры дефектов для нескольких простейших точечных дефектов в кремнии. Варьируемым параметром является прежде всего вид обменно–корреляционного приближения. В ряде расчетов варьируются также способы описания взаимодействия валентных электронов с электронными

оболочками ионов и размеры расчетных ячеек. Для демонстрации практического использования данных, полученных с помощью моделирования, проведено сравнение результатов расчетов для межузельного атома в кремнии на основе первопринципных методов и на основе модельных полуэмпирических потенциалов.

Методология моделирования

Расчеты в рамках теории функционала электронной плотности проводили с помощью программного комплекса Vienna *Ab-initio* Simulation Package (VASP). Для расчетов использовали приближения GGA и LDA для обменно–корреляционного потенциала. Взаимодействие валентных электронов с сильно связанными электронами атомных остовов описывали с помощью US–псевдопотенциалов и метода PAW. Энергию обрезания в разложении волновых функций по плоским волнам выбирали не ниже 300 эВ. При расчетах использовали k -сетку в зоне Бриллюэна, построенную по методу Монкхроста–Пака. Размерность сетки зависела от размера расчетной ячейки, изменяясь от $8 \times 8 \times 8$ точек для 8–атомных ячеек до $2 \times 2 \times 2$ точек в ячейке с 216 и более атомами. Выбранный набор расчетных параметров является достаточным для обеспечения сходимости результатов расчетов. Численную релаксацию атомных конфигураций с дефектами проводили до тех пор, пока максимальная сила, действующая на атом, не падала ниже 0,01 эВ/нм.

При моделировании точечных дефектов использовали кубические периодические ячейки, содержащие 8, 64 или 216 атомов кремния. Для моделирования межузельных атомов использовали ячейки размером до 576 атомов. Исходные конфигурации вакансий и дивакансий в кристаллической решетке кремния создавали путем удаления нужного числа атомов из узлов решетки, а исходные конфигурации межузельных атомов — путем размещения дополнительного атома кремния так, чтобы получалась приблизительно требуемая конфигурация.

Для оценки влияния размера расчетной ячейки, содержащей 8 и 64 атома, на степень упругой релаксации допускалась подстройка размера ячейки при минимизации полной энергии. Для больших ячеек размер оставался фиксированным, поскольку для них релаксация объема за счет внедрения точечных дефектов пренебрежимо мала.

Энергию образования E_D^f для точечного дефекта произвольного типа D ($D = V$ для вакансии, $2V$ для дивакансии или I для межузельного атома) рассчитывали по формуле

$$E_D^f = E_D^{\text{tot}} - E_0^{\text{tot}} + (n_V - n_I)E_c,$$

где E_D^{tot} , E_0^{tot} — полные энергии кристаллических ячеек с дефектом и без него соответственно;

$E_c = E_0^{tot}/N$ — энергия, приходящаяся на один атом идеальной решетки; N — число узлов решетки в расчетных ячейках; n_v, n_I — количество незанятых узлов и внедренных атомов в решетке с дефектом.

Энергию связи двух вакансий в дивакансии определяли либо по формуле

$$E_{2V}^b = 2E_V^f - E_{2V}^f,$$

либо (в ячейках с подстраиваемым размером) как разницу полных энергий ячеек, содержащих вакансии на максимально возможном расстоянии в ячейке E_{V+V}^{tot} и на расстоянии первых соседей:

$$E_{2V}^b = E_{V+V}^f - E_{2V}^f.$$

В расчетах энергетики межузельных атомов с помощью полуэмпирических потенциалов применяли широко используемые для кремния потенциалы Стиллинджера—Вебера (SW) [8], Терсоффа [9], EDIP [10] и MEAM [11]. Во всех расчетах рассматривали ячейку, содержащую 2400 атомов кремния, что позволяло исключить влияние периодических граничных условий на результаты расчетов.

Результаты и их обсуждение

Идеальная решетка кремния. Прежде всего, были оценены равновесные значения параметра кристаллической решетки a и энергии связи на один атом решетки E_c для идеального кремния. Полученные значения представлены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, и параметр решетки, и энергия связи заметно различаются для разных обменно–корреляционных приближений (GGA или LDA), но в рамках каждого из них слабочувствительны к конкретному способу описания потенциала иона (US или PAW) и размеру ячейки. Параметры решетки в обоих случаях на ~0,003 нм отличаются от экспериментального значения (0,5431 нм), причем GGA дает слегка завышенные, а LDA — заниженные значения.

Вакансии. При оценке энергии образования вакансии необходимо иметь в виду, что релаксация атомов, окружающих вакансию в кремнии, может происходить несимметрично. Поэтому расчет энергии образования вакансии проводили для набора исходных конфигураций вакансии, где ближайшие к вакансии атомы кремния были изначально слегка смещены с идеальных позиций в решетке так, чтобы соответствовать одной из точечных групп симметрии: T_d, D_{2d} и C_{2v} . Согласно результатам численной минимизации энергии конфигураций, происходит релаксация ближайших

соседей вакансии, которые смещаются в направлении вакантного узла решетки, что согласуется с выводами, которые были сделаны на основе данных предшествующих расчетов [12]. При этом релаксация системы и исходная симметрия вакансионного окружения сохранялись. Общий характер релаксации для GGA и LDA качественно подобен, однако степень релаксации заметно больше для случая LDA.

В табл. 2 собраны расчетные значения энергии образования изученных конфигураций вакансии. Различия в энергиях образования вакансий с разными типами симметрии относительно невелики, а сами энергии близки к экспериментальным значениям (например $E_V^f = 3,6$ эВ [13]). Для обоих обменно–корреляционных функционалов симме-

Таблица 1

Параметры решетки a и энергии связи кристалла на атом решетки E_c для кристаллитов кремния размером 8 и 64 атома в рамках различных расчетных приближений

[Table 1. Lattice parameters a and crystal bond energies per lattice atom E_c for silicon grains sized 8 and 64 atoms for different calculation approximations]

Приближение	a , нм		E_c , эВ	
	8 ат.	64 ат.	8 ат.	64 ат.
GGA—US	0,5456	0,5455	-5,433	-5,434
GGA—PAW	0,5468	0,5468	-5,431	-5,432
LDA—US	0,5390	0,5390	-5,977	-5,977
LDA—PAW	0,5401	0,5404	-5,961	-5,961

Таблица 2

Энергия образования вакансии (в эВ) в расчетной ячейке, содержащей 216 атомов кремния, для различных типов релаксационной симметрии
 [Table 2. Vacancy formation energy (eV) in a 216–atom silicon cell for different types of relaxation symmetry]

Приближение	Число атомов в ячейке	Симметрия			Литературный источник
		T_d	D_{2d}	C_{2v}	
GGA—US	216	3,84	3,67	3,67	—
LDA—US	216	3,70	3,70	3,51	—
GGA	216	3,17*	Нет св.	—	[15]
GGA	256	Нет св.	3,17	—	[6]
GGA	1000	Нет св.	3,62	—	[16]
LDA	64	Нет св.	3,53	—	[17]
LDA	216	3,56*	Нет св.	—	[15]
LDA	256	4,13	3,45	—	[7]
LDA	1000	—	3,52	—	[16]

* В работе информация о симметрии не приведена.

тричная релаксация вакансии (по типу T_d) не самая выгодная с энергетической точки зрения. Для наиболее энергетически выгодного режима релаксации расчеты LDA и GGA дают качественно различные результаты: в первом случае наименьшую энергию образования имеет вакансия с симметрией C_{2v} , а во втором — энергии образования вакансий с симметрией D_{2d} и C_{2v} практически идентичны. Интересно отметить, что экспериментальные данные [14] обычно интерпретируются в пользу симметрии D_{2d} . Но в действительности как симметрия D_{2d} , так и C_{2v} качественно не противоречат экспериментальным наблюдениям. Однако количественный анализ соответствия C_{2v} эксперименту не проводили.

Как видно из табл. 2, результаты моделирования хорошо согласуются с данными других расчетов. Следует, однако, отметить отсутствие в предшествующих работах указаний на энергетическую конкурентоспособность (а для LDA даже предпочтительность) конфигурации с симметрией C_{2v} . Скорее всего возможность такого рода симметрии для нейтральной вакансии ранее не проверяли.

Одним из аспектов работы была оценка влияния возможной релаксации объема ячейки на энергию образования вакансии (табл. 3). Как и можно было ожидать, исходя из наблюдаемого характера релаксации атомов в направлении центра вакансии, во всех рассмотренных случаях выигрыш в энергии образования вакансии сопровождается уменьшением размера расчетной ячейки. Для ячейки из 8 атомов изменения значительные, т. е. она слишком мала для оценки энергии даже единичной вакансии. Но релаксация 64-атомной ячейки почти не влияет на результаты.

Дивакансии являются одним из основных дефектов, наблюдаемых при облучении образцов кремния быстрыми частицами (ионами, нейтронами и электронами) [18, 19]. В отличие от вакансий, присутствие дивакансий в кремнии легко выявляется экспериментально. Целый ряд работ был посвящен исследованию дивакансий, в том числе и их энергетических параметров [20–22].

В табл. 4 представлены результаты расчетов энергии дивакансии в сравнении с результатами ряда предшествующих работ. Имеет место разумное согласие полученных значений энергии образования дивакансии с предыдущими оценками. Сравнение расчетной энергии образования дивакансий с экспериментом невозможно, поскольку измерить эту энергию крайне сложно. Однако такое сравнение возможно для энергии связи вакансий в дивакансии, которая допускает экспериментальную оценку. Наиболее надежно установлено нижнее ограничение на величину энергии связи — 1,6 эВ [18]. В работе [23] приведена более определенная оценка: $E_{2V}^b = 1,71$ эВ. Как наши результаты моделирования, так и предыдущие оценки разумно согласуются с этими экспериментальными данными.

Аналогично был проведен анализ влияния подстройки размера расчетной ячейки на энергетические параметры дивакансии (табл. 5). Релаксация ячейки уменьшает параметр кристаллической решетки сильнее, чем в случае вакансии, но все же изменение параметра решетки не превышает 0,005 нм. Выигрыш в энергии образования дивакансии также относительно невелик по сравнению с результатом на ячейке из 216 атомов. Это указывает на то, что упругие напряжения от дивакансии на ячейке из 64 атомов сравнительно мало искажают результат.

Межузельные атомы. Для межузельных атомов прямые экспериментальные оценки энергетических параметров невозможны, так что информация о межузельных атомах в кремнии может быть получена путем моделирования. Согласно существующим представлениям, в кремнии могут реализоваться четыре стабильные конфигурации межузельных атомов, различающиеся энергиями образования. К ним

Таблица 3

Расчетные значения периода решетки ячейки с вакансией a_V и энергии образования вакансии E_V^f
[Table 3. Calculated lattice parameter of a cell with a vacancy a_V and vacancy formation energy E_V^f]

Приближение	a^* , нм	a_V , нм		E_V^f , эВ	
		8 ат.	64 ат.	8 ат.	64 ат.
GGA—US	0,5455	0,5295	0,5439	2,889	3,633
GGA—PAW	0,5468	0,5302	0,5449	2,877	3,620
LDA—US	0,5390	0,5116	0,5362	2,802	3,524
LDA—PAW	0,5404	0,5173	0,5375	2,795	3,505

* Для сравнения приведены значения параметра a идеальной решетки.

Таблица 4

Энергии образования E_{2V}^f и связи E_{2V}^b дивакансии в атомной ячейке, содержащей 216 атомов кремния, в сопоставлении с аналогичными данными из других работ

[Table 4. Formation E_{2V}^f and bond E_{2V}^b energies of a divacancy in a 216-atom silicon cell as compared with respective data of other works]

Приближение	Количество атомов в ячейке	E_{2V}^f , эВ	E_{2V}^b , эВ	Литературный источник
GGA—US	216	5,57	1,80	—
LDA—US	216	5,60	1,42	—
LDA	64	5,65	1,19	[21]
DFTB*	64	5,68	1,68	[20]
DFTB*	512	5,80	1,80	[22]

* DFTB — теория функционала плотности в приближении сильной связи.

Таблица 5

Период решетки кремния с дивакансией a_{2V} , энергия образования E_{2V}^f и связи E_{2V}^b дивакансии в 64-атомной расчетной ячейке с подстраиваемым объемом

[Table 5. Silicon lattice parameter for a cell with a divacancy a_{2V} and formation E_{2V}^f and bond E_{2V}^b energies of a divacancy in a calculated 64-atom cell with adjustable volume]

Приближе- ние	a^* , нм	a_{2V} , нм	E_{2V}^f , эВ	E_{2V}^b , эВ
GGA—US	0,5455	0,5416	5,29	2,01
GGA—PAW	0,5468	0,5426	5,28	1,99
LDA—US	0,5390	0,5334	5,12	1,91
LDA—PAW	0,5404	0,5346	5,10	1,88

* Для сравнения приведены значения параметра a идеальной решетки.

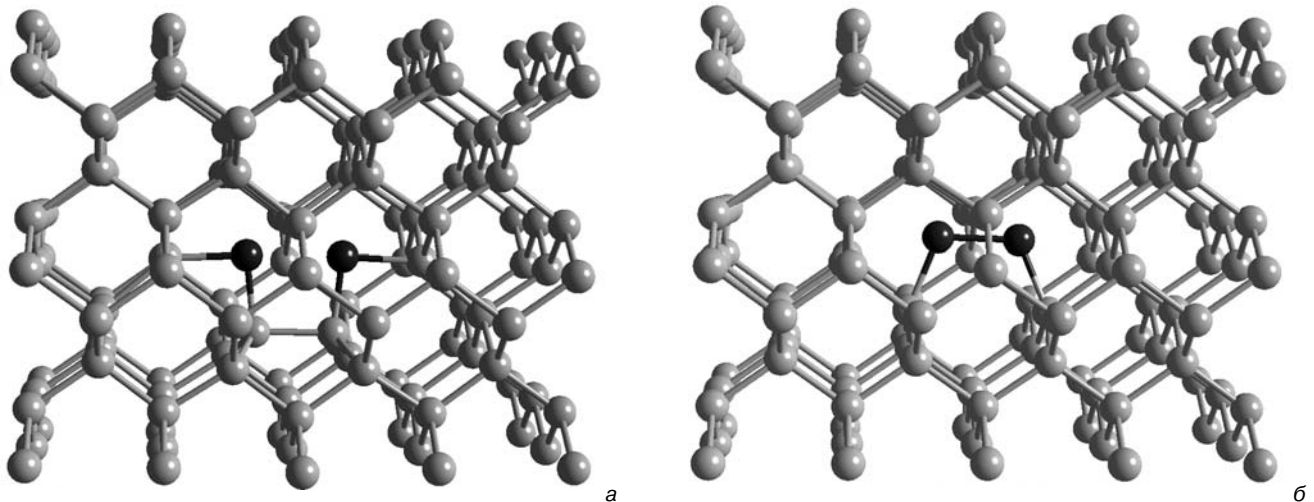
относятся две истинно межузельные конфигурации, в которых атом кремния расположен в тетраэдрическом (Т) и гексагональном (Н) межузельных положениях, и два варианта гантельной конфигурации, образованной парой атомов кремния, ориентированной вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Эти варианты часто называют расщепленной (Х) и расширенной расщепленной (ЕХ) конфигурациями (рисунок).

В табл. 6 представлены результаты расчета энергии образования межузельных атомов разного типа в сравнении с данными, полученными некоторыми другими авторами на основе первопринципных методов расчета, а также с расчетами для тех же конфигураций, но выполненных с помощью ряда широко используемых полуэмпирических межатомных потенциалов. Практически все данные, полученные в приближении GGA, предсказывают энергию обра-

зования межузельного атома в Х-конфигурации на уровне 3,7—3,8 эВ, тогда как для приближения LDA более характерны значения на уровне 3,3—3,4 эВ. Для обоих приближений очень близки предсказываемые значения для энергий межузельных атомов в Х- и Н-конфигурациях. При использовании достаточно больших расчетных ячеек предпочтительней все же гантельная конфигурация, но энергетический выигрыш составляет всего несколько сотых эВ. Энергия межузельного атома в тетраэдрической позиции на 0,2—0,3 эВ выше, чем у расщепленной гантели. Оценки энергии образования межузельных атомов вида ЕХ свидетельствуют, что они заметно менее энергетически выгодны, чем даже тетраэдрические. Аналогичный качественный результат для LDA-приближения упоминается в работе [24], хотя конкретных цифр авторы не приводят.

Результаты расчетов влияния подстройки размера 64-атомной расчетной ячейки на энергию образования межузельного атома представлены в табл. 7 для наиболее энергетически выгодной гантельной конфигурации. Согласно общей тенденции, рассчитанная в приближении GGA энергия несколько выше, чем предсказанная в приближении LDA. В противоположность дефектам вакансионного типа, внедрение атома в решетку кремния приводит к ее локальному расширению и увеличению среднего параметра решетки. Однако выигрыш в энергии образования межузельного атома составляет менее 0,1 эВ по сравнению с данными, представленными в табл. 6. Иными словами, расщепленная конфигурация межузельного атома относительно слабо искажает решетку кремния.

Продемонстрируем применение полученных результатов для оценки полуэмпирических межатомных потенциалов для моделирования динамического поведения межузельных атомов в кремнии. Как видно из данных табл. 6, два самых распростра-



Гантельные конфигурации межузельного атома в кристалле кремния:
а — Х; б — ЕХ.

В обоих случаях межузельная пара (●●) ориентирована вдоль направления $\langle 110 \rangle$
Dumb bell configurations of an interstitial atom in silicon crystal:
(a) X and (b) EX. In both cases the interstitial pair (●●) is oriented along the $\langle 110 \rangle$ direction

Таблица 6

Заклучение

Расчетные энергии образования E_f^i (в эВ) для межузельных атомов различного типа в кремнии[Table 6. Theoretical formation energies E_f^i (eV) of different types of interstitial atoms in silicon]

Приближение или потенциал	Количество атомов в ячейке	Тип межузельного атома				Литературный источник
		X	H	T	EX	
<i>Первопринципные методы</i>						
GGA	300	3,73	3,76	3,93	4,37	—
	64	3,70	3,80	5,10	—	[24]
	64	3,84	3,80	4,07	—	[25]
	128	3,84	3,80	4,07	—	[26]
	216	3,31	3,31	—	—	[15]
	216	3,67	3,77	4,09	—	[27]
	256	3,73	3,79	4,06	—	[28]
LDA	128	3,31	—	—	—	[26]
	128	3,31	3,31	3,43	—	[25]
	216	2,88	2,87	—	—	[15]
	216	3,37	3,42	3,56	—	[27]
<i>Полуэмпирические потенциалы</i>						
SW	2400	4,40	4,41	4,92	3,66	—
Tersoff	2400	4,35	4,63	3,69	3,84	—
EDIP	2400	3,38	4,05	4,16	3,5	—
MEAM	2400	3,34	Не уст.	3,655	4,14	—

Таблица 7

Расчетные значения периода решетки a_{PMA} и энергии образования E_f^i для гантельной конфигурации типа X в подстраиваемой 64-атомной ячейке[Table 7. Theoretical lattice parameters a_{PMA} and formation energies E_f^i for an X-type dumb bell configuration in an adjustable 64-atom cell]

Приближение	a_i , нм	E_f^i , эВ
GGA—PAW	0,5491	3,67
LDA—PAW	0,5424	3,31

ненных потенциала для кремния (SW и Терсофф) для указанной цели практически неприменимы, поскольку предсказывают неверное основное состояние межузельного атома. Потенциалы EDIP и MEAM верно определяют конфигурацию с наименьшей энергией, но неверно воспроизводят энергетическую линейку метастабильных конфигураций. К примеру, ни тот ни другой не воспроизводят близость значений энергий для конфигураций X и H. Кроме того, при использовании EDIP неоправданное предпочтение отдается конфигурации EX по сравнению с H. Это означает, что результаты молекулярно-динамического моделирования диффузии межузельных атомов в кремнии следует воспринимать с осторожностью.

В результате сравнительного анализа влияния различных расчетных приближений первопринципного моделирования на энергии образования точечных дефектов в кремнии продемонстрировано, что наиболее существенное воздействие на получаемые результаты оказывает выбор обменно-корреляционного функционала. Выбор модели описания взаимодействия валентных электронов с электронными оболочками ионов в рамках одного обменно-корреляционного функционала сказывается на предсказаниях несущественно. Выбор фиксированного или подстраиваемого объема расчетной ячейки сильно влияет на предсказания только в малых ячейках, а уже в ячейке, содержащей 64 атома кремния, влияние этого фактора становится второстепенным.

Продемонстрирована общая для всех рассмотренных дефектов тенденция, согласно которой обменно-корреляционные функционалы типа GGA предсказывают более высокие энергии образования точечных дефектов в кремнии, чем функционалы типа LDA.

На примере межузельных атомов в кремнии продемонстрировано, как результаты расчетов на основе первопринципных методов могут быть использованы для оценки надежности предсказаний классических методов атомного моделирования.

Библиографический список

1. Pelaz, L. Front-end process modeling in silicon / L. Pelaz, L. A. Marques, M. Aboy, P. López, I. Santos // Eur. Phys. J. B. – 2009. – V. 72. – P. 323–359.
2. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. – 1965. – V. 140. – P. A1133–A1138.
3. Perdew, J. P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. / J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 6671–6687.
4. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 1758–1775.
5. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – P. 7892–7895.
6. Probert, M. I. J. Improving the convergence of defect calculations in supercells: An ab initio study of the neutral silicon vacancy / M. I. J. Probert, M. C. Payne // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67. – P. 075204.
7. Corsetti, F. The silicon vacancy: insights from large-scale electronic structure calculations and maximally-localized Wannier functions / F. Corsetti, A. A. Mostofi // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84. – P. 035209.
8. Stillinger, F. H. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F. H. Stillinger, T. A. Weber // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31. – P. 5262–5271.

9. Tersoff, J. Modeling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems / J. Tersoff // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39. – P. 5566–5568.
10. Justo, J. F. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases / J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, S. Yip // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 253–2550.
11. Jelinek, B. Modified embedded atom method potential for Al, Si, Mg, Cu and Fe alloys / B. Jelinek, S. Groh, M. F. Horstemeyer, J. Houze, S. G. Kim, G. J. Wagner, A. Moitra, M. I. Baskes // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – P. 245102.
12. Puska, M. J. Convergence of supercell calculations for point defects in semiconductors: vacancy in silicon / M. J. Puska, S. Poykko, M. Pesola, R. M. Nieminen // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 1318–1325.
13. Dannefaer, S. Monovacancy Formation Enthalpy in Silicon / S. Dannefaer, P. Mascher, D. Kerr // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56. – P. 2195–2198.
14. Watkins, G. D. Defects and Their Structure in Non-metallic Solids / G. D. Watkins. – N. Y. : Plenum, 1976.
15. Goedecker, S. A Fourfold Coordinated Point Defect in Silicon / S. Goedecker, T. Deutsch, L. Billard // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88. – P. 235501.
16. Wright, A. F. Density-functional-theory calculations for the silicon vacancy / A. F. Wright // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – P. 165116.
17. Al-Mushadani, O. K. Free-energy calculations of intrinsic point defects in silicon / O. K. Al-Mushadani, R. J. Needs // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – P. 235205.
18. Watkins, G. D. Defects in Irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance of the Divacancy / G. D. Watkins, J. W. Corbett // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 138. – P. A543–A555.
19. Pellegrino, P. Annealing kinetics of vacancy-related defects in low-dose MeV self-ion-implanted *n*-type silicon / P. Pellegrino, P. Lévêque, J. Lalita, A. Hallén, C. Jagadish, B. G. Svensson // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 195211.
20. Song, E. Fully relaxed point defects in crystalline silicon / E. Song, E. G. Kim, Y. H. Lee, Y. G. Hwang // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – P. 1486–1489.
21. Pesola, M. Spin-density study of the silicon divacancy / M. Pesola, J. von Boehm, S. Pöykkö, R. M. Nieminen // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. 1106–1109.
22. Staab, T. E. M. Stability of large vacancy clusters in silicon / T. E. M. Staab, A. Sieck, M. Haugk, M. J. Puska, Th. Frauenheim, H. S. Leipner // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 115210.
23. Svensson, B. G. Annealing of divacancy-related infrared absorption band in boron-doped silicon / B. G. Svensson, K. Johnson, D. X. Xu, J. H. Svensson, J. L. Lindstrom // *Radiat. Eff. Def. Sol.* – 1989. – V. 111. – P. 439–447.
24. Tang, M. Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination and formation volumes / M. Tang, L. Colombo, J. Zhu, T. D. de la Rubia // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 14279–14289.
25. Leung, W.-K. Calculations of Silicon Self-Interstitial Defects / W.-K. Leung, R. J. Needs, G. Rajagopal, S. Itoh, S. Ihara // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 2351–2354.
26. Needs, R. J. First-principles calculations of self-interstitial defect structures and diffusion paths in silicon / R. J. Needs // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1999. – V. 11. – P. 10437–10450.
27. Mattsson, A. E. Electronic surface error in the Si interstitial formation energy / A. E. Mattsson, R. R. Wixom, R. Armiento // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 155211.
28. Centoni, S. A. First-principles calculation of intrinsic defect formation volumes in silicon / S. A. Centoni, B. Sadigh, G. H. Gilmer, T. J. Lenosky, T. D. de la Rubia, Ch. B. Musgrave // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – P. 195206.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 13–08–01335 А, № 13–01–12110 ОФИ–М).

Статья написана по материалам междисциплинарного научно-практического семинара «Математическое моделирование в материаловедении электронных наноструктур», проведенного в ВЦ РАН имени А. А. Дородницына.

Статья поступила в редакцию 25 декабря 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronics Engineering*. 2015, vol. 18, no. 1, pp. 23–30.

Influence of the *ab initio* Calculation Parameters on Prediction of Energy of Point Defects in Silicon

Mariya Gerasimovna Ganchenkova¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (MGGanchenkova@mephi.ru); **Irina Anatolevna Supriadkina**² — Graduate Student the Faculty of Physics, Moscow State University, Research Associate at the Dorodnitsyn Computing Center of RAN (irinasupriadkina@mail.ru); **Karine Karlenovna Abgaryan**³ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of the Section (kristal83@mail.ru); **Dmitriy Igorevich Bazhanov**⁴ — Cand. Sci. (Phys.–Math.) (dmibaz@sols347–5.phys.msu.ru); **Ilya Vasylovich Mutigullin**³ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher (mutigul@ccas.ru); **Vladimir Alekseevich Borodin**² — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Leading Researcher.

¹*National Research Nuclear University «MEPhI», 31 Kashirskoe shosse, Moscow 115409, Russia*

²*National Research Centre «Kurchatov Institute», 1 Akademika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia*

³*Institution of Russian Academy of Sciences Dorodnitsyn Computing Centre of RAS,*

40 Vavilov Str., Moscow 119333, Russia

⁴*Lomonosov Moscow State University, 1 Leninskiye Gory, Moscow 119991, Russia*

Abstract. Point defects play a key role in many of the microelectronics device technologies. Knowledge of the properties of point defects and characteristics of their behavior during radiative synthesis of microstructures for use in silicon devices allows one to optimize the

conditions of their production, improve their quality and improve the electronic properties. To a large extent this was due to the complexity of measuring the parameters of point defects. In this situation, of valuable help in studying the properties of point defects is numerical modeling, especially with the use of quantum mechanical methods based on density functional theory approach.

The paper describes a systematic study of the effect of various quantum-mechanical simulation approximations influence the calculated energy parameters of defects as applied to simple point defects in silicon. We have demonstrated that the choice of the form of the exchange–correlation functional has the strongest effect on the predicted defect formation energy, whereas the variation of the other considered approximations is of secondary importance for simulation predictions.

Keywords: silicon, point defects, simulation.

References

1. Pelaz L., Marques L.A., Aboy M., López P., Santos I. Front-end process modeling in silicon. *Eur. Phys. J. B.* 2009, vol. 72, pp. 323–359.
2. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 1965, vol. 140, pp. A1133–A1138.
3. Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K. A., Pederson M. R., Singh D. J., Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and sur-

faces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*. 1992, vol. 46, pp. 6671–6687.

4. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*. 1999, vol. 59, pp. 1758–1775.

5. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*. 1990, vol. 41, pp. 7892–7895.

6. Probert M. I. J., Payne M. C. Improving the convergence of defect calculations in supercells: An ab initio study of the neutral silicon vacancy. *Phys. Rev. B*. 2003, vol. 67, p. 075204.

7. Corsetti F., Mostofi A. A. The silicon vacancy: insights from large-scale electronic structure calculations and maximally-localized Wannier functions. *Phys. Rev. B*. 2011, vol. 84, p. 035209.

8. Stillinger F. H., Weber T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*. 1985, vol. 31, pp. 5262–5271.

9. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*. 1989, vol. 39, pp. 5566–5568.

10. Justo J. F., Bazant M. Z., Kaxiras E., Bulatov V. V., Yip S. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Phys. Rev. B*. 1998, vol. 58, pp. 2539–2550.

11. Jelinek B., Groh S., Horstemeyer M. F., Houze J., Kim S. G., Wagner G. J., Moitra A., Baskes M. I. Modified embedded atom method potential for Al, Si, Mg, Cu, and Fe alloys. *Phys. Rev. B*. 2012, vol. 85, p. 245102.

12. Puska M. J., Poykko S., Pesola M., Nieminen R. M. Convergence of supercell calculations for point defects in semiconductors: vacancy in silicon. *Phys. Rev. B*. 1998, vol. 58, pp. 1318–1325.

13. Dannefaer S., Mascher P., Kerr D. Monovacancy Formation Enthalpy in Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 1986, vol. 56, pp. 2195–2198.

14. Watkins G. D. *Defects and Their Structure in Non-metallic Solids*. NY: Plenum, 1976.

15. Goedecker S., Deutsch T., Billard L. A Fourfold Coordinated Point Defect in Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 2002, vol. 88, p. 235501.

16. Wright A. F. Density-functional-theory calculations for the silicon vacancy. *Phys. Rev. B*. 2006, vol. 74, p. 165116.

17. Al-Mushadani O. K., Needs R. J. Free-energy calculations of intrinsic point defects in silicon. *Phys. Rev. B*. 2003, vol. 68, p. 235205.

18. Watkins G. D., Corbett J. W. Defects in Irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance of the Divacancy. *Phys. Rev.* 1965, vol. 138, pp. A543–A555.

19. Pellegrino P., Lévêque P., Lalita J., Hallén A., Jagadish C., Svensson B. G. Annealing kinetics of vacancy-related defects in low-dose MeV self-ion-implanted n-type silicon. *Phys. Rev. B*. 2001, vol. 64, p. 195211.

20. Song E., Kim E. G., Lee Y. H., Hwang Y. G. Fully relaxed point defects in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*. 1993, vol. 48, pp. 1486–1489.

21. Pesola M., von Boehm J., Pöykkö S., Nieminen R. M. Spin-density study of the silicon divacancy. *Phys. Rev. B*. 1998, vol. 58, pp. 1106–1109.

22. Staab T. E. M., Sieck A., Haugk M., Puska M. J., Frauenheim Th., Leipner H. S. Stability of large vacancy clusters in silicon. *Phys. Rev. B*. 2002, vol. 65, p. 115210.

23. Svensson B. G., Johnsson K., Xu D. X., Svensson J. H., Lindstrom J. L. Annealing of divacancy-related infrared absorption band in boron-doped silicon. *Radiat. Eff. Def. Sol.* 1989, vol. 111, pp. 439–447.

24. Tang M., Colombo L., Zhu J., de la Rubia T. D. Intrinsic point defects in crystalline silicon: Tight-binding molecular dynamics studies of self-diffusion, interstitial-vacancy recombination, and formation volumes. *Phys. Rev. B*. 1997, vol. 55, pp. 14279–14289.

25. Leung W.-K., Needs R. J., Rajagopal G., Itoh S., Ihara S. Calculations of Silicon Self-Interstitial Defects. *Phys. Rev. Lett.* 1999, vol. 83, pp. 2351–2354.

26. Needs R. J. First-principles calculations of self-interstitial defect structures and diffusion paths in silicon. *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999, vol. 11, pp. 10437–10450.

27. Mattsson A. E., Wixom R. R., Armiento R. Electronic surface error in the Si interstitial formation energy. *Phys. Rev. B*. 2008, vol. 77, p. 155211.

28. Centoni S. A., Sadigh B., Gilmer G. H., Lenosky T. J., de la Rubia T. D., Musgrave Ch. B. First-principles calculation of intrinsic defect formation volumes in silicon. *Phys. Rev. B*. 2005, vol. 72, p. 195206.

Acknowledgements. *The article was written based on an interdisciplinary scientific and practical seminar «Mathematical Modeling in Materials electronic nanostructures», held in the Institution of Russian Academy of Sciences Dorodnicyn Computing Centre of RAS.*

Received December 25, 2014