

AB INITIO ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРА КИСЛОРОДА В КРЕМНИИ: СТРУКТУРА, КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР, ДИФфуЗИЯ

В. Е. Гусаков

ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, gusakov@iftt.bas-net.by

Исследование димера кислорода в кристаллах кремния представляет интерес как с практической точки зрения [1, 2], так и с фундаментальной точки зрения - изучение механизма коррелированной диффузии сложных дефектов в кристаллах.

В работе представлены результаты *ab initio* исследования димера кислорода в кристаллах кремния. Использование предложенного нами в [3] метода расчета коэффициента диффузии позволили получить структуру и диффузионные параметры димера и полностью описать имеющиеся экспериментальные результаты [2].

Структура димера рассчитывалась в рамках двух моделей кристалла – кластерной и кристаллической расширенной элементарной ячейки (КРЭЯ). Кластер строился из узла решетки и включал в себя 59 атомов кремния. Оборванные связи на границе кластера насыщались атомами водорода. В приближении КРЭЯ расширенная элементарная ячейка содержала 64 атома кремния с периодическими граничными условиями. Расчет полной энергии структуры проводился в рамках функционала плотности (DFT). DFT расчеты для кластера были выполнены без использования приближения псевдопотенциала. Волновая функция кластера разлагалась по базису STO 3-21G. Обменно-корреляционной энергия рассчитывалась в приближении B3LYP. В случае КРЭЯ расчет проводился в рамках стандартного DFT (GGA). В отличие от [4,5,6], где рассматривалась одна точка (Γ) в зоне Бриллюэна, в нашем случае суммирование проводится по нескольким точкам в зоне Бриллюэна (сетке $3 \times 3 \times 3$).

Расчет структуры димера как в кластерном приближении, так и в приближении КРЭЯ показал, что в зарядовом состоянии $Z=0$ наиболее устойчивой является конфигурация Si-[O-Si-O]-Si ($\Delta E_f(\text{O-Si-O}) = -0.513$ эВ; $\Delta E_f(\text{O-Si-Si-O}) = -0.123$ эВ), где $\Delta E_f(\text{димер}) = E_{\min}(\text{димер}) - E_{\min}(\text{O-Si, O-Si})$, $E_{\min}(\text{димер})$ полная энергия КРЭЯ (кластера) после оптимизации структуры, $E_{\min}(\text{O-Si, O-Si})$ энергия КРЭЯ, с двумя не взаимодействующими друг с другом междоузельными атомами кислорода. Конфигурация Si-[O-Si-Si-O]-Si может рассматриваться как предвестник формирования димера кислорода Si-[O-Si-O]-Si. В отличие от [1, 2, 6] в зарядовом состоянии $Z=0$ кольцевая конфигурация $\text{Si}_{-O-}^{\text{O-}}\text{Si}$ как в кластерной модели, так и модели КРЭЯ была неустойчивой и всегда перестраивалась в Si-[O-Si-O]-Si конфигурацию. Величина энергии $\Delta E = E(\text{Si}_{-O-}^{\text{O-}}\text{Si}, Z=0) - E(\text{Si-[O-Si-O]-Si}, Z=0)$ составила $\Delta E(\text{кластер}) = 2.88$ эВ, $\Delta E(\text{КРЭЯ}) = 1.4$ эВ. В зарядовом состоянии $z=+2$ конфигурация Si-[O-Si-O]-Si была метастабильной.

Расчеты в модели КРЭЯ показали, что энергия формирования димера в конфигурации Si-[O-Si-O]-Si не зависит от зарядового состояния. Для $Z=+2$ величина ΔE_f оказалась равной $\Delta E_f(\text{O-Si-O}, z=+2) = -0.51$ эВ; $\Delta E_f(\text{O-Si-Si-O}, z=+2) = -0.124$ эВ и практически совпала с ΔE_f при $Z=0$. Это возможно только в том случае, когда дефект

не вносит заполненные электронами уровни в запрещенную зону и удаление электрона происходит с делокализованных орбиталей, принадлежащих всему кластеру. В кластерной модели с удалением электронов из кластера кольцевая конфигурация димера $Si_{-O}^{O-}Si$ устойчива только при $Z=+2$, а при $Z=+1$ и $Z=0$ неустойчива и перестраивается в $Si-[O-Si-O]-Si$ конфигурацию. Для анализа электрической активности димера кислорода в качестве дефекта “маркера” были использованы конфигурации димера $Si-[O-Si-O]-Si$ и $Si-[O-Si-Si-O]-Si$. Для данных конфигураций была рассчитана полная энергия дефекта в триплетном возбужденном состоянии. Триплетная электронная конфигурация соответствует электронной конфигурации, когда электрон с верхней заполненной молекулярной орбитали переходит на нижнюю незаполненную молекулярную орбиталь. Разность между полной энергией дефекта в синглетном и триплетном состояниях оказалась равной $E_{triplet}(O-Si-O) - E_{singlet}(O-Si-O) = 2.88 - 2.93$ эВ, $E_{triplet}(O-Si-Si-O) - E_{singlet}(O-Si-Si-O) = 2.89$ эВ. Аналогичный расчет для дефекта в кольцевой конфигурации и $Z=+2$ дал $E_{triplet}(Si_{-O}^{O-}Si) - E_{singlet}(Si_{-O}^{O-}Si) = 2.93$ эВ, что практически совпадает с соответствующими значениями для димера в конфигурациях $Si-[O-Si-O]-Si$ и $Si-[O-Si-Si-O]-Si$. Данный результат непосредственно показывает, что кольцевая конфигурация димера не вносит энергетические уровни в запрещенную зону, что согласуется с экспериментальными данными [2].

Экспериментальные [7, 8] и теоретические значения частот ИК активных колебательных мод димера кислорода в кремнии

Частота, см ⁻¹		Изотопическое смещение частот, см ⁻¹ , (¹⁶ O → ¹⁸ O)		Изотопическое смещение частот, см ⁻¹ , (²⁸ Si → ²⁹ Si)		Изотопическое смещение частот, см ⁻¹ , (²⁹ Si → ³⁰ Si)	
Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория	Эксперимент
Конфигурация димера Si-[O-Si-Si-O]-Si							
1135.1	1136.4	51.5	52	3.9	4.1	7.5	7.4
1092.6	1105	48.3	48	3.8	4.0	7.5	7.0
Конфигурация димера Si-[O-Si-O]-Si							
1060.5	1060	57,5	58	3.6	2.2	3.6	4.2
1037.7	1012	44,7	43	3.1	3.4	4.0	3.5
665	690	10	10	9.1	-	7.7	-
543	556	0,6	0	9.5	-	7.7	-

Дальнейший анализ структуры димера был выполнен путем расчета ИК активных колебательных мод димера и их сопоставления с экспериментальными результатами [7, 8] (Таблица).

Анализ колебательных мод позволил связать наблюдаемые экспериментально ИК линии поглощения с конкретной структурой димера. Как показано выше, метаста-

бильная кольцевая конфигурация димера $Si_{-O-}^{--}Si$ не реализуема и диффузионный путь, рассматриваемый в [1, 2, 6 и ссылки в них] не верен. В нашем случае наиболее вероятным диффузионным путем будет переход димера из $Si-[O-Si-O]-Si$ конфигурации в $Si-[O-Si-Si-O]-Si$ и далее, $Si-[O-Si-Si-O]-Si$ трансформируется в новую $Si-[O-Si-O]-Si$ конфигурацию. Расчет процесса диффузии был выполнен аналогично [3]. Рассчитанная зависимость полной энергии КРЭЯ в окрестности седловой точки (рис. 1. кривая 3) позволила получить величину активационного барьера для диффузии димера кислорода в кристаллах кремния $\Delta E_a = E(S) - E((Si-[O-Si-O]-Si)) = 2.05$ эВ. Анализируя вторые производные полной энергии КРЭЯ в окрестности седловой точки S (согласно [3]) был рассчитан предэкспоненциальный фактор для диффузии димера кислорода $D_0 = (0.01 - 0.03) \text{ см}^2\text{с}^{-1}$.

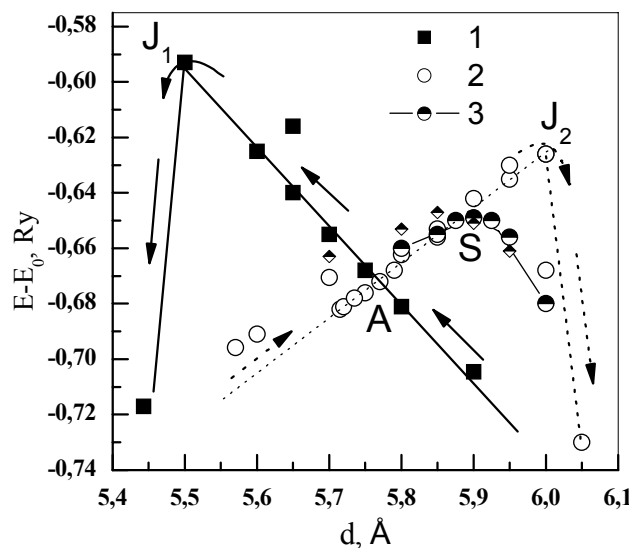


Рис. 1. – Зависимость полной энергии КРЭЯ от положения атома кислорода вдоль диффузионной траектории. Стрелками указаны направления смещения атома кислорода вдоль диффузионной траектории. Кривые 1, 2 – соответствуют случаю, когда положение атома кислорода фиксировалось в данной точке диффузионной траектории, а положения атомов кремния оптимизировались; 3 – поведение полной энергии КРЭЯ вблизи седловой точки S; $E_0 = 570$ Ry

Полученные значения коэффициента диффузии димера кислорода хорошо согласуются с экспериментальными оценками величины коэффициента диффузии димера, выполненными в [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Du, Mau-Hua.* Bistability-Mediated Carrier Recombination at Light-Induced Boron-Oxygen Complexes in Silicon / Mau-Hua Du, H. M. Branz, R. S. Crandall, S. B. Chang // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. P. 256602-1.
2. *Murin, L. I.* The oxygen dimer in Si: Its relationship to the light-induced degradation of Si solar cells / L. I. Murin [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98, P. 182101.
3. *Gusakov, Vasilii.* Unified model of diffusion of interstitial oxygen in silicon and germanium crystals / Vasilii Gusakov // *J Phys: Condens. Matter* 2005. Vol. 17, P. S2285.
4. *Öberg, S.* First Stage of Oxygen Aggregation in Silicon: The Oxygen Dimer / S. Öberg [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 2930.
5. *Pesola, M.* Vibrations of the Interstitial Oxygen Pairs in Silicon / M. Pesola, J. von Boehm, R. M. Nieminen // *Phys. Rev. Lett.* 1999. Vol. 82. P. 4022.
6. *Adey, J.* Degradation of Boron-Doped Czochralski-Grown Silicon Solar Cells / J. Adey [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. P. 055504-1.
7. *Murin, L. I.* Experimental Evidence of the Oxygen Dimer in Silicon / L. I. Murin, T. Hallberg, V. P. Markevich, J. L. Lindström // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P. 93.
8. *Tsurumi, Daisuke.* Host-isotope effect on the localized vibrational modes of oxygen dimer in isotopically enriched silicon / Daisuke Tsurumi, Kohei M. Itoh, Hiroshi Yamada-Kaneta // *Physica B.* 2006. Vol. 376–377. P. 959–962.
9. *Yarykin, Nikolai.* DLTS study of the oxygen dimer formation kinetics in silicon / Nikolai Yarykin Jorg Weber // *Physica B* 2009. Vol. 404. P. 4576.