ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 250-253

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 250-253

УДК 537.311.322

ISSN 1729-4428

А.Ю. Ків[1], Р.М. Балабай[2], О.Ю. Черноног[2]

Розрахунок електронної структури кремнію, насиченого воднем вище границі розчинності

[1]Університет ім. Бен-Гуріона, м. Бер-Шева, 84 105, Ізраїль,
[2]Криворізький державний педагогічний університет, пр-т Гагаріна, 54, Кривий Ріг, 50086, тел.:(0564) 71-57-21
E-mail: charly-15@mail.ru

Теоретично досліджені диводневі комплекси у кристалі кремнію з концентрацією водню $\geq 10^{21}$см$^{-3}$. Електронна будова та енергетичні характеристики комплексів розраховувалися із застосуванням теорії функціоналу електронної густини і псевдопотенціалів із перших принципів. Показано можливість утворення енергетично вигідної конфігурації Si-H-H-Si, яка стабілізує кристал кремнію відносно атомних перебудов.

Ключові слова: диводневі комплекси у кристалі кремнію, електронна будова та енергетичні характеристики, теорія функціоналу електронної густини і псевдо потенціалів із перших принципів.

Стаття поступила до редакції 27.04.2006; прийнята до друку15.03.2007.

Постановка проблеми і аналіз літератури

Особлива увага у фізиці дефектів напівпровідників приділяється вивченню поведінки атомарного водню, його можливої локалізації у кристалічній решітці, дослідженню структури і властивостей дефектів та комплексів, що містять водень [1-5]. Увага, головним чином стимулюється спроможністю водню пасивувати як мілкі, так і глибокі дефектні рівні у забороненій зоні, насамперед, кремнію.

Важлива особливість поведінки водню у кристалах пов'язана з найменшим атомним радіусом, який визначає його як найлегшу домішку проникнення, що несе тільки один електрон, і як наслідок – високий степінь розчинності у твердих тілах. Можливість матриці кристалічного або аморфного кремнію насичуватися воднем до достатньо високих концентрацій ($> 10^{20}$см$^{-3}$) визначила кількісне співвідношення атомів водню та кремнію (2 та 6 відповідно) у комірці суперрешітки (рис.1) (для порівняння: бездефектний кристал кремнію створюється трансляцією примітивної комірки з восьмиатомним базисом), яка досліджувалась із застосуванням теорії функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів, що дозволили нам отримати точні співвідношення для повної енергії основного стану кристалу з домішками.

Критичним параметром, який визначає структурну якість і стабільність тонких плівок із

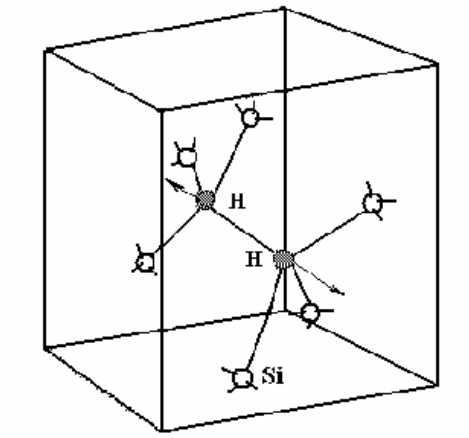

Рис. 1. Конфігурація атомного базису елементарної комірки суперрешітки.

кремнію, крім методу їх виготовлення, автори [6] вважають концентрацію водню. В [6] представлені систематизовані дослідження водню, який імплантовано у шари чистого аморфного кремнію концентрацією від 10^{-6} до 10^{20} см$^{-3}$, методами SAXS, SIMS та IR. Виявилося, що для шарів кремнію, які містять водень вище границі розчинності (3-4 атомні відсотки), характерні неоднорідності структури у вигляді областей із меншою густиною. Автори [6] ці утворення коментують як асоційовані з вакансіями або дивакансіями атоми водню, надлишок яких виштовхується із матриці кремнію. Ними досліджувався кремній з високою концентрацією водню ($\sim 10^{20}$см$^{-3}$) при відносно низьких

температурах (< 300°C), коли процеси перегрупування атомів водню з неглибоких рівнів, пов'язаних із міжвузловим положенням, проходять без утворення H_2, через формування поліводневих комплексів.

Можливість утворення водневих комплексів досліджується також і теоретичними методами [1,3-5,7]. Так, в [3] знайдено, що двошарова конфігурація H[111], яка виникає при кластеризації комплексів H_2^*, має енергію на 0,15 еВ на пару H нижче, ніж міжвузлові молекули H_2. Також в роботі [7], методами теорії функціоналу електронної густини і псевдопотенціалу, які реалізовані в програмному пакеті FHI96md, досліджено вплив водню і тиску на формування вакансій і дивакансій у кремнію. Зокрема, в [7] показано, що в присутності водню енергія формування вакансій може знижуватися на величину від 1,8 до 3,5 еВ, а енергія формування дивакансій на величину від 2 до 5,4 еВ, і стає можливим спонтанне виникнення вакансій та їх комплексів при високих концентраціях водню. В [7] також робиться висновок про те, що присутність водню робить кремній менш чутливим до тиску і при великих концентраціях може повністю подавити тенденцію додаткового виникнення вакансій під дією тиску.

Мета даної роботи – поповнити інформацію щодо опису електронної структури основного стану водневого дефекту кристалічної решітки кремнію на атомному рівні, а також визначити параметри потенціального рельєфу при переміщенні атому водню у деяких напрямках.

Суть досліджень

Для уточнення атомної структури кремнію з високою концентрацією водню нами були досліджені конфігурації двох атомів водню у дивакансійному положенні (див. рис. 1) за алгоритмом, який описано в [8], і використанням власного програмного комплексу.

Усі наші оцінки статичних структурних властивостей через еволюцію енергії базуються на наступних припущеннях: (1) що електрони знаходяться в основному стані по відношенню до миттєвих положень ядер (адіабатичне наближення Борна-Оппенгеймера); (2) що багаточастинкові ефекти оцінюються в межах формалізму локального функціоналу електронної густини; (3) що використовується, так зване, наближення замороженого остову, тобто псевдопотенціали. Теорія псевдопотенціалів дає можливість використовувати зручний математичний апарат функцій Фур'є, тому що завдяки його слабкості у якості базису у розкладі одночастинкових електронних хвильових функцій можливе застосування пласких хвиль. Спираючись на трансляційну симетрію кристалу з домішками, який ми досліджуємо, вираз для повної енергії просто формулюється в просторі імпульсів. Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд:

$$\frac{E_{tot}}{\Omega} = \sum_{k,G,i} \left|\Psi_i(\vec{k}+\vec{G})\right|^2 \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}+\vec{G})^2 + \frac{1}{2}4\pi e^2 \sum_G{}' \frac{\left|\rho(\vec{G})\right|^2}{\vec{G}^2} + \sum_G \varepsilon_{xc}(\vec{G})\rho^*(\vec{G}) + \sum_{G,\tau}{}' S_\tau(\vec{G})V_\tau^L(\vec{G})\rho^*(\vec{G}) +$$
$$\sum_{k,G,G',i,l,\tau} S_\tau(\vec{G}-\vec{G}')\Delta V_{l,\tau}^{NL}(\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}')\Psi_i(\vec{k}+\vec{G})\Psi^*_i(\vec{k}+\vec{G}') + \left\{\sum_\tau \alpha_\tau\right\}\left[\Omega^{-1}\sum_\tau Z_\tau\right] + \Omega^{-1}\gamma_{Ewald}, \quad (1)$$

де $\vec{k}$ має значення із першої зони Бріллюена, $\vec{G}$ – вектор оберненої гратки, $\Psi_i(\vec{k}+\vec{G})$ – хвильова функція, i – позначає зайняті стани для певного $\vec{k}$, $\rho(\vec{G})$ є коефіцієнт з розкладу густини валентних електронів, ∑' позначає доданок, у якому вилучено $\vec{G}=0$, $\vec{\tau}$ – нумерує атоми в елементарній комірці, $S_\tau(\vec{G})$ є структурним фактором, V_τ^L є локальний (l-незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал, l – позначає квантове орбітальне число, $\Delta V_{l,\tau}^{NL}$ є нелокальна (l-залежна) добавка до V_τ^L, Z_τ – заряд іона, γ_{Ewald} – це енергія Маделунга точкових іонів в однорідному від'ємному фоні.

Коефіцієнти з розкладу Фур'є густини електронного заряду обчислюються через формулу:

$$\rho(\vec{G}) = \Omega^{-1}\sum_{i,k}\varpi_k \frac{1}{g}\sum_{\alpha\in P}\rho(\vec{G})\exp(-\alpha\vec{G}\vec{\tau}_\alpha)\sum_{G'}\Psi_i(\vec{k}+\vec{G})\Psi^*_i(\vec{k}+\vec{G}'), \quad (2)$$

де $\Psi_i(\vec{k}+\vec{G})$ – коефіцієнти розкладу за пласкими хвилями одночастинкової хвильової функції, які одержуються із зонно-структурних обчислень

системи рівнянь, які отримуються при варіації функціоналу (1) за $\Psi_1(\vec{k}+\vec{G})$, α – є оператор симетричних перетворень із точкової групи симетрії елементарної комірки P, $\vec{\tau}_\alpha$ – вектор непримітивних трансляцій.

Для обчислення обмінної та кореляційної енергій на електрон ε_{xc} ми використовували наближення Сіперлі і Олде, яке було параметризоване Педью та Зунге.

Інтегрування по $\vec{k}$ замінювалося дискретним додаванням по спеціальним точкам, де ϖ_k – вага спеціальної точки.

Чисельна вірність результатів визначалась розміром розподілу хвильової функції, кількістю спеціальних точок із зони Бріллюена, кількістю ітерацій самоузгодження. Зміщення атомів здійснювалось із вузлових позицій кристалічного кремнію без релаксації оточення.

Висновки

Виходячи із результатів розрахунків потенціального рельєфу для міграції атомів водню із сусідніх вузлових положень один від одного у напрямку [111], проілюстрованих рис. 2, на якому

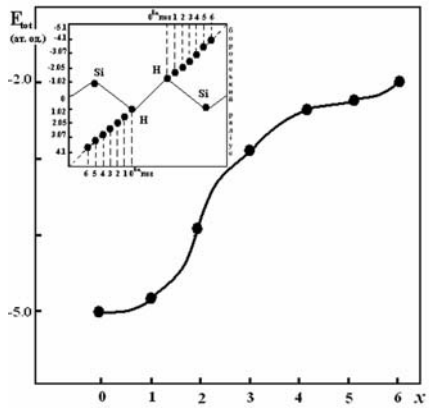

Рис. 2. Адіабатичний потенціал для комплексу H_2^* при переміщенні атомів H один від одного у напрямку [111]. По вісі x – зміщення в одиницях $(1/6)\cdot a$, де a – міжатомна відстань.

спостерігається бар'єр, можна зробити висновок про сильну локалізацію двохатомного водневого комплексу. Причину такої суттєвої нерухомості можна з'ясувати, дослідивши карти розподілу електронної густини (рис. 3-4). Як видно з наявності і вигляду замкнених контурів однакової густини на лініях зв'язку, утворюється взаємодіюча система Si-H-H-Si із розподілом електронної густини навколо атомів, як приведено на рис. 5. Ця система стабільна по відношенню до зміщення атомів водню – картина розподілу електронної густини після зсуву атомів водню на 1/6 відстані між атомами мало змінилася у порівнянні з початковою (рис. 3-4). Таким чином, одним із варіантів входження атомів водню до

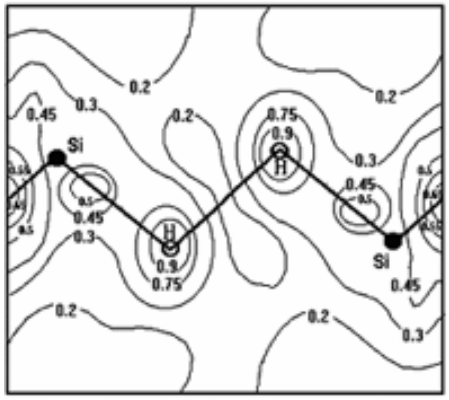

Рис. 3. Карта розподілу електронної густини валентних електронів в площині (110)
(0-а позиція атомів, що зміщуються, див. Рис. 2).

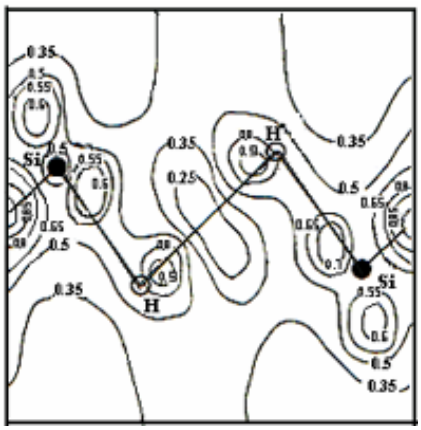

Рис. 4. Карта розподілу електронної густини валентних електронів в площині (110).
(1-а позиція атомів, що зміщуються, див. Рис. 2).

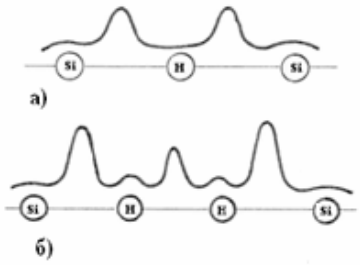

Рис. 5. Якісна картина розподілу електронної густини у конфігурації: H на зв'язку Si–H–Si (а) і в новій конфігурації Si–H–H–Si (б).

матриці кремнію є їх локалізація у вакантних вузлах кремнію з формуванням зв'язків, як між собою, так і з оточенням кремнію.

Отже, можна зробити наступні висновки:

– порівняння потенціального рельєфу при відповідних зміщеннях у решітці кремнію атомів водню з картами електронної густини свідчить про утворення конфігурації Si-H-H-Si;

– заповнення дивакансій атомами водню робить кристал кремнію стабільним відносно атомних перебудов при низьких температурах (< 300°C),

тобто проникнення водню у кристал кремнію ускладнює процес аморфізації у зв'язку зі структурною фіксацією оточення і "заліковування" дивакансій.

Ків А.Ю. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Балабай Р.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Черноног О.Ю. – аспірант кафедри фізики.

[1] Chris G. Van de Walle. Energies of various configuration of hydrogen in silicon // *Phys. Rev. B,* **49**(7)**,** pp. 4579-4585 (1994).
[2] N.M. Jonson, F.A. Ponce and etc all. Defects in single-crystal silicon induced by hydrogenation // *Phys. Rev. B,* **35**(8), pp. 4166-4169 (1987).
[3] S.B. Zhang, W.B. Jackson, J. Non. Formation of extended hydrogen complexes in silicon // *Cryst. Solids,* **Pt.1**(137-138)**, pp.** 295–298 (1991).
[4] Chris G. Van de Walle. Teoretical aspects of hydrogen in crystalline semiconductors // *Physica B,* **170**(1-4), pp. 21-32 (1991).
[5] G. Yingbin, D. John. Global optimization of Si_xH_y at the ab anitio level via an iteratively parametrized semiempirical method // *International J. of Quantum Chemistry*, **95**, pp. 617-626 (2003).
[6] S. Acco, D.L. Williamson etc all. Hydrogen solubility and network stability in amorphous silicon // *Phys. Rev. B,* **53**(8), pp. 4415-4427 (1996).
[7] В.Г. Заводинский, А.А. Гниденко и др. Влияние давления и водорода на образование вакансий и дивакансий в кристаллическом кремнии// *ФТП,* **38**(11), сс. 1281-1284 (2004).
[8] R.M. Balabay, N.V. Grishchenko. Configurations of point defects in silicon under crystal concentrations // *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Computer Modeling of Electronic and atomic processes in Solids*. Wroclaw, Poland, May 20-23, pp. 173-180 (1996).

A.E. Kiv[1], R.M. Balabay[2], E.Yu. Chernonog[2]

Calculations of Electron Structure of Silicon with Hydrogen Concentration Higher it's Limit Solubility

[1]Ben-Gurion University of the Negev, Mater. Eng. Dept., Beer Sheva, 84105 Israel,
[2]State Pedagogical University, Department of Physics, 54 Prospect Gagarina, Krivoy Rog, 50086, Ukraine
E-mail: charly-15@mail.ru

Dihydride complexes in crystal silicon with concentration $\geq 10^{21}cm^{-3}$ are theoretically explored. The electronic structure and energetic characteristic are studied by the electron density functional method and the first-principle psevdopotential. It is shown that the energetic advantageous Si-H-H-Si configuration, which stabilize of the crystal silicon towards the atomic reconstruction.