СТРУКТУРНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕЖДОУЗЕЛЬНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

В. В. Мельников*

Томский государственный университет 634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 27 октября 2014 г.

Представлены результаты теоретического исследования структурных и энергетических характеристик междоузельного молекулярного водорода в монокристаллическом кремнии. Исследована зависимость потенциальной энергии системы от положения и ориентации дефекта внедрения, рассмотрен механизм взаимодействия молекулы с кристаллом. В рамках трехмерной модели рассчитан энергетический спектр H_2 в Si, проведен анализ полученного закона дисперсии.

DOI: 10.7868/S0044451015060105

1. ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллический кремний является одним из базовых материалов для разработки и производства полупроводниковых устройств и элементов. Междоузельный водород оказывает значительное влияние на физические и химические свойства материала [1], что, в свою очередь, существенно для многих технологических процессов. Важным аспектом ряда технологий, например "Smart Cut" [2], является контроль диффузии и распределения водорода в объеме полупроводника. Для дальнейшей миниатюризации полупроводниковых элементов в нанометровом масштабе, для развития и оптимизации существующих технологий, повышения контролируемости и управляемости характеристик полупроводниковых элементов, моделирования техпроцессов и свойств материалов актуально детальное исследование эффектов присутствия водорода в кремнии и других полупроводниках.

Анализ доступных результатов экспериментальных и теоретических исследований системы H₂-Si (см., например, работы [1-20] и ссылки, приведенные в них) позволяет сделать следующие заключения. В структуру полупроводника атомарный водород проникает практически на всех стадиях технологических процессов. Из части внедренных атомов формируется молекулярный водород [3-6]. Молекула H₂ достаточно сильно взаимодействует с матрицей кремния, что ведет к заметному увеличению длины связи Н–Н и уменьшению колебательных частот [7-11]. Однако, наряду с этим, Н₂ проявляет свойства свободного волчка, т. е. вращательные степени свободы не «заморожены», и интерпретацию спектров дефекта внедрения удается выполнить с использованием модели свободной молекулы [12–19]. В равновесной конфигурации центр масс Н₂ находится в тетраэдрической позиции (Т-позиции) кристаллической решетки Si, молекула ориентирована вдоль направлений эквивалентных [100] с вращательным потенциальным барьером порядка 0.01 эВ [13, 19]. Согласно результатам работы [20], в которой рассматривается кинетика комплексов О-Н в кристаллическом кремнии, энергия активации диффузии молекулярного водорода приблизительно равна 0.78 эВ.

В данной работе представлены результаты исследования структурных и энергетических характеристик междоузельного молекулярного водорода в монокристаллическом кремнии на основе обширных *ab initio* расчетов рассматриваемой системы. Проведен анализ энергии системы в зависимости от положения дефекта внедрения, рассчитан путь с минимальной энергией (ПМЭ) между положениями равновесия водорода в кристалле с учетом вращательных степеней свободы молекулы, проведена оценка отклика кремниевой матрицы на присутствие H₂,

^{*}E-mail: melnikov@phys.tsu.ru

рассмотрен механизм взаимодействия молекулы с кристаллом. С учетом того факта, что водород, будучи самой легкой молекулой, находится в периодическом потенциале кристаллического кремния, были проведены расчеты энергетического спектра H₂ в 3D-потенциале кремниевой матрицы.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты атомной и электронной структур системы H₂-Si проводились с использованием теории функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом PW91 [21] в обобщенном градиентном приближении [22,23], реализованных в пакете программ CRYSTAL09 [24].

Система рассматривалась в рамках модели кубической суперячейки с периодическими граничными условиями. Размер ячейки подбирался таким образом, чтобы исключить взаимодействие молекулы водорода со своими образами. В расчетах использовались суперячейки, состоящие из 4 и 32 примитивных ячеек кристаллического кремния, т.е. структуры, включающие соответственно по 8 и 64 атомов кремния. В основном массивные вычисления проводились с использованием ячейки меньшего размера, однако для контроля полученных результатов и исследования критических случаев расчеты для отобранных конфигураций атомов повторялись с использованием увеличенной структуры.



Рис.1. Расчетная суперячейка с молекулой водорода в *T*-позиции

Модельная суперячейка меньшего размера схематично представлена на рис. 1. При расчете потенциальной энергии молекулы водорода в монокристалле кремния атомы Si были зафиксированы в положениях равновесия для идеального кристалла. Анализ энергии системы был проведен для большого числа возможных положений Н₂ в рассматриваемой ячейке. Расчеты ab initio проводились с использованием 8 × 8 × 8-сетки k-точек для малой ячейки и 4 × 4 × 4-сетки для большой. В результате анализа воспроизводимых структуры и характеристик моделируемой системы при решении электронной задачи для атомов кремния был выбран оптимизированный набор базисных функций из работы [25], а для атомов водорода — базисный DZP-набор Даннинга [26]. Вследствие использования локализованных базисных функций, в расчетах всегда выполнялась корректировка ошибки наложения базисных функций.

Расчетный параметр кристаллической решетки кремния (a = 5.47 Å) отличается от экспериментального (a = 5.43 Å) не более чем на 0.7 %. Полученная длина связи H₂ составила 0.7487 Å (немного больше экспериментального значения 0.7414 Å [27]) для свободной молекулы и 0.7810 Å для водорода в кристалле кремния. Последнее значение было использовано в *ab initio* расчетах энергии системы для различных положений молекулы водорода в монокристалле.

Полученные *ab initio* значения энергии *E* системы, в соответствии с адиабатическим приближением, были использованы в качестве потенциальной энергии молекулы водорода в монокристалле кремния, $V(x, y, z, \theta, \varphi)$, где θ и φ — сферические координаты с началом в центре масс молекулы, x, y, z — координаты центра масс молекулы H₂ в ячейке кристалла. Прямоугольная система координат выбрана таким образом, чтобы направления ее базисных векторов совпадали с направлениями векторов расчетной ячейки. Ориентации молекулы вдоль оси *z* соответствует нулевое значение угла θ . Например, на рис. 1 центр масс молекулы H₂ находится в точке $(1/2, 1/2, 1/2), \theta = 90^\circ, \varphi = 0.$

При расчете энергетических состояний H₂ в Si учитывались только трансляционные степени свободы. Трехмерный периодический потенциал взаимодействия молекулы с кристаллом был представлен массивом полученных *ab initio* значений энергии системы для различных положений H₂ в ячейке, усредненных по угловым переменным.

Соответствующее стационарное уравнение Шредингера с периодическими граничными условиями было решено численно в рамках вариационного подхода. Блоховские волновые функции были представлены в виде разложения по плоским волнам, матричные элементы гамильтониана системы вычислялись с использованием дискретного преобразования Фурье. Энергетические уровни дефекта внедрения, $\varepsilon(\mathbf{k})$, были рассчитаны для различных значений волнового вектора k, лежащих на отрезках $L-\Gamma-X/X'-K-\Gamma$. В данном случае в качестве элемента периодической структуры использовалась примитивная ячейка кремния. Размер равномерно распределенной вычислительной сетки составил $54 \times 54 \times 54$ точек, порог для кинетической энергии плоских волн был равен 16000 см^{-1} , что позволило обеспечить хорошую сходимость собственных значений в рассмотренных диапазонах энергетического спектра. Алгоритм решения был реализован в виде FORTRAN-программы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

График усредненной по вращательным переменным потенциальной энергии взаимодействия молекулы водорода с кристаллическим кремнием в плоскости ($\overline{110}$) приведен на рис. 2. Минимумы в точках (1/2, 1/2, 1/2) и (1/4, 1/4, 3/4) соответствуют равновесным положениям молекулы в матрице — две соседние *T*-позиции. Величина потенциального барье-



Рис.2. Потенциальная энергия взаимодействия молекулы водорода с кристаллическим кремнием в плоскости (110). Изоэнергетические линии отображены с шагом 1000 см⁻¹

ра между данными минимумами — седловая точка с координатами (3/8,3/8,5/8) — примерно равна 1 эВ. Шаг для отображенных изоэнергетических линий составляет 1000 см⁻¹, максимально удаленные от минимумов изолинии соответствуют энергии 12000 см⁻¹. Рассчитанные энергии, которые превышали последнюю, при построении графика не использовались по причине больших значений градиента потенциала.

С целью оценки влияния междоузельного молекулярного водорода на внутреннюю геометрию кристалла и соответствующей энергии системы была проведена оптимизация структуры Si при фиксированном положении молекулы Н₂, расположенной в равновесном положении, в седловой точке с ориентацией молекулы, соответствующей минимальному, $\min E_{sp}$, и максимальному, $\max E_{sp}$, значениям энергии системы, а также вдоль ПМЭ. Отклик структуры на внедрение молекулы проиллюстрирован в таблице. Расчеты показали, что для Т-позиции энергия системы E_{eq} уменьшается примерно на 145 см⁻¹ в результате перестройки ближайшего окружения H₂, при этом четыре соседних атома Si смещаются в направлении от молекулы на расстояние около 0.2 Å. В седловой точке, где расстояние от Н₂ до ближайших атомов кремния уменьшается, структура кристалла претерпевает более заметные изменения. Однако максимальное значение вращательного барьера в данном положении, т. е. $\max E_{sp} - \min E_{sp}$, при структурной оптимизации меняется незначительно и остается величиной порядка 10³ см⁻¹.

На рис. 3 представлен ПМЭ молекулы водорода при переходе между соседними положениями равновесия. Здесь и далее для определенности будут рассматриваться Т-позиции с координатами (1/2, 1/2, 1/2) и (3/4, 3/4, 3/4) с седловой точкой (5/8, 5/8, 5/8). В соответствии со структурой и симметрией системы возможные ПМЭ лежат в плоскостях {110}. Видно, что разница между потенциальными энергиями системы вдоль ПМЭ, полученными без учета и с учетом релаксации атомов кремния, изменяется в диапазоне $10^2 - 10^3$ см⁻¹ и монотонно возрастает при приближении к седловой точке V_{sp}. Максимальное значение вращательного барьера возрастает при перемещении молекулы из точки Veg в точку V_2 , в окрестности которой достигает экстремального значения примерно 1600 см⁻¹. Далее, на участке V_2-V_5 , разница между max E и min E уменьшается до величины примерно 800 см⁻¹. В области точки перехода V_{sp} наблюдается увеличение энергии системы приблизительно на 100 см⁻¹. Среднее значение разницы $\max E - \min E$, рассчитанное вдоль всего

	θ	φ	Значение для фиксированной структуры, см ⁻¹	Изменение величины при релаксации, см ⁻¹	Среднее смещение ближайших атомов Si, Å
E_{eq}	90°	0	0	-145	0.02
$\min E_{sp}$	129.1°	45°	7961	-881	0.04
$\max E_{sp}$	54.7°	45°	8947	-916	0.04

Таблица. Значения энергии и структурные характеристики для равновесного и переходного положений молекулы водорода в кристалле кремния



Рис.3. Путь минимальной энергии молекулы H_2 при переходе между соседними положениями равновесия в кристалле кремния: a — потенциальный барьер для фиксированной структуры Si (сплошная кривая) и после структурной оптимизации (штриховая линия), точечная кривая соответствует разнице значений $\max E$ и $\min E$ в точке со смещением ($\Delta x, \Delta y, \Delta z$) относительно равновесного положения; δ — соответствующая траектория движения молекулы

пути, составляет около 900 см⁻¹. Необходимо отметить, что при усреднении потенциальной энергии системы по вращательным переменным, ПМЭ вырождается в совпадающую с диагональю [111] прямую.

Изменение потенциальной энергии системы в зависимости от ориентации молекулы вдоль ПМЭ проиллюстрировано на рис. 4. Величина радиус-вектора точки на приведенных поверхностях равна $V(x, y, z, \theta, \varphi)$ за вычетом минимального значения энергии для соответствующего фиксированного положения центра масс молекулы H₂ на ПМЭ (см. рис. 3). С классической точки зрения, такая угловая зависимость энергии может быть проинтерпретирована возникновением выделенной оси вращения молекулы водорода, причем, на участке ПМЭ V_1 – V_3 классическая ось вращения ориентирована преимущественно вдоль направления $[11\overline{1}]$ (рис. $4\delta, \epsilon$). Приблизительно на участке V_3-V_5 происходит смена ориентации предполагаемой оси вращения (рис. $4\epsilon-d$), и на участке V_5-V_{sp} ось ориентирована уже вдоль направления [111] (рис. $4d, \epsilon$). Интересным фактом является то, что в точке перехода V_{sp} положению молекулы вдоль направления [111] соответствует максимальное значение энергии системы. Таким образом, при прохождении потенциального барьера молекуле предпочтительно ориентироваться параллельно плоскости (111), что не является очевидным следствием свойств геометрии структуры и становится понятным только при рассмотрении взаимодействия H₂ с Si на микроуровне.

Анализ механизма взаимодействия молекулы с кристаллом был проведен на основе рассчитанных



Рис. 4. Зависимости потенциальной энергии системы (в см⁻¹) от ориентации молекулы водорода. Направление радиус-вектора точки, Ξ , на приведенных поверхностях определяется углами θ и φ , а его величина равна значениям $E - \min E$, соответствующим различным положениям центра масс молекулы H₂ на ПМЭ (см. рис. 3): a -равновесное положение, V_{eq} ; $\delta - V_1$; $e - V_3$; $e - V_4$; $d - V_5$; e - седловая точка, V_{sp}



Рис.5. Распределение разницы зарядовой плотности $\Delta \rho$: a — молекула водорода находится в T-позиции; δ — H_2 расположена в седловой точке V_{sp} с ориентацией связи вдоль направления [111]. Областям светлого и темного цвета соответствуют положительные и отрицательные значения $\Delta \rho$

ab initio значений пространственного распределения разности зарядовой плотности $\Delta \rho(\mathbf{r})$,

$$\Delta \rho(\mathbf{r}) = \rho_{\mathrm{H}_{2}}(\mathbf{r}) + \rho_{\mathrm{Si}}(\mathbf{r}) - \rho_{\mathrm{H}_{2}/\mathrm{Si}}(\mathbf{r}), \qquad (1)$$

где $\rho_{\rm H_2}$ и $\rho_{\rm Si}$ — зарядовые плотности соответственно изолированной молекулы и кристалла, $\rho_{\rm H_2/Si}$ — полная зарядовая плотность системы H₂–Si. Наличие областей с отрицательными/положительными значениями $\Delta \rho(\mathbf{r})$ указывает на увеличение/уменьшение электронной плотности в объеме кристалла при внедрении молекулы. В качестве примера на рис. 5 приведены распределения $\Delta \rho(\mathbf{r})$ для двух положений молекулы водорода: в *T*-позиции и в седловой точке с ориентацией связи вдоль направления [111]. Приведенные на графиках изоповерхности являются границами областей, в которых происходит основное перераспределение электронной плотности.

В случае равновесного положения молекулы Н₂ (рис. 5а), перераспределение заряда в результате взаимодействия с атомами Si локализовано преимущественно в окрестности объекта внедрения. При этом вблизи атомов водорода электронная плотность увеличивается, а вокруг оси молекулы возникает область тороидальной формы с положительными значениями $\Delta \rho$. Такое перераспределение заряда свидетельствует о существенной роли ионного и поляризационного взаимодействий. Распределения $\Delta \rho$ со схожей топологией и локализацией наблюдаются также при смещении молекулы из Т-позиции в пределах 0.3 Å. Для смещений большей величины, при сопутствующем сокращении дистанции между Н₂ и частью ближайших атомов Si, наблюдается менее локализованная перестройка электронной структуры.

При продвижении вдоль ПМЭ максимальная вовлеченность кристаллического кремния в формирование межатомных связей наблюдается в точке перехода V_{sp} с ориентацией молекулы водорода вдоль направления [111] (рис. 56), т.е. для положения, соответствующего максимальному значению энергии системы max E_{sp} . Здесь, наряду с отрицательными областями $\Delta \rho$ вблизи атомов водорода и положительной областью тороидально формы, возникает «гексагональный пояс» отрицательных значений $\Delta \rho$, проходящий через шесть ближайших атомов кремния. Можно допустить, что наличие такой замкнутой области с повышенной плотностью носителей заряда, при определенных обстоятельствах, приведет к возникновению объединенных квазисвязанных электронных состояний с ненулевым моментом количества движения или, с классической точки зрения, к появлению кольцевых микротоков. Однако, принимая во внимание динамику и энергетику происходящих в кристалле процессов, разумно предположить, что вероятность возникновения таких состояний должна оставаться чрезвычайно малой.

Особенности зонной структуры энергетических уровней молекулы водорода в кристалле кремния, выявленные при рассмотрении двумерной модели системы [28], в значительной степени проявляются в спектре H₂, рассчитанном для случая трехмерного потенциала. В соответствии с симметрией системы, низколежащие энергетические уровни вырождены, при этом добавочное двукратное вырождение для фиксированных значений волнового вектора **k** возникает вследствие наличия двух эквивалентных положений равновесия молекулы H₂ в элемен-



Рис. 6. Зонная структура энергетических уровней H_2 в кристалле Si

тарной ячейке кремния. С увеличением энергии вероятность туннельного перехода молекулы между *T*-позициями возрастает и происходит формирование зонной структуры.

Согласно результатам проведенных расчетов, слабое расщепление энергетических уровней H₂, приводящее к возникновению зоны шириной $\Delta \approx$ $\approx 0.1 \ {
m cm}^{-1}$, появляется для энергий примерно 6000 см⁻¹ (здесь и далее все значения энергии приводятся относительно основного состояния $E_0 \approx 1102.2 \, {\rm сm}^{-1}$). Последнее значение примерно на 35 см⁻¹ превышает аналогичную величину, полученную для двумерной модели. Зоны с $\Delta \approx 0.6~{
m cm}^{-1}$ формируются в диапазоне 6603–6606 см⁻¹ (рис. 6*a*). Зоны шириной около 7 см⁻¹ наблюдаются для энергий в окрестности 7600 см⁻¹ и 7970 см⁻¹. На рис. 66 приведена структура энергетических уровней в диапазоне 8030-8080 см⁻¹, где для двух зон имеем $\Delta \approx 12 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta \approx 19 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что законы дисперсии $\varepsilon(\mathbf{k})$ на отрезке $X'-K-\Gamma$, полученные в данной работе и в работе [28], качественно схожи.

Анализ зависимости групповой скорости молекулы от направления волнового вектора показал, что максимальная групповая скорость соответствует направлениям, эквивалентным [100], минимальная — [111]. Данный результат согласуется с фактом возникновения водородсодержащих планарных дефектов (platelets) [1], которые формируются преимущественно в плоскостях {111}. Считается, что главную роль в образовании таких дефектов играет вакансионный механизм, однако даже в рамках модели идеального кристалла данная ориентация остается предпочтительной.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнены ab initio расчеты атомной и электронной структур междоузельного молекулярного водорода в монокристаллическом кремнии. Проведен анализ зависимости потенциальной энергии системы от положения и ориентации дефекта внедрения, рассмотрен механизм взаимодействия молекулы с кристаллом. Выполнен расчет ПМЭ молекулы H₂ между *Т*-позициями в кремнии с учетом вращательных степеней свободы и отклика кристаллической структуры. Согласно полученным результатам, минимальная и максимальная величины энергетического барьера E_{sp} для фиксированной структуры Si составляют соответственно приблизительно 7961 и 8947 см⁻¹. При учете релаксации структуры кристалла данные значения уменьшаются примерно на 1000 см^{-1} , тем самым приближаясь к экспериментальному значению 0.78 эВ. Выявлено, что максимальное значение энергии системы в седловой точке достигается при ориентации молекулы водорода вдоль направления [111].

В рамках предложенной модели проведены расчеты энергетического спектра H_2 в трехмерном потенциале кремниевой матрицы. Получено, что формирование зонной структуры происходит при энергиях, превышающих основное состояние дефекта $E_0 \approx 1102.2 \text{ см}^{-1}$ приблизительно на 6000 см⁻¹ и более. Рассчитанный закон дисперсии согласуется с фактом возникновения водородсодержащих планарных дефектов, формирующихся преимущественно в плоскостях {111}.

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере «СКИФ Cyberia» при поддержке Межрегионального центра коллективного пользования высокопроизводительными вычислительными ресурсами Томского государственного университета.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России (Государственное задание № 2014/223, код: 727).

ЛИТЕРАТУРА

- S. J. Pearton, J. W. Corbett, and M. Stavola, Hydrogen in Crystalline Semiconductors, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- 2. M. Bruel, Electron. Lett. 31, 1201 (1995).
- A. W. R. Leitch, V. Alex, and J. Weber, Phys. Rev. Lett. 81, 421 (1998).
- A. Mainwood and A. M. Stoneham, Physica B 116, 101 (1983).
- J. W. Corbett, S. N. Sahu, T. S. Shi, and L. C. Snyder, Phys. Lett. A 93, 303 (1983).
- 6. S. K. Estreicher, Mater. Sci. Eng. R 14, 319 (1995).
- Y. Okamoto, M. Saito, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B 56, 10016 (1997).
- K. G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima et al., Appl. Surf. Sci. 130, 243 (1998).
- B. Hourahine, R. Jones, S. Oberg et al., Phys. Rev. B 57, 12666 (1998).
- 10. C. G. Van de Walle and J. P. Goss, Mater. Sci. Eng. B 58, 17 (1999).
- Yong-Sung Kim, Young-Gu Jin, Ji-Wook Jeong, and K. J. Chang, Physica B 273, 231 (1999).
- 12. S. K. Estreicher, J. L. McAfee, P. A. Fedders et al., Physica B 308, 202 (2001).
- W. B. Fowler, P. Walters, and M. Stavola, Phys. Rev. B 66, 075216 (2002).

- 14. E. V. Lavrov and J. Weber, Phys. Rev. Lett. 89, 215501 (2002).
- M. Hiller, E. V. Lavrov, and J. Weber, Phys. Rev. B 74, 235214 (2006).
- M. Hiller, E. V. Lavrov, and J. Weber, Phys. Rev. Lett. 98, 055504 (2007).
- 17. J. Weber, M. Hiller, and E. V. Lavrov, Physica B 401, 91 (2007).
- 18. C. Peng, M. Stavola, W. B. Fowler, and M. Lockwood, Phys. Rev. B 80, 125207 (2009).
- **19**. В. В. Мельников, С. Н. Юрченко, Изв. вузов, физика **56**(12), 41 (2013).
- 20. V. P. Markevich and M. Suezawa, J. Appl. Phys. 83, 2988 (1998).
- 21. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., Phys. Rev. B 48, 4978 (1993).
- 22. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- 23. J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986).
- 24. R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri et al., Z. Kristallogr. 220, 571 (2005); R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti et al., CRYSTAL09 User's Manual (University of Torino, Torino, 2009).
- F. J. Torres, B. Civalleri, C. Pisani, and P. Ugliengo, J. Phys. Chem. B 110, 10467 (2006).
- 26. T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970).
- 27. А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др., Физические величины, справочник под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).
- **28**. В. В. Мельников, Изв. вузов, физика **57**(9), 129 (2014).