

©1994 г.

К ВОПРОСУ ОБ \bar{U} -ХАРАКТЕРЕ ВАКАНСИИ В КРЕМНИИ

З.М.Хакимов, А.П.Мухтаров, А.А.Левин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, 117907, Москва, Россия
(Получена 27 апреля 1993 г. Принята к печати 24 августа 1993 г.)

С помощью предложенного ранее полуэмпирического метода расчета электронной и атомной структуры твердых тел проанализированы состояния вакансий в кремнии. Результаты расчетов релаксированной вакансии находятся в хорошем согласии с результатами известного расчета Бараффа-Кейна-Шлютера в рамках теории функционала локальной плотности и показывают \bar{U} -характер вакансии в кремнии. На основании сравнительного анализа результатов двух этих расчетов для релаксированной вакансии и для параметризованной модели Бараффа-Кейна-Шлютера найдено, что теоретическое обоснование \bar{U} -характера вакансии в Si возможно лишь при учете релаксации по крайней мере двух координационных сфер вокруг вакансии.

Введение

Одним из наиболее интересных результатов, полученных за последние 10–15 лет в теории дефектов полупроводниковых кристаллов, является предсказание отрицательного значения эффективной энергии взаимодействия электронов (\bar{U}) для вакансии в кремнии (\bar{U} -характер вакансии). Это предсказание было сделано в известной работе [1] на основе комбинации теории функционала локальной плотности (ФЛП) [2], ab initio псевдопотенциалов [3] и формализма функций Грина [4,5]. Позднее оно нашло экспериментальное подтверждение в работах Уоткинса и др. [6]. Следует, однако, отметить, что указанный результат был фактически получен в [1] не вполне последовательным образом с привлечением ряда допущений.

Сложность полной реализации неэмпирического подхода [1] вызвала необходимость прибегнуть к упрощенной процедуре расчета потенциальных кривых для разных зарядовых состояний вакансии. Этот расчет производился на основе формулы [1]

$$E(N, Q) = \frac{1}{2}k(Q - Q_{++})^2 + N \left[\varepsilon(Q) + \frac{N-1}{2}U(Q) + E_F \right], \quad (1)$$

где N — число электронов на локальном уровне в запрещенной зоне Si, k — силовая постоянная вакансии, $\varepsilon(Q)$ — энергия, требуемая для переноса электрона из валентной зоны на пустой уровень вакансии, $U(Q)$ — энергия взаимодействия между электронами на этом уровне, а E_F — положение уровня Ферми в запрещенной зоне Si, отсчитываемое от потолка валентной зоны. Через Q в (1) обозначена координата, описывающая искажение первой координационной сферы вакансии (полносимметричное, тетрагональное или их комбинацию); при этом Q_{++} отвечает минимуму энергии системы E для состояния V^{++} .

Силовая постоянная k из (1) находилась в [1] на основе простой модели силового поля Китинга [7] с помощью расчета кластера из 100 атомов Si с вакансией в центре. Полученные значения, $k, k_b = 7.5 \text{ эВ/Å}^2$ для полносимметричной релаксации первой координационной сферы вакансии и $k_E = 14.5 \text{ эВ/Å}^2$ для тетрагонального искажения этой сферы отвечали случаю нейтральной вакансии, но указанные значения были использованы также для остальных зарядовых состояний вакансии.

Значения ε и U для нерелаксированной вакансии в Si в [1] были рассчитаны достаточно строго (с использованием теории переходного состояния Слейтера [8]), и для них получены значения $\varepsilon = 0.32 \text{ эВ}$ и $U = 0.25 \text{ эВ}$. Однако далее значение U считалось не зависящим от Q , а для $\varepsilon(Q)$ была априори принята линейная зависимость $\varepsilon(Q) = 0.32 + VQ$ ($V = V_b$ или V_E), оценка коэффициентов V_b и V_E в которой была произведена не достаточно корректно. Для этой оценки использовалась зависимость локального уровня в запрещенной зоне от Q , хотя в последовательном подходе V_b и V_E должны были рассчитываться в рамках той же теории переходного состояния, которая дает зависимость полной энергии системы от заполнения локального уровня и кроме энергии локального уровня $\varepsilon_i(Q)$ учитывает также изменение энергии зонных состояний. Если последнее, в согласии с [1], считать пренебрежимо малым (что неверно), то принятые в [1] значения $V_b = 0.5 \text{ эВ/Å}$ и $V_E = -2.5 \text{ эВ/Å}$, вероятно, занижены, поскольку в рамках метода ФЛП ширина запрещенной зоны полупроводников сильно занижается (примерно на 50% [9]). Кроме того, проведенная в [1] аналогия между полносимметричной релаксацией решетки вокруг вакансии и релаксацией поверхности [111] для оценки величины релаксации вакансии не убедительна. В самом деле, оборванные связи вакансии направлены «друг к другу», а оборванные связи на поверхности [111] — параллельны. Поэтому при релаксации расстояния между этими связями меняются различным образом, что должно отразиться на оцененной величине релаксации, если принять во внимание взаимодействие оборванных связей.

Ввиду отмеченных факторов предсказание \bar{U} -характера вакансии в [1] нельзя считать вполне убедительным, что становится еще яснее при учете вклада многоэлектронных эффектов [10]. При этом значение введенного в [1] параметра $\eta = 2E_{JT} - U$ снижается по сравнению с первоначальным значением $\eta = 0.13$ [1] до 0.05 эВ (здесь E_{JT} — энергия ян-теллеровской стабилизации вакансии, причем неравенство $\eta > 0$

отвечает ее \bar{U} -характеру). Таким образом, расчеты [1,10] нуждаются в проверке независимыми расчетами, проведенными, в отличие от [1,10], в рамках единого подхода.

1. Метод расчета

С целью выяснения вопроса о знаке U для вакансии в Si нами были проведены расчеты с помощью предложенного ранее полуэмпирического метода [11]. В этом методе, основанном на надлежащей перегруппировке слагаемых в выражении для хартри-фоковской энергии многоатомной системы (см., например, [12]), полная энергия представляется в виде

$$W(\{R_{\mu\nu}\}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Z_{\mu}^{\text{scr}}(R_{\mu\nu}) Z_{\nu}^{\text{scr}}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Q_{\mu}(R_{\mu\nu}) Q_{\nu}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \\ + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \sum_i \sum_j P_{\mu i, \nu j} F_{\mu i, \nu j} + \sum_{\mu} (W_{\mu} - W_{\mu}^0), \quad (2)$$

где первое слагаемое отвечает отталкиванию нейтральных атомов, второе — взаимодействию (неточечных) ионов, третье — ковалентной составляющей энергии, а последнее — изменению энергии из-за изменения заселенностей атомных орбиталей (АО) при образовании из атомов многоатомной системы. $R_{\mu\nu}$ в (2) — межатомное расстояние. Через $P_{\mu i, \nu j}$ в (2) обозначена матрица заселенностей, а матричные элементы фокиана $F_{\mu i, \nu j}$ определяются по формулам [11,13]

$$F_{\mu i, \mu i} = E_{\mu i} - U_{\mu i}^{\text{mad}}, \quad (3)$$

$$F_{\mu i, \nu j} = h_{\mu i} h_{\nu j} f_{ij}. \quad (4)$$

Здесь в (3) $E_{\mu i}$ хартри-фоковская энергия i -й АО μ -го атома, скорректированная с учетом изменения заселенностей АО, а $U_{\mu i}^{\text{mad}}$ — маделунговский потенциал в позиции μ -го атома для электрона на i -й АО. Величины $h_{\mu i}$ в (4) содержат подгоночные параметры $C_{\mu i}$ и $D_{\mu i}$; другие подгоночные параметры $A_{\mu i}$ и $B_{\mu i}$ входят в выражения для $Q_{\mu i}(R_{\mu i})$ и $Z_{\mu i}^{\text{scr}}(R_{\mu i})$. Эти параметры определяются из условий наилучшего воспроизведения молекулярных постоянных для выбранных «реперных» систем (энергия связи, межатомное расстояние, силовые константы и т.п.), после чего используются для вычисления аналогичных характеристик сходных систем. Как показывают тестовые расчеты [11,13], подобный полуэмпирический метод приводит к хорошим результатам. В частности, энергии в расчете на связь воспроизводятся с ошибкой не более до 0.3 эВ, межатомные расстояния — с ошибкой не более 5 граудсов.

В настоящей работе параметры $A_{\mu i} = A_{\mu}$, $B_{\mu i} = B_{\mu}$, $C_{\mu i} = D_{\mu i} = D_{\mu}$ определялись из данных для молекул Si_2 , H_2 и SiH . При этом вычисленная из минимума полной энергии кластера $\text{SiSi}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}$ энергия, приходящаяся на каждую Si-Si связь, составляет 2.0 эВ (эксперимент 2.32 эВ), а межатомные расстояния Si-Si и Si-H соответственно

2.40 (2.35) и 1.48 Å (1.48 Å для силанов). Исследование вакансии производилось с использованием указанного кластера с вакансией в центре и насыщением атомами водорода оборванных связей на поверхности. При этом подгоночные параметры для Si-Si связи предварительно несколько изменялись с целью получения точного значения 2.35 Å расстояния Si-Si в кристаллическом кремнии. Расчеты производились самосогласованным образом путем итерационного пересчета молекулярных орбиталей (МО) с учетом релаксации только атомов-первых соседей вакансии.

2. Результаты расчетов вакансии

В отличие от [1], где в рамках неэмпирической теории фактически рассчитывалась одна точка потенциальной поверхности, отвечающая нерелаксированной вакансии, в настоящей работе рассчитывалось более 200 точек. На рис. 1 приведены потенциальные кривые для полностью симметричной релаксации атомов-первых соседей вакансии (в [1] такие кривые приведены для тетрагонального искажения ее первой координационной сферы).

Кривые, показанные на рис. 1, хорошо описываются общей формулой

$$E(N, Q) = \frac{1}{2}(k + N\Delta k)(Q - Q_N)^2 + N\Delta E. \quad (5)$$

Здесь $N = 0, 1, 2$, как и ранее, число электронов на локальном уровне, $Q_0 = Q_{++} = 0.105 \text{ Å}$, $Q_1 = Q_+ = 0.121 \text{ Å}$, $Q_2 = Q_0 = 0.242 \text{ Å}$, $k = 7.33 \text{ эВ/Å}^2$, $\Delta k = k/2$, $\Delta E = 0.21 \text{ эВ}$. Отметим, что наши расчеты таким образом показывают существенную зависимость силовой постоянной от зарядового состояния вакансии.

Сравнивая (5) с (1), можно получить для $\varepsilon(Q)$ и $U(Q)$ выражения: $\varepsilon(Q) = E(+)-E(++)$ и $U(Q) = E(0) + E(++) - 2E(+)$, откуда с учетом численных значений входящих в (5) величин имеем

$$\varepsilon(Q) = 0.25 - 2.10Q + 1.83Q^2, \quad (6)$$

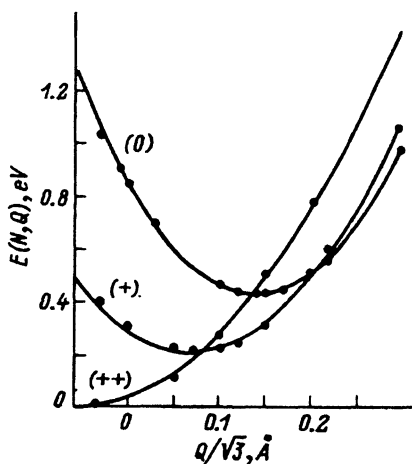


Рис. 1. Конфигурационно-координатная диаграмма для трех зарядовых состояний вакансии в кремнии для полностью симметричной релаксации атомов-первых ближайших соседей вакансии.

Точки на кривых — расчетные данные. Все энергии отсчитываются от энергии (7.92 эВ) состояния V^{++} в минимуме соответствующей потенциальной кривой.

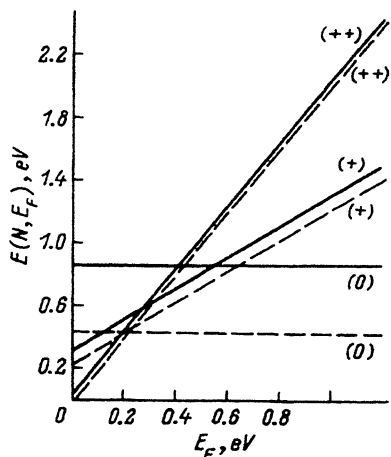


Рис. 2. Стабильные зарядовые состояния вакансии в кремнии в зависимости от положения уровня Ферми.

Сплошные линии отвечают нерелаксированной вакансии, пунктирные линии — учет полностью симметричной релаксации.

$$U(Q) = 0.31 - 0.13Q. \quad (7)$$

Из (6) и (7) для нерелаксированной вакансии получаем $\epsilon = 0.25$ эВ и $U = 0.31$ эВ, что хорошо согласуется с результатами неэмпирических расчетов [1] ($\epsilon = 0.32$ эВ и $U = 0.25$ эВ). Наилучшее согласие имеет место для непосредственно рассчитанных данных (точки на кривых) при $Q = 0$: $\epsilon = 0.28$ эВ и $U = 0.26$ эВ. Отклонение значений, даваемых (6) и (7) от указанных, объясняется некоторым ухудшением качества аппроксимирующих кривых для V^+ при $Q \leq 0$. Заметим, что в расчете [10] с приближенным учетом многоэлектронных эффектов для ϵ получено значение 0.24 эВ.

Любопытно, что «правильное» значение $U = 0.28 \div 0.32$ эВ получено и в рамках метода [11], в котором в явном виде не участвует энергия межэлектронного взаимодействия. Это обстоятельство показывает, вероятно, что межэлектронное взаимодействие учитывается в [11] достаточно полно, хотя и косвенным образом. Стоит отметить, что это значение несколько выше, чем полученное в [1], возможно, из-за более локализованного характера волновой функции вакансии в нашем расчете, который ограничен кластером $\text{SiSi}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}$, в то время как в [1], она имеет «хвост», простирающийся за 17-атомный фрагмент кристалла.

Вместе с тем, занижение ширины запрещенной зоны в [1] уменьшает локализацию волновых функций состояний в запрещенной зоне, так что можно полагать, что рассчитанное в [1] значение $U = 0.25$ эВ является скорее оценкой внизу энергии межэлектронного взаимодействия U , в то время как полученное нами значение $U \approx 0.30$ эВ — ближе к оценке сверху. Если использовать значение $U \approx 0.30$ эВ для проверки U -характера вакансии на основании значения $\eta = 2E_{JT} - U$, то получаем $\eta \approx 0$. Таким образом, в пределах точности значений U , \bar{U} -характер вакансии не очевиден.

На рис. 2 приведена полученная на основании нашего расчета диаграмма, показывающая стабильные состояния вакансии в зависимости от уровня Ферми. Как видно из рис. 2, без учета релаксации все три зарядовых состояния, V^{++} , V^+ и V^0 , имеют достаточно широкие по

μ области стабильности. При учете полносимметричной релаксации атомов-первых соседей область стабильности состояния V^+ сводится к точке $\mu = 0.21$ эВ [$E(+/+ +) = E(0/+) = 0.21$ эВ], в которой наряду с V^+ стабильны также другие зарядовые состояния вакансий.

Учет неполносимметричной релаксации атомов-первых соседей практически не приводит к дальнейшему понижению энергии системы для состояния V^+ и V^0 . Последнее, конечно, не противоречит теореме Яна-Теллера [14] и обусловлено тем, что в расчете учтено только смещение атомов-первых соседей вакансий. Что касается наличия тетрагонального искажения в расчетах [1], то оно стало возможным благодаря исключению квадратичного члена из формулы для $\epsilon(Q)$. Учет энергии релаксации оставшейся части кристалла может нарушить картину, показанную на рис. 2, в сторону неустойчивости V^+ -состояния. То же самое происходит, если мы заменим полученное нами значение $U \approx 0.30$ эВ рассчитанным в [1] значением $U = 0.25$ эВ.

Таким образом, в рамках полуэмпирического метода [11] в кластерном приближении получены результаты, согласующиеся с результатами неэмпирических расчетов в рамках ФЛП [1,10], как в отношении параметров ϵ и U для нерелаксированной вакансии, так и \bar{U} -характера вакансии в кремнии. Вместе с тем убедительное доказательство последнего обстоятельства вместе с энергетической выгодностью тетрагонального искажения возможно, по-видимому, лишь при явном учете релаксации атомов-вторых соседей вакансии (как в наших, так и в неэмпирических расчетах [1]). Последнее, возможно, приведет к лучшему согласию расчетных данных с экспериментом [6] также и для энергетических уровней вакансии, значения которых в нашем расчете завышены, а в расчете [10] занижены.

Список литературы

- [1] G.A. Baraff, E.O. Kane, M. Schluter. Phys. Rev. B, **21**, 5662 (1980).
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn. Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
- [3] D.R. Hamann, M. Schluter, C. Chiang. Phys. Rev. Lett., **43**, 1494 (1979).
- [4] G.A. Baraff, M. Schluter. Phys. Rev. B, **19**, 4965 (1979).
- [5] G.F. Koster, J.C. Slater. Phys. Rev., **96**, 1208 (1954).
- [6] G.D. Watkins, J.R. Troxell. Phys. Rev. Lett., **44**, 593 (1980).
- [7] P.N. Keating. Phys. Rev., **145**, 637 (1966).
- [8] Дж. Слетер. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир (1978).
- [9] M. Schluter. In: Mat. Res. Soc. Proc., **46**, 61 (1985).
- [10] M. Lannoo, G.A. Baraff, M. Schluter. Phys. Rev. B, **24**, 955 (1981).
- [11] З.М. Хахимов. Изв. УзССР. АН Сер. физ.-мат. наук, № 1, **75**, (1989); В кн.: Конференция по квантовой химии твердого тела, 57. Рига (1990).
- [12] P. Lowdin-O. Adv. Phys., **5**, 1 (1956).
- [13] З.М. Хахимов, А.П. Мухтаров, Ф.Т. Умарова. Узб. физ. журн., № 5, 64 (1991).
- [14] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука (1983).

Редактор В.В. Чалдышев