

03

Теоретическое моделирование структуры границ наклона в кристаллическом кремнии

© В.Ю. Лазебных, А.С. Мысовский

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Иркутск, Россия

E-mail: labvit@gmail.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 29 мая 2012 г.)

Приведены результаты расчета структур межзеренных границ в кремнии методами классической молекулярной механики при помощи потенциала Терсоффа. Расчет фононного спектра дал несколько областей частот, соответствующих колебаниям, локализованным вдоль границы.

1. Введение

Межзеренная граница (МЗГ) — один из двумерных протяженных дефектов, наиболее часто встречающихся в кристаллах. В полупроводниках из-за растущего интереса к использованию дешевого поликристаллического кремния в солнечной энергетике наиболее существенно их влияние на электрические свойства. Уже давно [1] было замечено, что в одних случаях МЗГ практически не влияют на подвижность и время жизни носителей заряда, а в других — оказывают негативное влияние и снижают КПД фотогальванических солнечных батарей. Ясно, что подобные различия связаны с локальной структурой МЗГ.

Несмотря на то что первая концепция атомной структуры границы [2] была предложена почти 100 лет назад, исследования продолжают до сих пор. Из различных типов границ — симметричных наклонных, асимметричных наклонных, границ кручения и общего типа — наиболее изучены наклонные симметричные границы. Это вызвано более простой структурой последних. Однако, согласно проведенным исследованиям [3], остальные типы границ также проявляют большую электрическую активность. Поэтому целесообразно рассчитать структурные свойства ранее не исследованных асимметричных наклонных границ.

2. Метод

Построение моделей границ велось из следующих соображений. При повороте на определенные углы одного кристаллита относительно другого и последующем их наложении некоторые узлы кристаллической решетки совпадают, образуя сверхрешетку. Такую решетку принято называть решеткой совпадающих узлов (PCU). Далее два кристаллита можно обрезать по выбранным плоскостям и совместить, образовав границу. На эту систему можно наложить двумерные периодические граничные условия параллельно МЗГ. Данный метод — метод слоя [4] — позволяет проводить релаксацию напряжений вдоль границы и поиск устойчивых структур [5].

Но в такой модели у двух кристаллитов кроме границы между ними образуются две границы с вакуумом. Это не дает возможности рассчитать энергию МЗГ, а также корректно вычислить колебательные состояния. Однако эти затруднения можно решить, пользуясь методом двойной границы [6]. Суть его заключается в том, что строится модель с двумя идентичными межзеренными границами, которые можно совместить операцией инверсии. При этом можно наложить трехмерные периодические условия. Тогда энергия границы будет равна

$$E_{GB} = \frac{E_{\text{bulk}} - NE_c}{2S},$$

где E_{bulk} — полная энергия модели, E_c — когезионная энергия на один атом, S — площадь плоскости МЗГ, N — число атомов.

Заметим, что при малой толщине кристаллитов возникает взаимодействие двух границ друг с другом. Для корректного расчета структуры границ и их энергий необходимо убедиться, что толщина кристаллитов достаточна, чтобы это взаимодействие было пренебрежимо малым. Мы нашли, что оптимальным значением толщины будет 50 Å.

Для вычисления колебательных состояний и полной энергии системы мы использовали метод классической молекулярной механики [7], реализованный в программе GULP, версия 3.4 [8].

3. Результаты

В таблице приведены исследованные границы и их энергии, а структуры этих границ показаны на рис. 1. Структуры границ № 1–4 ранее изучались в работах [6,9,10]. Полученные нами структуры для этих границ аналогичны структурам, предложенным авторами указанных работ. Некоторые отличия имеются в величинах рассчитанных энергий границ. Это обстоятельство можно объяснить тем, что в названных выше работах авторы использовали для расчетов метод сильной связи, в то время как мы использовали эмпирический потенциал, который может давать завышенное значение энергии границы.

Энергия исследованных границ

№ п/п	Σ	Плоскость (hkl)	Угол разориентации θ , deg	Ось $\langle hkl \rangle$	Тип границы	Энергия границы, J/m^2
1	5	(130)	36.89	(001)	Симметричная	0.68
2	5	(130)	36.89	(001)	»	0.63
3	3	(211)	70.52	(011)	»	0.69
4	29	(520)	43.6	(001)	»	0.77
5	29	(520)	43.6	(001)	»	1.27
6	13	(790)/(3110)	22.61	(001)	Асимметричная	1.12
7	9	($\bar{2}55$)/($\bar{2}11$)	38.94	(011)	»	1.38
8	9	($\bar{2}55$)/($\bar{2}11$)	38.94	(011)	»	1.0
9	3	($\bar{2}55$)/(211)	70.52	(011)	»	0.37

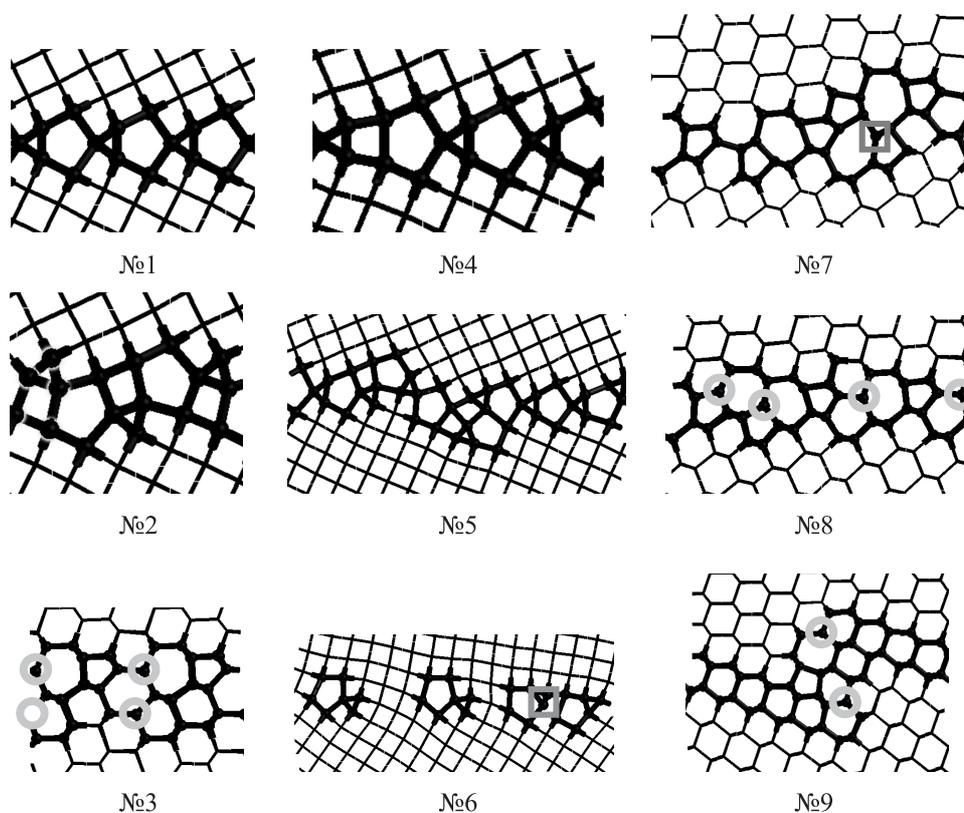


Рис. 1. Геометрия межзеренных границ. Нумерация границ соответствует принятой в таблице. Кругами обозначены атомы с восстановленной связью вдоль оси разориентации, квадратами — псевдопятикоординированные атомы.

Структуры границ № 6, 8, 9 ранее не исследовались. При выборе данных границ мы руководствовались следующими соображениями: 1) границы должны быть асимметричными; 2) объем ячейки РСУ (иначе говоря, величина Σ) должен быть не слишком большим, суперъчейка с фрагментом границы не была велика. Как видно из таблицы, энергии этих границ довольно низки. Также можно заметить (рис. 1), что все атомы новых моделей четырехкратно координированы, разорванных связей нет. Выполнение данных условий мы считаем достаточным, чтобы такая граница с большой веро-

ятностью существовала в реальном кристаллическом кремнии.

Границы № 5 и 7 представляют собой метастабильные состояния границ № 4 и 8 соответственно. Энергия данных границ превышает почти в 2 раза значения для соответствующих границ с минимальной энергией, но не выше энергии границы раздела монокристаллического кремния с вакуумом, которая исходя из наших расчетов составляет $1.7 J/m^2$. Применяя приведенный выше критерий, данные границы можно включить в рассмотрение наравне с остальными.

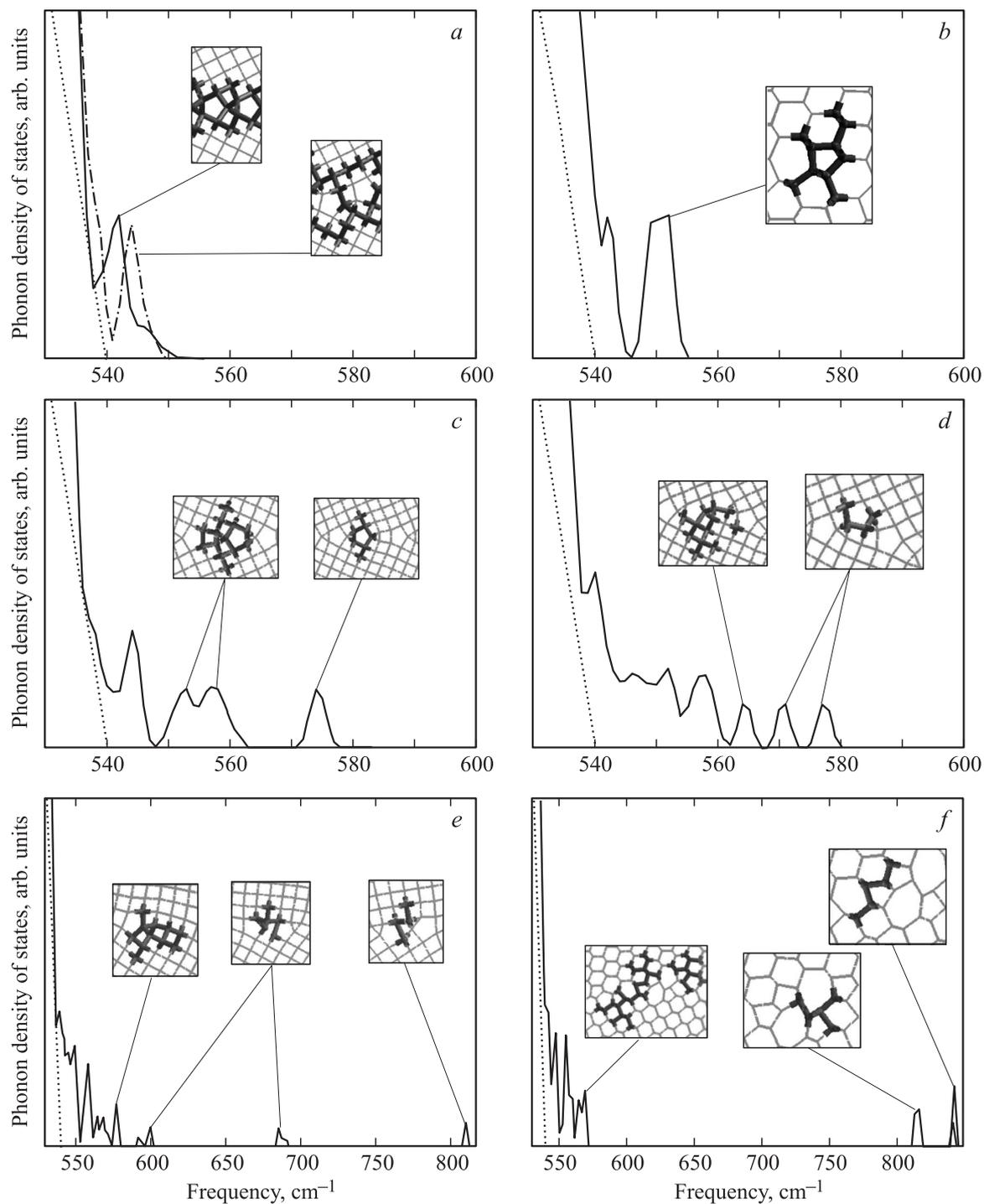


Рис. 2. Колебательный спектр рассматриваемых границ. На вставках приведены атомы, наиболее активно принимающие участие в соответствующих колебаниях (см. текст).

Кроме структур МЗГ мы рассчитали колебательные спектры всех рассмотренных границ. Было выяснено, что в фоновой плотности состояний наблюдаются высокочастотные пики, отсутствующие в спектре совершенного кристалла (на рис. 2 кривая для идеального кристалла представлена пунктирной линией). Причем соответствующие колебания локализованы вдоль грани-

цы. На рис. 2 показана высокочастотная область, т.е. область, лежащая выше частот колебаний идеального кристалла, здесь также выделены атомы, которые наиболее активно принимают участие в колебаниях. Участие оценивалось как сумма квадратов компонент поляризационного вектора колебания для соответствующего атома, усредненная по выбранному набору частот,

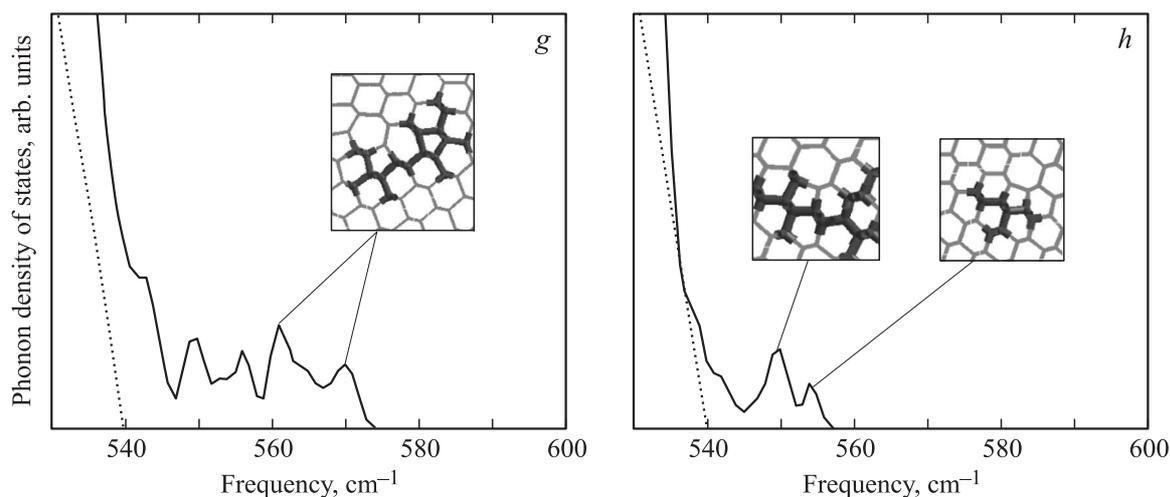


Рис. 2 (продолжение).

характеризующих пик в фоновом спектре. Заметим, что ввиду невозможности для некоторых спектров разместить на рисунке вставки для каждого пика мы указали лишь несколько последних.

Обратимся теперь к конкретным типам границ. Границы № 1 и 2 представляют собой два варианта многоугольной границы $\Sigma 5$ (130). Они состоят из последовательности краевых дислокаций с вектором Бюргерса $a/2\langle 110 \rangle$. Фоновые спектры данных моделей похожи (рис. 2, *a*). В высокочастотной области наблюдается один пик, отвечающий колебаниям границы.

Спектр границы № 3 (рис. 2, *b*) имеет два пика в высокочастотной части, локализованных вдоль границы, причем в колебаниях главным образом принимают участие пятиатомные кольца.

На рис. 2, *c* и *d* приведены фоновые спектры для границ типа $\Sigma 29(520)$ (№ 4 и 5). Структуры соответствующих моделей отличны друг от друга. Спектр границы № 4 содержит четыре пика, локализованных вдоль границы, причем степень локализации увеличивается с частотой. Если первый пик колебаний наиболее рассредоточен вдоль границы, то второй и третий пики более локализованы на треугольнике из атомов, последний пик, скорее, отвечает колебаниям пятиатомного кольца. Структура № 5 соответствует метастабильному состоянию границы. Это находит отражение в широкой полосе в плотности состояний в области от 539 до 560 cm^{-1} , которую можно связать с наличием напряжений. Более высокие частоты отвечают колебаниям ядра дислокации с вектором Бюргерса $a/2\langle 110 \rangle$.

Граница № 6 содержит две краевые дислокации $a/2\langle 110 \rangle$ и диссоциированную $a/2\langle 100 \rangle$. Каждая из них отделена от других участком совершенного кристалла. Фоновый спектр, представленный на рис. 2, *e*, можно условно разделить на три части.

1. Колебания с частотами до 560 cm^{-1} локализованы вдоль границы; как и в предыдущем случае, их наличие связано с напряжениями вдоль МЗГ.

2. Колебания в области частот от 560 до 580 cm^{-1} локализованы на чисто краевых дислокациях.

3. Колебания выше 590 cm^{-1} отвечают колебаниям диссоциированной дислокации.

Модели границ с № 7 и 8 представляют один тип границы $\Sigma 9(\bar{2}55)/(\bar{2}11)$. Фоновая плотность состояний МЗГ № 7 (рис. 2, *f*) делится на две части: локализованную вдоль границы с частотами до 575 cm^{-1} и локализованную главным образом на двух пятиатомных кольцах с частотами выше 800 cm^{-1} . Последние соответствуют колебаниям псевдопятикоординированного атома, т.е. данный атом имеет четыре соседа на расстоянии 2.35 Å и одного на расстоянии 2.68 Å. Наличие такой связи продуцирует столь высокочастотные колебания. Граница № 7 является энергетически более выгодной для данного типа (см. таблицу). Понижение энергии возникает за счет восстановленных связей по оси разориентации, что позволяет построить модель без пятикоординированных атомов. Соответствующий колебательный спектр (рис. 2, *g*) не содержит частот выше 575 cm^{-1} . Колебания локализованы на пятиатомных кольцах.

Последняя граница состоит из последовательности девяти шестиатомных колец, разделенных 90° дислокацией. При этом образуется ступенька высотой $h = a\sqrt{3}$. В спектре (рис. 2, *h*) наблюдается два высокочастотных пика, которые локализованы главным образом около пятиатомного кольца 90° дислокации.

4. Заключение

В настоящей работе были предложены модели асимметричных границ $\Sigma 13(790)/(3110)$ с осью разориентации $[001]$, $\Sigma 9(\bar{2}55)/(\bar{2}11)$ и $\Sigma 3(\bar{2}55)/(211)$ с осью разориентации $[0\bar{1}1]$. Несмотря на то что прямых экспериментальных данных об этих границах нет, достаточно низкая энергия и отсутствие разорванных связей

свидетельствуют в пользу существования этих границ в реальном кристалле.

Рассчитанная фононная плотность состояний кристалла с границей делится на три области.

1. Первая часть идентична колебаниям монокристалла кремния и содержит частоты до 539 cm^{-1} .

2. Вторая часть спектра расположена в диапазоне от 539 до 587 cm^{-1} . Колебания в этой области соответствуют фононным модам, локализованным вдоль границы, сюда можно отнести и колебания границы как целого, и колебания отдельных структурных единиц и дислокаций.

3. Третья область лежит выше 587 cm^{-1} и характеризуется колебаниями дефектов границы, например псевдопятикоординированный атом на границе № 7.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Суперкомпьютерного центра коллективного пользования ИДСТУ СО РАН за возможность доступа к вычислительному кластеру Blackford.

Список литературы

- [1] W.E. Taylor, N.H. Odell, H.Y. Frann. *Phys. Rev.* **88**, 867 (1952).
- [2] W. Rosenhaim, J.C.W. Humphrey. *J. Iron Steel Inst.* **87**, 219 (1913).
- [3] J. Chen, T. Sekiguchi, R. Xie, P. Ahmet, T. Chikyo, D. Yang, S. Ito, F. Yin. *Scripta Mater.* **52**, 1211 (2005).
- [4] S. von Althaus, K. Kaski, A.P. Sutton. *Phys. Rev. B* **74**, 134 101 (2006).
- [5] J. Zhang, C.-Z. Wang, K.-M. Ho. *Phys. Rev. B* **80**, 174 102 (2009).
- [6] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Watanabes, Y. Ebata, M. Kinoshita. *J. Phys. C* **21**, 695 (1988).
- [7] J. Tersoff. *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
- [8] J.D. Gale, A.L. Rohi. *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).
- [9] M. Kohyama, R. Yamamoto, Y. Ebata, M. Kinoshita. *J. Phys. C* **21**, 3205 (1988).
- [10] J.L. Rouviere, A. Bourret. *J. Physique Coll.* **51**, CI-329 (1990).