

# Особенности структуры и атомная динамика сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub>: расчеты из первых принципов

© А.Н. Руденко, В.Г. Мазуренко

Уральский государственный технический университет — УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: mvg@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2010 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2010 г.)

Проведены исследования кристаллической структуры и атомной динамики сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> на основе кремния в решетке алмаза и  $\beta$ -кристаллита. Рассмотрены две основные модели описания границ раздела в исследуемой системе: модель двойной связи и модель мостикового кислорода. Показано, что атомная структура решеток существенным образом меняется при релаксации по сравнению с идеальными модельными структурами. Анализ колебательных спектров показывает, что в высокочастотной области спектра (600–1200 см<sup>-1</sup>) появляются колебательные моды, не имеющие дисперсии в направлении роста решеток. Отсутствие в спектрах сверхрешеток колебаний, характерных для кремния и  $\beta$ -кристаллита, свидетельствует о том, что их формирование происходит на границах раздела, а конкретная частотная зависимость определяется атомным перераспределением в этой области.

Работа выполнена в рамках АВЦП „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010)“ № 2.1.1/779.

## 1. Введение

Полупроводниковые сверхрешетки — класс искусственно синтезируемых систем, состоящих из периодически упорядоченных наномасштабных слоев полупроводниковых материалов [1]. В последние годы в области физики конденсированного состояния сверхрешетки стали объектами интенсивного изучения благодаря эффекту квантового конфайнмента, делающего их потенциальными кандидатами на использование во многих электронных и оптических приложениях [2]. При этом среди всего многообразия различных сверхрешеток (например, GaAs, InP и др.) материалы на основе кремния имеют ряд преимуществ: они являются стандартным компонентом современных микроэлектронных приборов, а также достаточно легки в производстве. Микроскопическое исследование таких систем является важным шагом к пониманию их свойств на макроскопическом уровне и в конечном итоге к производству новых микроэлектронных приборов и их компонентов.

Как известно, большое разнообразие наблюдаемых свойств твердых тел связано с их термодинамическими характеристиками (теплоемкостью, теплопроводностью, тепловым расширением и др.), которые определяются главным образом колебательными степенями свободы кристаллической решетки [3]. Таким образом, исследование фононных возбуждений твердых тел играет важную роль в понимании микроскопической природы термодинамических свойств. Последние в свою очередь являются чрезвычайно важными с точки зрения практического использования.

Общий характер специфического колебательного поведения атомов полупроводниковых сверхрешеток был

отмечен еще 20 лет назад в теоретической работе [4]. В данной работе для описания атомной динамики в сверхрешетках GaAs/AlAs была предложена модель одномерной цепочки, с помощью которой оказывается возможным описать основные особенности колебаний в двухкомпонентных сверхрешетках. К таким особенностям относятся эффекты конфайнмента колебательных мод в отдельных слоях, а также на границах раздела слоев в сверхрешетках, приводящих к появлению локализованных оптических колебаний, не наблюдающихся в спектрах исходных соединений. Несмотря на возможность качественного описания атомной динамики сверхрешеток, количественное описание по сей день сталкивается с существенными трудностями. Полуэмпирические подходы оказываются практически неприменимыми к таким системам ввиду сложности описания межатомного взаимодействия в сверхрешетках. С другой стороны, *ab initio* подходы являются достаточно трудоемкими для адекватного описания колебательных характеристик сверхрешеток.

Основной целью настоящей работы является изучение структурных особенностей и колебательных свойств сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> *ab initio* методами. На основе простых модельных структур системы Si/SiO<sub>2</sub> и их структурной оптимизации были определены основные геометрические параметры равновесных положений атомов и отмечены особенности колебательных спектров таких соединений. Для расчета колебательных спектров использован метод теории возмущения функционала электронной плотности [5], являющийся в настоящее время одним из наиболее надежных подходов к теоретическому исследованию динамических свойств твердых тел и показывающий разумные результаты для широкого спектра материалов.

## 2. Методика расчета

В настоящей работе для проведения структурной оптимизации и расчета колебательных спектров использовали методы, основанные на теории функционала плотности [6].

Расчеты полных энергий, а также сил, действующих на атомы, проводили в рамках метода псевдопотенциалов в базе плоских волн, реализованного в программном коде PWSCF пакета Quantum-ESPRESSO [7]. Для описания электрон-ионного взаимодействия были выбраны norm-conserving псевдопотенциалы [8], при этом в качестве базисного набора для разложения волновых функций использовали плоские волны с максимальной кинетической энергией 80 Ry. Самосогласованное решение уравнений Кона–Шэма проводили с точностью, не превышающей  $10^{-8}$  Ry. Обменно-корреляционные эффекты учитывали в рамках обобщенного градиентного приближения в параметризации Пердю, Бурке, Эрзенхофа [9]. Как было показано ранее [10,11], данное приближение достаточно хорошо описывает структурные, электронные и колебательные свойства соединений на базе диоксида кремния. Для интегрирования по зоне Бриллюэна была использована сетка  $\mathbf{k}$ -точек плотностью  $(4 \times 4 \times 2)$ , сгенерированных по методу Монкхорста–Пака [12]. Дополнительного размытия энергетических уровней не проводили.

Равновесная геометрия рассмотренных в настоящей работе систем была получена наложением условия  $|F_i| < 0.0001 \text{ eV/\AA}$ , где  $F_i$  — суммарная сила, действующая на  $i$ -атом в кристаллической решетке. (Высокая точность определения равновесной конфигурации атомов в данном случае необходима для безошибочного нахождения элементов матриц силовых постоянных). В свою очередь силы определяли исходя из теоремы Геллмана–Фейнмана:

$$F_i \equiv -\frac{\partial E_R}{\partial R_i} = -\left\langle \Psi_R \left| \frac{\partial H_R}{\partial R_i} \right| \Psi_R \right\rangle, \quad (1)$$

где  $\Psi_R$  — волновая функция основного состояния системы с гамильтонианом  $H_R$ .

Колебательные спектры рассчитывали в гармоническом приближении, используя теорию возмущения функционала плотности (DFPT) [5]. В рамках данного метода матрицы силовых постоянных могут быть рассчитаны непосредственно в отличие, например, от метода „замороженных фононов“ [13]. Расчет матриц силовых постоянных в DFPT предполагает наличие электронной плотности  $n(r)$ , а также ее линейный отклик по отношению к атомным сдвигам  $\partial n(r)/\partial R_i$ :

$$C_{ij}^{\alpha\beta} = \int \frac{\partial n(r)}{\partial R_i} \frac{\partial V_R(r)}{\partial R_j} dr + \delta_{ij} \int n(r) \frac{\partial^2 V_R(r)}{\partial R_i \partial R_j} dr + \frac{\partial^2 E_R^N}{\partial R_i \partial R_j}, \quad (2)$$

где  $V_R(r)$  — потенциал электрон-ионного взаимодействия, а  $E_R^N$  — энергия электростатического взаимодействия между ионами. Основным и наиболее затратным

(по величине машинного времени) является определение отклика электронной плотности на искажения атомной геометрии  $\partial n(r)/\partial R_i$ . Это может быть достигнуто самосогласованным решением ряда вспомогательных уравнений для различных атомных сдвигов, соответствующих различным степеням свободы в системе [5].

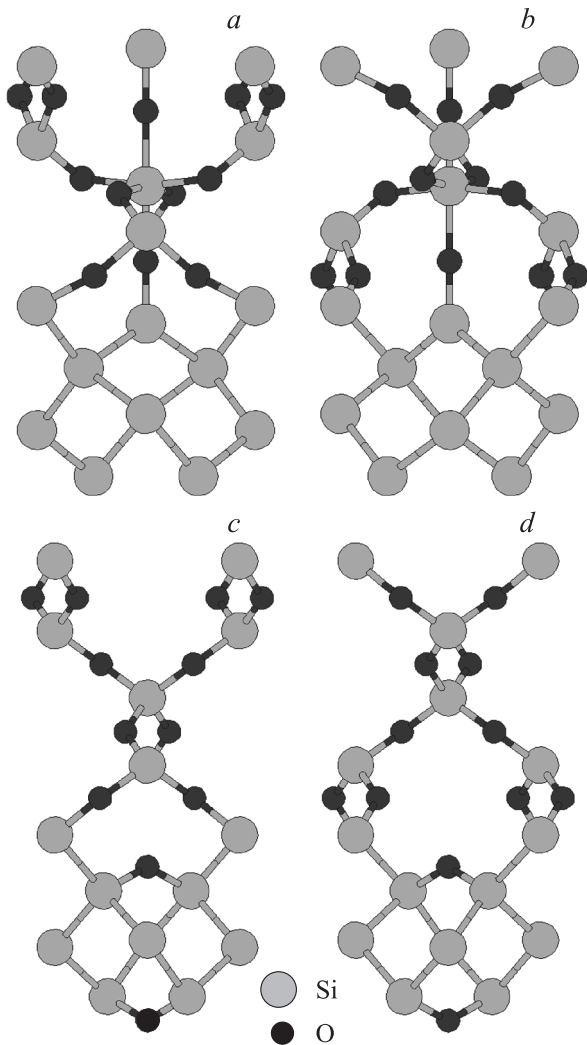
Дисперсионные кривые, плотности колебательных состояний атомов и другие термодинамические характеристики могут быть получены при наличии матрицы силовых постоянных решением векового уравнения

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} C_{ij}^{\alpha\beta} - \omega^2 \right| = 0. \quad (3)$$

## 3. Модельные структуры и результаты оптимизации

Структура сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> представляет собой наложенные друг на друга слои кристаллического кремния в решетке алмаза и диоксида кремния в решетке идеального  $\beta$ -кristобалита, т.е. с углом Si–O–Si, равным 180°. Наиболее оптимальное (соразмерное) наложение слоев возникает, когда на (100)-поверхность кристобалита накладывается структура, соответствующая срезу поверхности кремния, полученного путем поворота (100)-поверхности на 45°. В этом случае несоответствие экспериментальных параметров решеток Si и SiO<sub>2</sub> составляет менее 7% [14]. Для начальной (нерелаксированной) толщины слоев сверхрешеток исходя из экспериментальных параметров решеток были выбраны минимальные значения, при которых не нарушается трансляционная симметрия в перпендикулярном направлении — 5.43 и 7.68 Å для Si и SiO<sub>2</sub> соответственно. Критерием такого выбора главным образом является сокращение вычислительных ресурсов, требуемых для расчета колебательных свойств данной системы. Необходимо отметить, что минимальная толщина слоев позволяет ожидать значительное влияние границ раздела на физические свойства сверхрешеток.

Основной проблемой при моделировании физических свойств сверхрешеток является описание границы раздела между различными структурными фазами. В настоящей работе рассмотрены структуры с двумя различными подходами к описанию границ раздела в системе Si/SiO<sub>2</sub>: 1) модель двойной связи (DBM — double-bonded model), предложенная в работе [15] и предполагающая наличие между границами раздела одного, дважды связанного атома кислорода для компенсации разорванных связей; 2) модель мостикового кислорода (BOM — bridge-oxygen model), предложенная в [16] и основанная на размещении атома кремния вблизи границ раздела атомом кислорода, связывающего два атома кремния. Следует отметить, что электронная структура данных моделей была исследована без учета эффектов релаксации в работе [14].



**Рис. 1.** *xz*- (*a, c*) и *yz*-проекции (*b, d*) релаксированной структуры сверхрешетки Si/SiO<sub>2</sub> для различных моделей. *a, b* — модель двойной связи (DBM), *c, d* — модель мостикового кислорода (BOM).

На рис. 1 приведены изображения *xz*- и *yz*-проекций кристаллических структур, полученных в результате структурной оптимизации двух рассмотренных моделей. Необходимо отметить следующие геометрические особенности оптимизированных структур по сравнению с идеальными. Наблюдается существенное перераспределение атомов в части DBM-структуры, связанной с решеткой β-квистобалита: 1) в направлении оси *z* формируется линейная цепочка атомов Si–O–Si–O–Si, при этом расстояние между кремнием и кислородом на концах цепочки составляет 1.60 Å, а в ее середине — 1.92 Å; 2) центральный атом кремния оказывается связанным с шестью атомами кислорода во взаимно перпендикулярных направлениях. Углы связи O–Si–O центрального атома кремния в направлениях, перпендикулярных цепочке, составляют 167°, а длины связей равны 1.78 Å; 3) углы связей Si–O–Si, не связанные с цепочкой вдоль

оси *z*, становятся равными 148° при соответствующей длине связи, составляющей 1.80 Å.

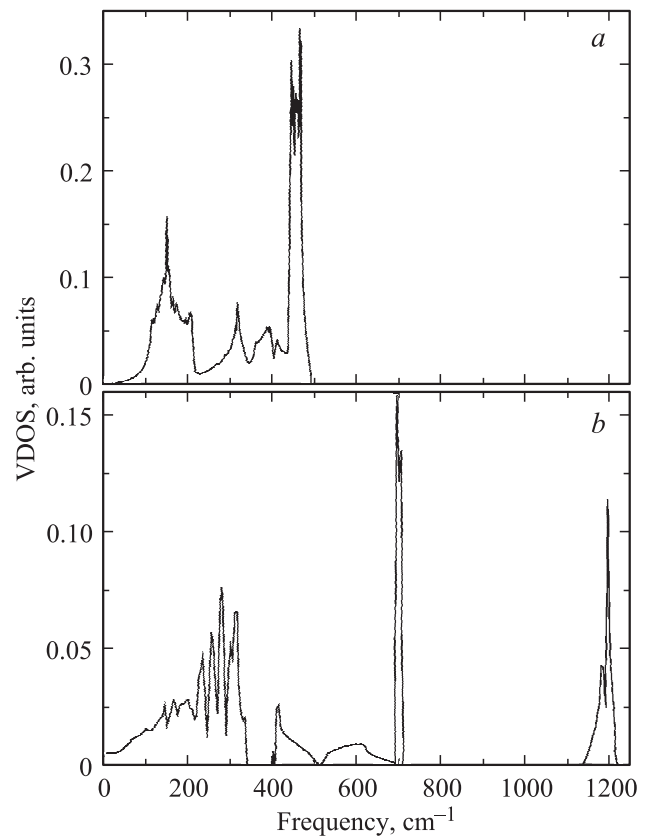
В отличие от DBM-структуры в модели BOM существенного перераспределения атомов не происходит. В данном случае изменяются лишь углы и сокращаются длины связей Si–O–Si, составляющие 138° и 1.73 Å соответственно.

Таким образом, с точки зрения полученных результатов структурная модель мостикового кислорода в большей степени соответствует структуре исходных соединений, составляющих сверхрешетку.

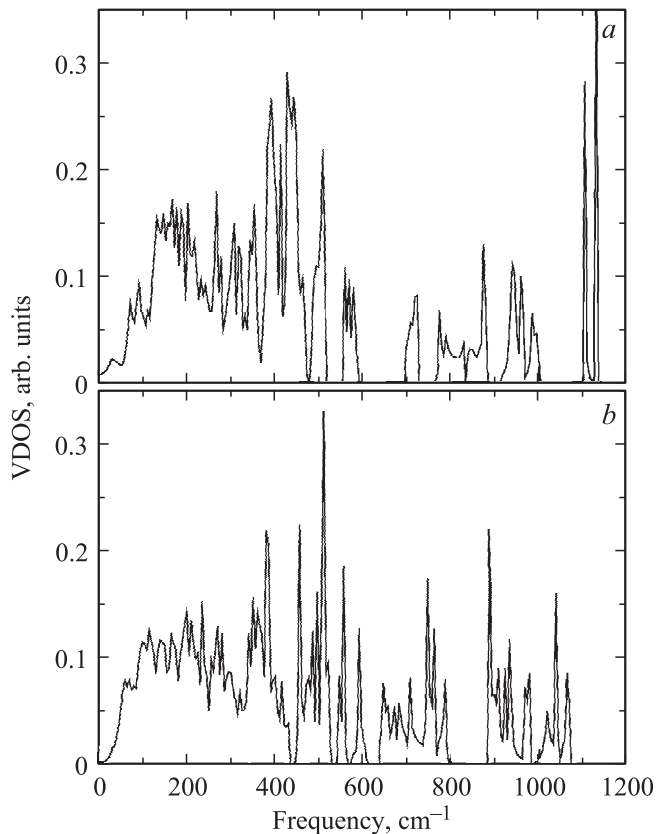
Необходимо подчеркнуть, что проведенная структурная оптимизация включала в себя не только определение равновесных положений атомов в элементарной ячейке, но и релаксацию самих параметров решетки. Так, размер релаксационных DBM- и BOM-решеток составляет соответственно 5.59 × 5.59 × 12.10 и 5.12 × 5.12 × 13.61 Å.

#### 4. Колебательные спектры: результаты и обсуждение

Известно, что благодаря слоистой структуре сверхрешеток их колебательные свойства заметно изменяются по сравнению со свойствами соединений, составляющих



**Рис. 2.** Плотности колебательных состояний массивных кристаллов, являющихся компонентами исследуемой сверхрешетки Si/SiO<sub>2</sub>. *a* — кремний в решетке алмаза, *b* — диоксид кремния в решетке β-квистобалита.



**Рис. 3.** Полные плотности колебательных состояний сверхрешетки Si/SiO<sub>2</sub>, рассчитанные для структурных моделей DBM (a) и BOM (b).

сверхрешетку [17]. При этом основные отличия связаны с колебаниями атомов в направлении роста сверхрешеток. Вследствие особенностей структуры сверхрешеток одни колебательные моды могут локализоваться в отдельных слоях, а другие быть делокализованными по всему объему кристалла в зависимости от частоты колебаний. Еще одной возможностью возникновения дополнительных высокочастотных колебательных состояний, отсутствующих в спектрах компонент сверхрешеток, может быть локализация колебаний на границах раздела слоев сверхрешетки. Таким образом, точность определения структуры границ раздела играет важную роль при определении пограничных колебаний.

Для анализа колебательных характеристик свехрешеток Si/SiO<sub>2</sub> были рассчитаны плотности колебательных состояний идеальных структур: Si в решетке алмаза (рис. 2, a) и SiO<sub>2</sub> в решетке β-квистобалита (рис. 2, b). Как видно из рис. 2, для кремния характерен спектр, не содержащий щелей и высокочастотных резонансов. Спектр β-квистобалита имеет две щели (342.9–407.1 и 707.1–1135.7 cm<sup>-1</sup>) и существенно расширен за счет оптических ветвей колебаний атомов кислорода в кристалле. Граничная частота спектра для кремния составляет 492.9 cm<sup>-1</sup>, для β-квистобалита — 1217.9 cm<sup>-1</sup>. Необходимо отметить, что расчетные спектры достаточ-

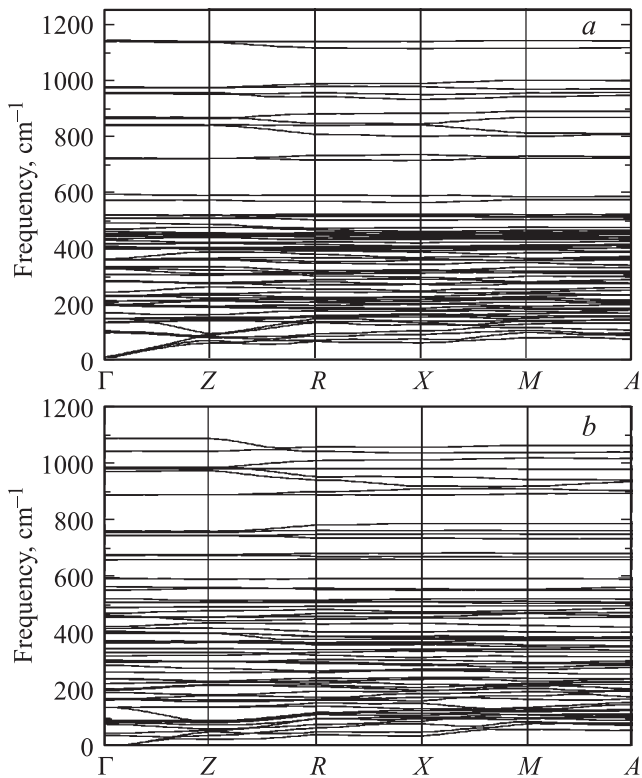
но хорошо согласуются с предыдущими работами по экспериментальному и теоретическому изучению атомной динамики в данных структурах [18,19], что позволяет сделать вывод об адекватности используемого метода расчета и корректного выбора расчетных параметров.

На рис. 3 приведены рассчитанные плотности колебательных состояний атомов сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> для двух описанных выше моделей (DBM и BOM). Для обеих структур следует отметить появление в акустической области спектра максимумов (около 32, 71, 100 cm<sup>-1</sup> и др.), которые могут быть связаны с поверхностными и обобщенными волнами Рэлея [20]. Совпадение по частотам колебаний поверхностных волн для двух структур определяется, вероятно, тем, что в том и другом случае поверхность образована атомами кремния.

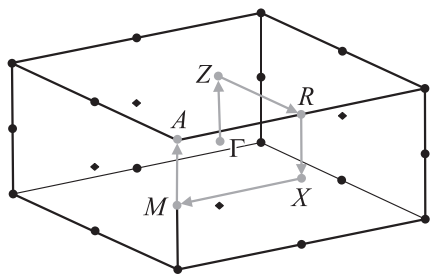
Рассмотрим различия между двумя кривыми. В диапазоне 0–550 cm<sup>-1</sup> такое различие не является существенным и характер колебаний с учетом волн Рэлея скорее напоминает суперпозицию спектров массивных кристаллов кремния и β-квистобалита. При этом акустические ветви могут также содержать колебания, распространенные по всему объему кристалла, однако выделить такие колебания достаточно сложно ввиду большого количества ветвей, присутствующих в спектре. В диапазоне 500–1200 cm<sup>-1</sup> ситуация меняется — происходит формирование множества щелевых колебаний и запрещенных полос, причем их число и положение различно для двух рассматриваемых структур. Кроме того, меняется значение граничной частоты по сравнению с идеальным β-квистобалитом. Граничная частота примерно равна 1135.7 cm<sup>-1</sup> для DBM-структуры и 1071.4 cm<sup>-1</sup> для BOM-структуры.

На рис. 4, a и b показаны дисперсионные кривые, рассчитанные соответственно для DBM- и BOM-моделей. Дисперсионные кривые приведены для всех высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна, обозначения и направления между которыми даны на рис. 5. Как видно, в обоих спектрах в области до 550 cm<sup>-1</sup> для всех направлений ветви колебаний являются сильно перемешанными и соответствуют плотностям состояний (рис. 3). Для оптической же области характерно незначительное число ветвей колебаний, которые можно легко отделить друг от друга. Наиболее интересным является тот факт, что для поперечных колебаний в оптической области, соответствующих направлениям Γ–Z, R–X и M–A, практически отсутствует дисперсия в отличие от колебаний в продольных направлениях (Z–R и X–M). Данное обстоятельство свидетельствует о том, что поперечные оптические фононы в изучаемой системе не взаимодействуют друг с другом.

Для описания ряда узких высокочастотных пиков, наблюдающихся экспериментально в работе [21] по изучению колебательной динамики сверхрешеток GaAs/AlAs методами рамановского рассеяния, был предложен так называемый механизм фононного конфайнмента. В рамках данного описания некоторые колебательные моды не



**Рис. 4.** Дисперсионные кривые, рассчитанные для основных высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна в сверхрешетке Si/SiO<sub>2</sub>. *a* — DBM-структура, *b* — BOM-структура.



**Рис. 5.** Зона Бриллюэна для прямоугольной элементарной ячейки. Точками отмечены основные высокосимметричные направления. Стрелками показан путь, соответствующий расчету дисперсионных кривых (рис. 4).

могут распространяться по всему кристаллу и становятся локализованными в одном из слоев, составляющих сверхрешетку. Несмотря на то что в работе [21] был также предложен механизм образования спектральных пиков за счет колебаний в области границ раздела, их интерпретация сводилась к многочастичным экситонным возбуждениям, которые, очевидно, не могут быть учтены в рамках настоящей работы. Между тем в работе [17] по исследованию колебательных свойств в сверхрешетках Si/Ge отмечается, что эффект фононного конфинмента может иметь место и для колебаний, локализующихся на границах раздела.

Исходя из результатов, полученных в рамках настоящей работы, вероятной представляется ситуация, когда колебания возникают на границах раздела за счет локальных структур, сформированных при перераспределении атомов на этапе релаксации. Данное обстоятельство подтверждает тот факт, что поперечные колебательные моды практически не имеют дисперсии, что является вполне ожидаемым, поскольку в направлении *z* рассматриваемая структура имеет наибольший размер. Кроме того, набор высокочастотных колебательных мод, характерных для одной из рассмотренных структур, не соответствует набору, характерному для другой структуры. Поскольку для двух рассмотренных моделей атомная структура слоев, соответствующих кремнию и β-кристогалиту, остается практически неизменной, при локализации колебаний в данных слоях они соответствовали бы примерно одинаковым частотам. Так как частоты колебательных мод, не имеющих дисперсии в *z*-направлении, являются различными, наиболее вероятно, что такие колебания формируются на границах раздела. Последнее обстоятельство согласуется с тем, что атомная структура границ раздела достаточно сильно различается для двух рассмотренных структурных моделей.

## 5. Заключение

Исследования равновесной структуры сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> показывают, что структурная оптимизация приводит к существенной атомной перестройке исходных модельных решеток за счет перераспределения атомов вблизи границ раздела. Две модельные структуры, являющиеся исходными для релаксации, формируют в результате различные структуры на границах раздела, что должно привести и к различию их физических свойств.

Результаты расчета колебательных спектров в системе Si/SiO<sub>2</sub> показывают, что в сверхрешетках происходит формирование множества колебательных мод в низкочастотной и высокочастотной областях спектра, не наблюдающихся для идеальных кристаллов кремния и β-кристогалита. Дополнительные колебательные моды в низкочастотной области спектра могут быть интерпретированы как поверхностные и обобщенные волны Рэлея. А появление дополнительных колебаний в высокочастотной области спектра, вероятнее всего, вызвано локализованными колебаниями вблизи границ раздела, возникающими за счет перераспределения атомов на этапе релаксации. Одной из характерных особенностей колебательной динамики, позволяющей сделать такой вывод, является отсутствие дисперсии колебаний в направлении роста решеток, а также различие частот оптических колебаний для различных структурных моделей.

По результатам проведенных исследований остается открытым вопрос о влиянии толщины слоев Si и SiO<sub>2</sub> на колебательные свойства сверхрешеток, а также на

атомную структуру границ раздела. Изучение особенностей такого рода является более сложным с вычислительной точки зрения, поскольку предполагает рассмотрение элементарных ячеек со значительно бóльшим количеством атомов. Такие исследования проводятся в настоящее время и, вероятно, найдут отражение в будущих публикациях.

## Список литературы

- [1] А.П. Силин. УФН **147**, 485 (1985).
- [2] R. Tsu. Superlattice to nanoelectronics. Elsevier, Amsterdam (2005). 340 p.
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [4] J. Sapriel, B. Djafari Rouhani. Surf. Sci. Rep. **10**, 189 (1989).
- [5] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso. Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [6] W. Kohn, L.J. Sham. Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
- [7] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazza-rello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 395 502 (2009).
- [8] Quantum-ESPRESSO: <http://www.quantum-espresso.org>.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [10] C. Lee, X. Gonze. Phys. Rev. B **51**, 8610 (1995).
- [11] X. Gonze, X. Gonze, J.-C. Charlier, D.C. Allan, M.P. Teter. Phys. Rev. B **50**, 13 035 (1994).
- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [13] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe. Phys. Rev. Lett. **78**, 4063 (1997).
- [14] P. Carrier, L.J. Lewis, M.W.C. Dharma-Wardana. Phys. Rev. B **64**, 195 330 (2001).
- [15] The physics of SiO<sub>2</sub> and its interfaces / Ed. S.T. Pantelides. Pergamon Press, N.Y. (1978). 488 p.
- [16] N. Tit, M.W.C. Dharma-Wardana. Phys. Lett. A **254**, 233 (1999).
- [17] J. Zi, K. Zhang, X. Xie. Prog. Surf. Sci. **54**, 69 (1997).
- [18] X. Hu, G. Wang, W. Wu, P. Jiang, J. Zi. J. Phys.: Cond. Matter **13**, L 835 (2001).
- [19] I.P. Swainson, M.T. Dove. Phys. Rev. Lett. **71**, 193 (1993).
- [20] А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. Мир, М. (1965). 384 с.
- [21] A.K. Sood, J. Menendez, M. Cardona, K. Ploog. Phys. Rev. Lett. **54**, 2115 (1985).