Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 3, с. 159 – 163 © 2012 г. 10 февраля

Теоретическое исследование диффузии лития в кристаллическом и аморфном кремнии

А. С. Федоров[1)], *З. И. Попов, А. А. Кузубов*[×], *С. Г. Овчинников*

Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

[×]*Сибирский федеральный университет, 660028 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 6 октября 2011 г.

После переработки 8 декабря 2011 г.

Методом *ab initio* DFT-расчетов проведено исследование влияния деформации решетки на величины потенциальных барьеров для движения атома лития в кристаллическом кремнии. С использованием этих данных предложен новый универсальный метод расчета коэффициента диффузии примеси в аморфных твердых средах, происходящей по активационному механизму. Метод основан на вычислении статистического распределения величин потенциальных барьеров для движения атома примеси между минимумами в зависимости от положения соседних атомов. При этом вначале проводится моделирование аморфной структуры, генерируемой методом отжига из кристаллической структуры с вакансиями. Далее с помощью линейной регрессии с параметрами, определяемыми для барьеров в кристаллическом кремнии, подвергаемом различной деформации, вычисляется статистическое распределение потенциальных барьеров в аморфной структуре для различных локальных окружений атома примеси. Из полученного распределения с применением формулы Аррениуса вычисляется коэффициент диффузии примеси. Представленный метод протестирован на примере кристаллического и аморфного кремния с примесью атомов лития. Метод показал существенное ускорение диффузии лития в аморфном кремнии по сравнению с кристаллическим, что подтверждается экспериментами.

Современные представления о механизмах диффузии в кристаллах и жидкостях сформировались еще в 60-х годах прошлого века, в основном в результате применения компьютерного моделирования методами молекулярной динамики (MD) и Монте-Карло (MC). Тем не менее проблема понимания механизмов диффузии в аморфных средах оказалась значительно более сложной по сравнению с кристаллами и во многом еще не решенной. Особенно это касается диффузии частиц в системах, образующих малоподвижный каркас и связанных либо прочными ковалентными связями (как в аморфном кремнии), либо сильным кулоновским взаимодействием (как в кремнеземе). Методы теоретического анализа диффузионных процессов в таких системах разработаны еще недостаточно, см. [1]. В отличие от случая диффузии в кристаллических средах с низкими потенциальными барьерами ($V_{\mathrm{barrier}} \approx (1{-}10)kT$) для прыжков частиц, когда можно применять MD-метод, в структурах с высокими потенциальными барьерами частота перескоков атомов через барьеры становится чрезвычайно малой (*rare events problem*). Поэтому такие системы, особенно в аморфном состоянии, не поддаются прямому исследованию методом MD. Для ускорения моделирования процессов активационных перескоков для таких случаев в последние годы был разработан активационно-релаксационный метод (*activation-relaxation technique*, ART), который позволяет моделировать структуру и активационные процессы в аморфных веществах, см. [2, 3]. Данный метод основан на вычислении переходных состояний (седловых точек) системы (*activation*) при произвольно выбранных векторах движения атомов с помощью вычисления сил, действующих на атомы, а также и движения в направлении ближайшей седловой точки. Из переходных состояний атомы произвольно релаксировали (*relaxation*) в ближайшие минимумы энергии, определяя аморфное состояние. Дальнейшим развитием данного подхода явилось объединение кинетического алгоритма Монте-Карло и ART-метода (*the kinetic activation-relaxation technique*, k-ART), ускоряющего схождение данного алгоритма, см. [4]. При развитии метода ускоренной динамики необходимо упомянуть также недавно разработанные методики смещающего потенциала (*bias potential*) [5], метод гипердинамики [6] и метод температурно-ускоренной динамики (*temperature-accelerated dynamics*) [7]. Для моделирования аморфной структуры также применяется алгоритм Вутена, Винера и Вэйри [8], основанный на случайном смещении (*rearrangements*) ближайших атомов, ведущий к изменению числа и направлений химических связей между ближайшим окруже-

[1)]e-mail: alex99@iph.krasn.ru

нием атомов и последующей релаксации полученной структуры путем численного отжига. Результат моделирования кремния и германия этим методом показал хорошее совпадение с экспериментом для радиальной функции распределения атомов (RDF) [8]. К сожалению, все перечисленные методики применялись исключительно к системам, описываемым либо упрощенным методом внедренного атома (*embedded atom model*), либо эмпирически подобранными потенциалами, в качестве которых часто использовался многочастичный потенциал Стиллинджера–Вебера (*Stillinger–Weber potential*, SW), см. [9]. Это объясняется сложностью интегрирования данных методик в стандартные MD-алгоритмы современных вычислительных пакетов и особенно сложностью определения потенциального профиля для движения множества частиц. Кроме того, эмпирические межатомные потенциалы были подобраны только для очень ограниченного числа соединений, в основном одноатомных (углерод, кремний и т.д.). Таким образом, пока не существует метода расчета диффузии в аморфных веществах с большими барьерами, кроме как на основе использования эмпирических потенциалов.

В данной работе на примере расчета диффузии лития в аморфном кремнии предлагается новый метод для нахождения коэффициента диффузии в аморфных и кристаллических средах. В отличие от стандартного MD-подхода данный метод применим в случае больших величин потенциальных барьеров для движения диффундируемых частиц в аморфных и кристаллических веществах. Это делает его весьма актуальным и востребованным технологией. Предложенный метод основан прежде всего на нахождении распределения потенциальных барьеров для прыжков атомов примеси между потенциальными минимумами в периодической или аморфной среде. Поскольку в аморфной среде данное распределение имеет континуальный характер, очевидно, что необходима методика, позволяющая определять такие потенциальные барьеры исходя только из геометрии локального окружения атома примеси. При разработке такой методики для кристаллического кремния (c-Si) с примесными атомами лития нами на основе DFT-расчетов были вычислены энергии переходных состояний, т.е. потенциальные барьеры для прыжков атома лития между потенциальными минимумами в деформированной кристаллической решетке. При этом использовался тот экспериментальный факт, что атомы лития в кремнии всегда находятся внутри тетраэдров из атомов кремния и при диффузии могут совершить скачок в любом из возможных четырех направлений в центр одного из соседних тетраэдров [10]. Также при построении методики предполагалось, что ввиду малого размера иона лития его присутствие в центре любого кремниевого тетраэдра не искажает существенно геометрии данного тетраэдра. Таким образом, геометрия каждого тетраэдра и в аморфной структуре должна однозначно определять высоты потенциальных барьеров для прыжков атома лития из него в соседние тетраэдры. Для расчета потенциальных барьеров для прыжков лития вначале были рассчитаны барьеры внутри c-Si, подвергаемого различным видам деформации (осевой, объемной и сдвиговой). Одноосную деформацию создавали путем увеличения размеров элементарной ячейки в направлении каждой из осей координат, а объемную – путем изотропного увеличения ячейки во всех направлениях на одинаковую величину вплоть до изменения объема ячейки на 9% с шагом 3%. Сдвиговую деформацию создавали путем изменения угла β между различными осями (xy, yz, zx) с шагом 3° вплоть до максимального значения 9°.

Расчеты барьеров были проведены в рамках формализма функционала плотности (DFT) с градиентными поправками PBE [11] с использованием пакета VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [12, 13]. Данный пакет для проведения ab-initio расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Этот подход корректно описывает периодические системы. Для эффективного уменьшения количества базисных функций (т.е. энергии обрезания E_{cutoff}) и существенного увеличения скорости расчетов для всех атомов использовался псевдопотенциал Вандербильта (*Vanderbilt ultrasoft pseudopotential*) [14]. Для описания волновых функций во всех расчетах было использовано 27 k-точек в неприводимой части первой зоны Бриллюэна (1BZ), которые выбирались по схеме Монхорста–Пака [15]. При проведении оптимизации геометрии координаты всех атомов в суперячейке варьировались до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее 0.05 эВ/Å.

Высоты потенциальных барьеров $V_{\mathrm{barrier}}(\mathbf{R}_i^{\mathrm{fix}})$ для каждой геометрии локального окружения примеси $\mathbf{R}_i^{\mathrm{fix}}$ рассчитывались методом эластичной упругой ленты (Nudge elastic band, NEB) [16], позволяющим определять потенциальный рельеф для перехода атома из некоторого потенциального минимума в соседний (путь реакции). Вычисленная величина высоты барьера перехода атома лития в неискаженном c-Si составила $V_{\mathrm{barrier}} = 0.60$ эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [17] и теоретическими расчетами (0.58 эВ), недавно выполненными в работе [18]. Величины же энергетических барьеров для перехода атома лития между соседними тетраэдрическими пустотами в различно деформированных структурах в зависимости от деформации находились в интервале 0.3–0.6 эВ.

Полученные величины $V_{\rm barrier}(\mathbf{R}_i^{\rm fix})$ для различных деформированных структур были использованы для построения линейной регрессии, позволяющей определять барьер для любой геометрии локального окружения примеси (тетраэдра):

$$V_{\rm barrier}(\mathbf{R}_i^{\rm fix}) = a1 * R_1 + a2 * R_2 + a3 * R_3 + a4. \quad (1)$$

В качестве переменных регрессии были выбраны радиус R_1 окружности, описанной через вершины грани тетраэдра, через которую атом лития переходит в соседний тетраэдр, и радиус R_2 окружности, описанной через вершины грани тетраэдра, в который попадает атом лития после перехода. Третья переменная, R_3, определялась как расстояние между центрами этих окружностей. После вычисления параметров линейной регрессии для всех рассчитанных 22 деформированных кристаллических структур значения $a1$, $a2$, $a3$, $a4$ оказались равными $\{-4.62, 3.13, -0.26, 4.00\,\text{эВ}\cdot\text{Å}\}$ соответственно.

Далее было проведено моделирование структуры аморфного кремния (a-Si). Как известно, a-Si характеризуется несколько меньшей (на 10–15%) плотностью по сравнению с c-Si ввиду множества дефектов структуры. Для моделирования такой аморфной структуры был использован метод демпфированной молекулярной динамики. В этом методе в уравнения движения для атомов вводятся силы трения (демпфирование), пропорциональные скорости иона. Из-за наличия демпфирования скорости ионов постепенно понижаются и ионы застывают вблизи положений локальных минимумов энергии. Для моделирования аморфного кремния была выбрана суперячейка c-Si, состоящая из 8 элементарных кубических ячеек. Из нее в произвольном порядке убиралась часть атомов, и запускался расчет демпфированной молекулярной динамики (DMD) с начальной температурой $T = 2000$ К. После снижения кинетической энергии всех ионов до температуры $T \sim 0$ К проводилась оптимизация объема ячейки классическим методом Ньютона для компенсации образовавшегося отрицательного внешнего давления. Шаги DMD и оптимизации объема повторялись до тех пор, пока внешнее давление и силы, действующие на все атомы, не становились меньше заданных пределов. Это потребовало проведения двух итераций. После моделирования такой псевдоаморфной структуры кремния была рассчитана радиальная функция распределения атомов (RDF) данной структуры, которая неплохо совпала с экспериментально определенной функцией RDF из [19]. Другим фактом релевантности полученной структуры является вычисленное значение среднеквадратичного отклонения угла между ближайшими ковалентными связями каждого атома кремния. Данное значение (11.18°) очень хорошо совпало с экспериментальным ($\cong 11°$) и теоретически рассчитанными значениями (10.9° и 11.4°) из [8]. Хорошее согласие с экспериментом при определении как среднего количества ближайших соседей данного атома, так и углового распределения ковалентных Si–Si-связей между собой говорит об адекватности предложенного подхода моделирования аморфной структуры. При моделировании псевдоаморфной структуры a-Si, содержащей атомы лития, для определения ближайшего окружения атома лития было выбрано положение вершин тетраэдра из ближайших к нему атомов кремния. При этом для кристаллического кремния все такие тетраэдры должны совпадать, а для аморфного кремния они могут различаться из-за локального искажения геометрического окружения каждого атома. Тем не менее определение тетраэдров из атомов кремния, окружающих атом лития, всегда возможно, хотя это могут быть и достаточно искаженные тетраэдры. Следует отметить, что данное определение тетраэдров для последующего нахождения диффузии отличается от подхода, предложенного в [20], где авторы при моделировании лития в аморфном кремнии использовали определение n-атомных циклов из атомов кремния. Применение понятия искаженных тетраэдров, содержащих внутри атом лития, позволило нам использовать процедуру интерполяции в виде линейной регрессии, включающей параметры тетраэдров, для нахождения распределения высот потенциальных барьеров $V_{\rm barrier}(R_i, R_j)$ при перемещении атома лития между ближайшими тетраэдрами с координатами центров R_i и R_j. Для вычисления коэффициента диффузии была предложена эффективная методика, основанная на вычислении временной эволюции распределения атомов примеси $P(\mathbf{R}_i, t_n)$ в дискретном времени t_n и пространстве $\mathbf{R}_i$, которое первоначально выбиралось в виде гауссового распределения:

$$P(\mathbf{R}_i, t_n = 0) \sim \exp(-|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_0|^2 / 2\sigma^2(t_n)). \quad (2)$$

Данная эволюция описывается дискретным (заменяющим непрерывное уравнение диффузии) производящим уравнением (*master equation*) марковского процесса для степени заполнения узла i в момент времени t_k:

$$\frac{dP(\mathbf{R}_i, t_n)}{dt} = \\ = \sum_{\mathbf{R}_j} W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) P(\mathbf{R}_j, t_n)[1 - P(\mathbf{R}_i, t_n)] - \\ - W(\mathbf{R}_j, \mathbf{R}_i) P(\mathbf{R}_i, t_n)[1 - P(\mathbf{R}_j, t_n)]. \quad (3)$$

Здесь $W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ – частота перескока атома примеси из минимума $\mathbf{R}_j$ в минимум $\mathbf{R}_i$. Данные величины для прыжка атома в любом направлении $\mathbf{R}_i \to \mathbf{R}_j$ через барьер $V_{\text{barrier}}(R_i, R_j)$ при температуре T рассчитывались с помощью уравнения аррениусовского типа:

$$W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) = W_0 \exp\left[-V_{\text{barrier}}(R_i, R_j)/kT\right]. \quad (4)$$

Предэкспоненциальный множитель (эффективная частота колебаний) W_0 вычислялся с помощью известной формулы Веньярда [21], также учитывающего энергию нулевых колебаний E_0:

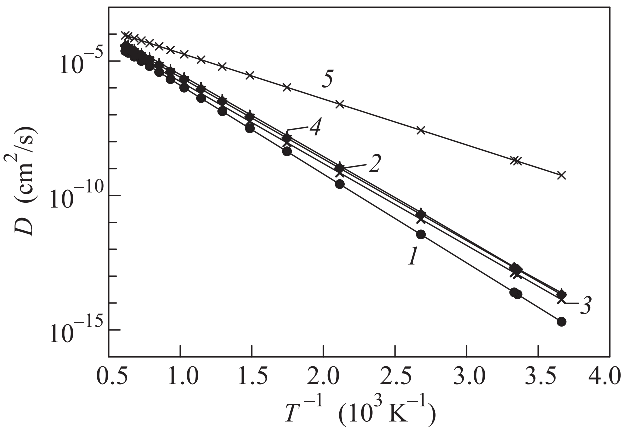
$$W_0 = \frac{kT}{\hbar} \frac{\prod_{i=1}^{3N-3}\left[1 - \exp(-h\nu_i/kT)\right]}{\prod_{i=1}^{3N-4}\left[1 - \exp(-h\nu_i'/kT)\right]}, \quad (5)$$

где ν_i' – частоты колебаний N атомов системы при нахождении перемещаемого атома в седловой точке, а ν_i – в точке минимума. При вычислении частот колебаний ввиду большого размера системы учитывались степени свободы только перемещаемого атома и его ближайшего окружения в начале и в конце перехода, т.е. $(N = 9)$. Данная методика расчета частот перескоков была подробно изложена и апробирована нами ранее в [22–24]. При вычислении временной эволюции производящее уравнение (3) решалось для всех узлов $\mathbf{R}_i$ с шагом по времени τ, выбираемым для устойчивости так, чтобы произведение $\max[W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)]\tau \sim 0.01$. С течением времени дисперсия $\sigma^2(t_n)$ пространственного распределения вероятности $P(\mathbf{R}_i, t_n)$ расширялась из-за прыжков лития в пустые тетраэдры, представляя собой постепенно размывающуюся гауссову функцию. После выполнения N временных шагов $(N \sim 50)$ коэффициент диффузии D вычислялся как

$$D = \frac{\sum_{\mathbf{R}_j} P(\mathbf{R}_j, t_N)\mathbf{R}_j^2}{\tau N}. \quad (6)$$

Рассчитанный таким методом эволюции распределения коэффициент диффузии лития в c-Si оказался равен $D(T) = 2.7 \cdot 10^{-3} \exp(-0.603[\text{eV}]/kT)$. Измеренный же экспериментально [25] коэффициент диффузии $D = 2.5 \cdot 10^{-3} \exp(-0.655[\text{eV}]/kT)$.

Результаты вычисления коэффициента диффузии $D(T)$ при различных температурах приведены на рисунке. На нем показана зависимость $D(T)$, вычисленная методом MD, в котором $D(T)$ асимптотически вычисляется из среднеквадратичного отклонения $\langle \Delta R^2(t) \rangle$ атома лития с увеличением времени t:



Зависимость коэффициента диффузии лития от температуры в кристаллическом (*1–4*) и аморфном (*5*) кремнии: *1* – экспериментальная зависимость [25]; *2* – расчет с помощью метода эволюции распределения; *3* – с помощью MD-метода; *4* – прямое вычисление с помощью уравнения аррениусовского типа; *5* – расчет для a-Si методом эволюции распределения

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{\langle \Delta R^2(t) \rangle}{2Zt}, \quad (7)$$

где Z – размерность пространства. Данный коэффициент диффузии равнялся $D = 1.9 \cdot 10^{-3} \exp(-0.605[\text{eV}]/kT)$. Там же отображена зависимость $D(T)$, полученная при помощи стандартного уравнения аррениусовского типа для диффузии: $D = W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j) l^2/2Z$, где l^2 – квадрат длины прыжка атома лития между соседними минимумами, а $W(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j)$ – частота перескоков. Данный коэффициент диффузии равнялся $D = 3.1 \cdot 10^{-3} \exp(-0.605[\text{eV}]/kT)$.

Анализируя полученные величины, можно сделать вывод о том, что все три метода дают аналогичные результаты для коэффициента диффузии $D(T)$ лития в кристаллическом кремнии. Рассчитанный методом эволюции распределения коэффициент $D(T)$ в аморфном кремнии $D = 1.0 \times 10^{-3} \exp(-0.339[\text{eV}]/kT)$, на 1–3 порядка превосходит $D(T)$ в кристаллическом кремнии. Данный факт, косвенно подтвержденный экспериментально [26], очевидно, объясняется тем, что в аморфном кремнии присутствует множество различных потенциальных барьеров для прыжков атомов лития и они атомы легко диффундируют через барьеры минимальной высоты.

Работа была поддержана Федеральной целевой программой "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы". Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН, Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН, а также компьютерному центру Сибирского федерального университета за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых и были произведены все расчеты.

1. Д. К. Белащенко, Успехи физических наук **169**(4), 361 (1999).
2. N. Mousseau and G. T. Barkema, Phys. Rev. E **57**, 2419 (1998).
3. G. T. Barkema and N. Mousseau, Phys. Rev. Lett. **81**, 1865 (1998).
4. F. El-Mellouhi, N. Mousseau, L. J. Lewis, Phys. Rev. B **78**, 153202 (2008).
5. D. Hamelberg, J. Mongan, and J. A. McCammon, J. Chem. Phys. **120**(24), 11919 (2004).
6. A. F. Voter, J. Chem. Phys. **106**, 4665 (1997); Phys. Rev. Lett. **78**, 3908 (1997).
7. M.R. Sorensen and A.F. Voter, J. Chem. Phys. **112**(21), 9599 (2000).
8. F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire, Phys. Rev. Lett. **54**, 1392 (1985).
9. F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985).
10. Q. Zhang, W. Zhang, W. Wan et al., Nano Lett. **10**, 3243 (2010).
11. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996); ibid **78**, 1396 (ERRATA) (1997).
12. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
13. G. Kresse and J. Furthmöller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
14. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
15. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
16. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, J. Chem. Phys. **113**, 9901 (2000).
17. L. T. Canham, *Properties of Silicon*, in *Electronic Materials Information Service (EMIS) Datareviews Series* №4 (ed. by K. V. Ravi, N. Hecking, W. Fengwei et al.), London: INSPEC, 1988, p. 455.
18. W. Wan, Q. Zhang, Y. Cui, and E. Wang, J. Phys.: Condens. Matter. **22** 415501 (2010).
19. S. Kugler, L. Pusztai, L. Rosta et al., Phys. Rev. B **48**, 7685 (1993).
20. S. Huang and T. Zhu, Journal of Power Sources **196**, 3664 (2011).
21. G. V. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids **3**, 121 (1957).
22. A. S. Fedorov, P. B. Sorokin, and A. A. Kuzubov, Phys. Stat. Sol. (b) **245**, 1546 (2008).
23. А. А. Кузубов, М. Н. Попов, А. С. Федоров, Т. А. Кожевникова, Журнал физической химии **82**, 2438 (2008).
24. А. С. Федоров, М. В. Сержантова, А. А. Кузубов, ЖЭТФ **134**, 18 (2008).
25. E. M. Pell, Phys. Rev. **119**, 1014 (1960); E. M. Pell, Phys. Rev. **119**, 1222 (1960).
26. Т. Л. Кулова, Ю. В. Плесков, А. М. Скундин и др., Электрохимия **42**, 791 (2006).