

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ДИФФУЗИЮ МЕЖДОУЗЛИЯ В КРИСТАЛЛАХ Si, Ge, Si<Ge>: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В.Е. Гусаков¹⁾, В.И. Белько²⁾, Н.Н. Дорожкин²⁾

¹⁾ Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ, 220072 Минск, ул. П.Бровки, 19, тел. 2841290, gusakov@ifttp.bas-net.by

²⁾ Белгосуниверситет, 220030 Минск, Независимости, 4, тел. 2095538, vbelko@mail.ru, тел. 2095590, dorozhkin@bsu.by

Выполнено теоретическое моделирование диффузии собственного междоузлия в кристаллах кремния и германия при нормальном и измененном гидростатическом давлении. При этом использовался метод молекулярной динамики, полуэмпирические квантово-химические расчеты (PM3, PM5) и расчеты из первых принципов (SIESTA). Результаты моделирования нейтральных междоузлий (I^0) в кремнии и германии показывают, что более устойчивым является расщепленное <110> междоузлие. Тетраздрическое междоузлие (Т), несколько смещенное из наиболее симметричного положения, является устойчивой конфигурацией, если рассматривать дважды положительно заряженные междоузлия (I^{++}). Расщепленное <110> междоузлие остается устойчивым при измененном гидростатическом давлении. Найденные активационные барьеры для диффузии междоузлий равны $\Delta E_a(\text{Si})(<110> \rightarrow T_1) = 0.69$ эВ; $\Delta E_a(\text{Ge})(<110> \rightarrow T_1) = 1.1$ эВ. Для смешанных междоузлий рассчитанные активационные барьеры равны 1.06 эВ для кремния, 0.86 эВ для германия. Гидростатическое давление понижает активационные барьеры $\Delta E_a(\text{Si})$, $\Delta E_a(\text{Ge})$.

Введение

Ключевые параметры, описывающие диффузию собственных междоузлий (предэкспоненциальный множитель D_0 и активационный барьер ΔE_a) в кристаллах Si, Ge, Si<Ge> и Ge<Si>, имеют важное значение в полупроводниковых технологиях. Так, германий является стандартным компонентом в сплавах, используемых в микроэлектронной индустрии. Широко используются транзисторы, в которых каналы изготовлены с помощью комбинации Si<Ge>. Недавно описан [1] новый тип оптического элемента для использования в синхротронах (в области рентгеновского излучения), представляющего собой аperiодический кристалл на основе смешанного кристалла Si_xGe_x . Для повышения эффективности таких устройств необходимо контролировать диффузию атомов германия в кремнии. Экспериментальные данные показывают, что активационная энергия E_a диффузии зависит от концентрации германия. Можно предположить, что при изменении концентрации меняется и диффузионный механизм для германия. Устойчивые дефекты в кремнии и германии рассматривались различными исследователями [3-5], но миграция дефектов, особенно обусловленная междоузлиями, практически не изучена [2]. Несмотря на значительные усилия, между результатами, полученными различными авторами, имеется существенное расхождение.

В данной работе рассматриваются результаты численного моделирования диффузии атомов кремния и германия в кристаллах из тех же атомов при нормальном и измененном гидростатическом давлении.

Метод моделирования

Расчет энергий формирования для межузельных дефектов выполнен в рамках квантово-химического приближения NDDO (параметризация PM3 и PM5). Некоторые конфигурации межузельных дефектов были промоделированы с помощью первопринципных расчетов в приближении LDA, причем для решения уравнения Шре-

дингера использовался пакет SIESTA [6, 7]. Для изучения влияния гидростатического давления на диффузию использовалось также моделирование методом молекулярной динамики [8] с эмпирическим потенциалом Стиллинджер-Вебер. Кубическая ячейка с трехмерными периодическими условиями содержала 1000+1 или 512+1 атомов. Исследование миграции дефекта начиналось с построения ячейки при 0 К, содержащей одно расщепленное <110> междоузлие. Затем атомы внешнего слоя приводились в контакт с термостатом. После нагревания системы до нужной температуры полная кинетическая энергия во время моделирования миграции поддерживалась постоянной. Наряду с температурой, давление также поддерживалось постоянным путем динамического уточнения объема ячейки. Таким образом, при моделировании использовался микроканонический (NPT) ансамбль. Все NDDO вычисления проводились в кластерном приближении с числом атомов в кластере около 100. Для насыщения оборванных связей на поверхности кластера использовались атомы водорода, надлежащим образом оптимизированные. При исследовании равновесных конфигураций межузельных дефектов с использованием пакета SIESTA в большинстве расчетов применялась ячейка из 64 атомов с периодическими граничными условиями.

Обсуждение результатов: квантово-химическое моделирование

Постоянная диффузии D может быть определена следующими микроскопическими параметрами: длина диффузионного прыжка (d), диффузионный барьер (ΔE_a), число эквивалентных траекторий и собственные значения матрицы вторых производных полной потенциальной энергии ($\lambda_i^{2(o,b)}$). Прямой метод расчета микроскопических параметров диффузии связан с анализом полной энергии кристалла вдоль диффузионной траектории, связывающей две равновесные конфигурации диффундирующей частицы. Следова-

тельно, в первую очередь должны быть проанализированы равновесные конфигурации межузельного дефекта. Для ненапряженной решетки кристалла кремния или германия наиболее устойчивой конфигурацией является гантель. Тетраздрическая конфигурация межузлия неустойчива в кластерном приближении, причем межузельный атом смещен из Т-позиции и $(E_T^{Si} - E_{<110>}^{Si}) = 0.36$ эВ, $(E_T^{Ge} - E_{<110>}^{Ge}) = 0.47$ эВ. В случае смешанных межузлий в кристалле германия, гантель также более устойчива:

$$(E_T^{Ge}(Si_i - Ge_s) - E_{<110>}^{Ge}(Si - Ge)) = 0.16 \text{ эВ},$$

$$(E_T^{Ge}(Si_s - Ge_i) - E_{<110>}^{Ge}(Si - Ge)) = 0.02 \text{ эВ},$$

где (i, s) обозначают межузельную и замещающую атомные позиции, соответственно. В противоположность недавней работе [2] для кристалла кремния было установлено, что смещенная Т-конфигурация более устойчива, чем расщепленная:

$$(E_T^{Si}(Si_i - Ge_s) - E_{<110>}^{Si}(Si - Ge)) = -0.14 \text{ эВ},$$

$$(E_T^{Si}(Si_s - Ge_i) - E_{<110>}^{Si}(Si - Ge)) = 0.22 \text{ эВ}.$$

При этом увеличение размеров кластера не меняет иерархию межузельных дефектов.

Т является устойчивой конфигурацией при рассмотрении дважды положительно заряженных межузлий I^{++} , но при этом межузельный атом слегка смещен из наиболее симметричного положения.

Для лучшего понимания феномена устойчивости межузельных дефектов было исследовано влияние однородного сжатия (растяжения). Моделирование эффекта сжатия (растяжения) проводилось аналогично работе [9]. Кластер условно разделяется на внутреннюю ($R < R_0$) и внешнюю ($R > R_0$) части, причем I межузлие находится во внутренней. Давление описывается заменой равновесной длины Si-Si связей во внешней части кластера на характеристическую длину для данного давления. При минимизации полной энергии кластера длины Si-Si связей для $R > R_0$ не менялись, и минимизация проводилась по координатам межузлия и атомов кремния, лежащих во внутренней части кластера. Моделирование показало, что гидростатическое давление (НР) приводит к изменению (увеличению) устойчивости расщепленного межузлия как в кристалле кремния, так и в кристалле германия:

$$\partial_a(E_T^{Si} - E_{<110>}^{Si}) = -0.44 \text{ эВ} \cdot \text{\AA}^{-1}, \text{ где } a - \text{ постоянная решетки.}$$

Далее рассмотрим диффузию межузлий. Как следует из структурных результатов, описанных выше, в нейтральном зарядовом состоянии расщепленное $<110>$ межузлие диффундирует в два этапа, смещаясь вдоль $<110>$ -цепочки и меняя ориентацию между различными $<110>$ -цепочками. В нейтральном случае диффузия вдоль цепочки происходит посредством переконфигурации из $<110>$ -гантели в смещенное T_1 -межузлие, прыжка в соседнее T_1 -положение и, наконец, перехода в новую $<110>$ -гантель. Расчет соответствующих барьерных энергий и предэк-

споненциальных множителей выполнен аналогично работе [9]. Для ненапряженного кристалла кремния изменение полной энергии кластера вдоль указанной траектории представлено на Рис.1. В этом случае найденный коэффициент диффузии для расщепленного межузлия имеет следующий вид: $D = 1.5 \cdot 10^{-3} \exp(-0.69/k_B T)$. Для ненапряженного кристалла германия найденный активационный барьер равен 1.1 эВ. Как для кристалла кремния, так и для кристалла германия гидростатическое давление приводит к уменьшению активационного барьера и, следовательно, увеличению коэффициента диффузии: $(\partial_a(\Delta E^{Si}) = -1.2 \text{ эВ}/\text{\AA})$. В случае смешанных межузлий диффузионная траектория более сложна вследствие переориентации. Рассчитанные активационные барьеры равны $\Delta E_{mix}^{Si} = 1.06 \text{ эВ}$, $\Delta E_{mix}^{Ge} = 0.86 \text{ эВ}$ и гидростатическое давление уменьшает эти барьеры.

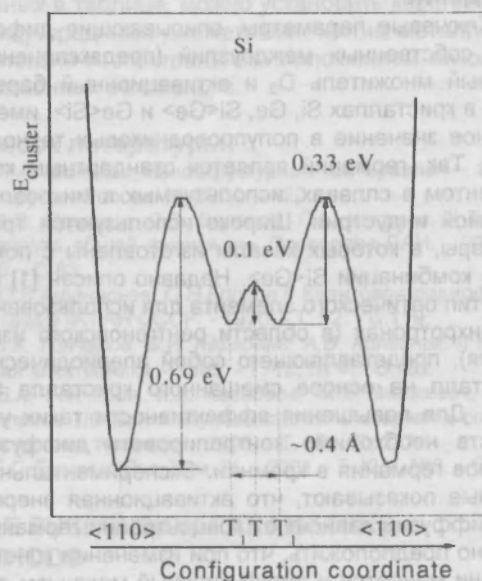


Рис. 1. Полная энергия кластера как функция конфигурационной координаты диффузионной траектории расщепленного межузлия вдоль $<110>$ -цепочки.

Моделирование методом молекулярной динамики

Моделирование миграции межузлия и атомов кремния проводилось в течение 2 – 7 наносекунд. Подвижность атомов решетки в присутствии межузлия характеризуется временной зависимостью суммы квадратов смещений ssd_a всех атомов. Коэффициент самодиффузии (вызванной межузлем) D_s может быть получен аппроксимацией $ssd_a(t)$ линейным выражением и применением соотношения Эйнштейна.

Чтобы найти собственный коэффициент диффузии D_d межузлия, траектория дефекта определялась путем сравнения текущих координат атомов с идеальной решеткой с использованием

ячеек Вигнера-Зейтца. Полученная траектория разбивалась на сегменты [10], и для каждого сегмента вычислялся квадрат смещения центра масс дефекта. Коэффициент диффузии затем был получен применением соотношения Эйнштейна и усреднением по всем сегментам. Моделирование миграции <110>-гантели проводилось при различных температурах (1000, 1200 и 1400 К) и различных значениях гидростатического давления (нормальное, повышенное и пониженное).

При подгонке значений коэффициента самодиффузии, полученного при нормальном давлении, к соотношению Аррениуса были получены значения 0.008 и 0.82 для предэкспоненциального множителя и активационного барьера, соответственно. Эти значения соответствуют величинам 0.019 и 0.98 из [11], где использовался метод молекулярной динамики с тем же эмпирическим потенциалом.

Анализ зависимости коэффициента диффузии от давления показывает, что коэффициент самодиффузии (D_s) уменьшается при повышенном давлении и увеличивается при пониженном. Поведение коэффициента собственной диффузии дефекта (D_d) имеет аналогичную тенденцию, хотя данные для него в целом несколько противоречивы.

Заключение

Выполнено теоретическое моделирование диффузии собственного междоузлия в кристаллах кремния, германия и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при нормальном и измененном гидростатическом давлении. На основании полученных результатов можно утверждать, что в ненапряженных кристаллах кремния и германия более устойчивым является расщепленное <110> междоузлие. Тетраздрическое междоузлие (T), несколько смещенное из

наиболее симметричного положения, является устойчивой конфигурацией, если рассматривать дважды положительно заряженные междоузлия (I^{++}). В случае смешанных междоузлий гантель является устойчивой конфигурацией только в кристалле германия. Для кремния более устойчива смещенная T-конфигурация. Расщепленное <110> междоузлие остается устойчивым при измененном гидростатическом давлении. Найдены активационные барьеры для диффузии собственного междоузлия. Показано, что гидростатическое давление понижает активационные барьеры для всех рассмотренных типов междоузлий.

Список литературы.

1. Erko A., Abrosimov N.V., Alex V. // Cryst. Res. Techn. – 2002. - Vol.37. - P. 685.
2. Caliste D., Pochet P., Deutsch T., Lançon F. // Phys. Rev. B. – 2007. - Vol.75. - P. 125203.
3. Ramanarayanan P., Cho K., Clemens B.M. // J. Appl. Phys. – 2003. - Vol.94. - P. 174.
4. Moreira M.D., Miwa R.H., Venezuela P. // Phys. Rev. B. – 2004. - Vol.70. - P. 115215.
5. Wang L., Clancy P., and Murthy C.S. // Phys. Rev. B. – 2004. - Vol.70. - P. 165206.
6. Sañchez-Portal D., Ordejoñ P., Artacho E., Soler J.M. // Int. J. Quant. Chem. – 1997. - Vol.65. - P. 453.
7. Artacho E., Sañchez-Portal D., Ordejoñ P., García A., Soler J.M. // Phys. Status Solidi B. – 1999. - Vol. 215. - P. 809.
8. Balamane H., Halicioglu T., Tiller W.A. // Phys. Rev. B. – 1992. - Vol. 46. - P. 2250.
9. Gusakov V. // Solid State Phenomena. – 2005. - Vol. 108 – 109. - P. 413.
10. Marian J., Wirth B.D., Caro A., Sadigh B., Odette G.R., Perlado J. M., Díaz de la Rubia T. // Phys. Rev. B. – 2002. - Vol. 65. – P. 144102.
11. Posselt M., Gao F., Zwicker D. // Phys. Rev. B. – 2005. - Vol. 71. - P. 245202.

EFFECT OF HYDROSTATIC PRESSURE ON SELF-INTERSTITIAL DIFFUSION IN SI, Ge, Si<Ge> CRYSTALS: QUANTUM-CHEMICAL SIMULATIONS

Vasilii Gusakov¹⁾, Viktor Belko²⁾, Nikolai Dorozhkin³⁾

¹⁾ Joint Institute of Solid State and Semiconductor Physics,

220072 Minsk, Belarus, tel.2841290, fax:2840888, gusakov@iftt.bas-net.by

²⁾ Belarus State University, 220030 Minsk, Belarus, tel.2095538, fax:2265548, vbelko@mail.ru

³⁾ Belarus State University, 220030 Minsk, Belarus, tel.2095590, fax:2265548, dorozhkin@bsu.by

A theoretical modeling of the diffusion of self-interstitials in silicon and germanium crystals both at normal and high hydrostatic pressure has been carried out using molecular mechanics, semiempirical (PM3, PM5) and ab-initio (SIESTA) methods. According to the simulation for the Si and Ge neutral interstitials (I^0) both in silicon and germanium crystals more stable configuration is <110> split interstitial. T is the stable configuration for the double positive interstitial I^{++} , but the interstitial is displaced from the high-symmetry site. Stability of <110> split-interstitial is not changed under hydrostatic pressure. The activation barriers for the diffusion of interstitials were determined and equal to $\Delta E_a(\text{Si})(<110> \rightarrow T_1)=0.69$ eV; $\Delta E_a(\text{Ge})(<110> \rightarrow T_1)=1.1$ eV. For mixed interstitials the calculated activation barriers equal 1.06 eV for silicon, 0.86 eV for germanium. Hydrostatic pressure decreases the activation barriers $\Delta E_a(\text{Si})$, $\Delta E_a(\text{Ge})$.