

Дальнодіюча взаємодія між домішковими атомами бору і поверхневими обірваними зв'язками в поруватому кремнії: квантовохімічне моделювання

Ф.О. Птащенко*

Національний університет «Одеська морська академія», вул. Дідріхсона, 8, 65029 Одеса, Україна

(Одержано 05.10.2017, у відредагованій формі – 15.11.2017, опубліковано online 24.02.2018)

В роботі на основі квантовохімічних розрахунків показано, що пасивація домішкових атомів бору в поруватому кремнії (PS) та кремнієвих нанодротах (SiNWs) поверхневими обірваними зв'язками або р_b-центрами з певною імовірністю відбувається на відносно великих відстанях – до 25 Å, тобто через десятки атомних шарів. Це дозволяє пояснити розміри наночастинок PS, отриманого після електрохімічного травлення. Іонізовані атом В і р_b-центр взаємодіють дальнюдіючими силами, які мають складнішу, ніж кулонівська природу.

Ключові слова: Квантово-хімічні розрахунки, Поруватий кремній, Кремнієві нанодроти, р_b-центри.

DOI: [10.21272/jnep.10\(1\).01022](https://doi.org/10.21272/jnep.10(1).01022)

PACS numbers: 68.43.Bc, 82.65._r

1. ВСТУП

Проблема катастрофічного зменшення провідності PS у порівнянні з вихідною підкладкою має довгу історію. Вперше це питання було широко досліджено в роботі [1] «Бор в мезопоруватому кремнії – Куди поділися всі носії заряду?», 1999 р. Автори робіт [2-8] розглядали це питання в контексті дослідження можливостей створення PS-сенсорів аміаку та оксиду азоту. У наших попередніх розрахункових роботах [9, 10] також було розглянуте питання пасивації атомів В та реактивації їх молекулами NO₂ та NH₃.

В [1] на основі аналізу детектування пружної віддачі іонів (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA) та вторинної іонної мас-спектроскопії (secondary ion mass spectrometry, SIMS) було показано, що після електрохімічного травлення кремнію практично всі домішкові атоми бору залишаються всередині кремнієвого «скелета». При цьому провідність mPS зменшувалася у порівнянні з провідністю підкладки у мільярди разів. Робився висновок, що процес травлення вибірково розвивається навколо домішок, видаляючи атоми Si атомами легуючої домішки і навколо них. Отже, концентрація домішкових атомів в PS зростає у порівнянні з концентрацією у вихідній підкладці пропорційно до ступеня поруватості. Автори робили висновок про топологічні особливості і розміри наночастинок у пористому шарі. При легуванні пластини бором концентрацією $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ середня відстань між домішковими атомами становила $\sim 5 \text{ нм}$, що практично збігалось з мінімальними розмірами наночастинок у mPS. Автори [1] розглядали декілька можливих механізмів пасивації домішок бору. Утворення поверхневих комплексів В–Н як під час електролітичної обробки в HF, так і після сушіння вважалося малоймовірним, оскільки коливання В–Н зазвичай не спостерігалися в пористому шарі при ІЧ дослідженнях. Як основну інтуїтивну гіпотезу, автори розглядали пасивацію В-акцепторів, коли вони знаходилися на відстані менше Борівського радіуса домішки від поверхні (в Si ця відстань становить 1-3 атомних шарів). На самій поверхні

атом В пасивується, оскільки має потрібну координацію. У підповерхневу положенні, на думку авторів, додатковий заряд забезпечувався від Si-орбіталей таким же чином, як і при іонізації В-акцепторів обірваними зв'язками в збідненому шарі. Але пояснення пасивації бору близькістю від поверхні суперечило результатам багатьох подальших експериментальних і теоретичних робіт. Як показали (MAS)-NMR дослідження [3], на самій поверхні PS атомів бору немає, всі атоми В після електрохімічного травлення залишаються чотирьохкоординатними. Проведені нами у [9,10] квантовохімічні розрахунки показали, що навіть у відносно невеликому модельному кластері Si₁₆₇H₅₆B, домішковий атом бору не втрачає акцепторних властивостей, найнижча незаповнена орбіталь LUMO займає енергетичне положення – 5.08 eV, тобто приблизно на 0.03 eV вище стелі валентної зони. Альтернативне пояснення пасивації підповерхневих атомів бора поверхневими обірваними зв'язками автори [1] відкидали, оскільки на їхню думку, на поверхні PS недостатня кількість р_b-центрів. Але в подальших дослідженнях ця теорія стала домінуючою.

Той факт, що атоми В пасивуються саме поверхневими обірваними зв'язками а не просто поверхнею, опосередковано було доведено у [7, 8]. Дослідження спектрів ЕПР показали, що при збільшенні рівня легування бором підкладки зменшується концентрація парамагнітних р_b-центрів у PS. В літературі розглядалися лише випадки, коли домішкові атоми бору знаходяться безпосередньо в підповерхневу шарі поруч (на відстані $\sim 4 \text{ Å}$) від поверхневих обірваних зв'язків [2, 3, 5, 6]. Як було показано в згаданих роботах, в цьому випадку спостерігається пасивація акцепторної домішки. Аналогічні розрахунки, наведені в [9, 10], показують, що акцепторний рівень LUMO кластера Si₁₆₇H₅₆B, пов'язаний з атомом бору (– 5.08 eV) в присутності близького обірваного зв'язку піднімається до величини – 3.84 eV, тобто перестає бути акцепторним.

Але питання взаємодії домішкових атомів бору з

* fed.ptas@gmail.com

віддаленими p -центрами в літературі не розглядалося. В роботі [11] було розглянуто подібне питання про віддалену пасивацію атомами водню домішкових атомів бору і фосфору. Автори використали DFT аналіз методом плоских хвиль для обчислення загального приросту енергії в системах кристалічного кремнію в залежності від відстані між атомом Н та домішковими атомами В або Р. Для дослідження впливу наближення атома Н до сусіднього атома В або Р було використано суперкомірку Si_{127}BH , яка складалася з комбінації $4 \times 2 \times 2$ елементарних комірок кремнію. Це дозволяло досліджувати системи з відстанню між атомами В і Н до $\sim 12 \text{ \AA}$. Захоплення електрона домішковим атомом В від атома Н виявило максимальний приріст енергії близько 0,97 еВ. Таке захоплення (іонізація) було енергетично вигідним навіть якщо атоми були повністю відокремлені один від одного і не вступали в безпосередню взаємодію. Це означало, що атоми водню можуть електрично компенсувати віддалені домішкові атоми. Крім того, графіки залежності енергетичного приросту при іонізації від оберненої відстані між атомами В і Н були практично прямолінійними. Це вказувало на те, що атоми Н та В взаємодіяли дальнодіючими силами, пропорційними $1/r$ (найімовірніше, кулонівськими). Як буде показано нижче, наші розрахунки дали дещо інший результат.

Нашою задачею також було визначення області локалізації атомів В і p -центрів, в якій у тій чи іншій мірі ще відбувається пасивація акцепторної домішки. Це би дало змогу оцінити, наприклад, яка доля домішкових атомів пасивується у PS з різним ступенем поруваності і рівнем легування, або на яку глибину від поверхні пасивуються атоми домішки у кристалічному кремнії.

2. ОБ'ЄКТИ ТА ДЕТАЛІ РОЗРАХУНКІВ

Для того, щоб дослідити взаємодію між поверхневими обірваними зв'язками і атомами бору на великих відстанях, був побудований великий модельний кластер $\text{Si}_{140}\text{H}_{136}\text{B}$, який являв собою фрагмент кремнієвого нанодрога з гідрованою поверхнею діаметром $\sim 12 \text{ \AA}$ та довжиною $\sim 29 \text{ \AA}$, рис. 1. Домішковий атом бору міг знаходитись всередині кластера на різній відстані від p -центра (на рисунку малиновими пунктирними кружками показані місця знаходження атомів В для чотирьох випадків). Поверхневий обірваний зв'язок або p -центр (поверхневий атом кремнію, не пасивований воднем) знаходився на одній з основ циліндричного нанодрога, рис. 1 с. Великі розміри модельного кластера забезпечували можливість досліджувати взаємодію атомів В і p -центрів на відстанях до $\sim 23 \text{ \AA}$. Відстань d від В до p -центра дорівнювала 6,3, 11,5, 17,3 та 22,6 \AA .

Розрахунки проводилися в програмному середовищі Firefly (версія 8.0.1) [12] методом функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом V3LYP. Для атомів бору та поверхневого атома кремнію з обірваним зв'язком був вибраний базис 6-311++ $g(d,p)$ з дифузними функціями, врахування яких важливе при моделюванні дальнодіючої взаємодії. Для економії машинного часу інші атоми були змодельовані в базисі 6-31 $g(d,p)$. При виконанні

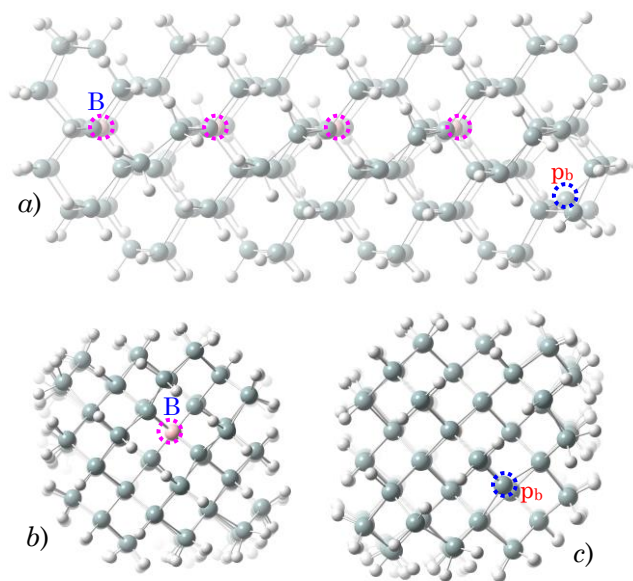


Рис. 1 – Модельний кластер $\text{Si}_{140}\text{H}_{136}\text{B}$. *a* – вигляд збоку, *b*, *c* – вигляд з торців. Малиновими кружками показані місця, де могли розміщуватися домішкові атоми бору. Синій кружок з позначкою p показує місце знаходження поверхневого обірваного зв'язку (p -центра)

циклічного процесу в методі самоузгодженого поля ітераційна процедура припинялася, коли різниця енергій між двома послідовними циклами складала менше, ніж 10^{-8} Хартрі. Критерії збіжності були вибрані жорсткішими, ніж стандартні, і становили 0.000015 і 0.000003 Хартрі/Бор для середньоквадратичної та максимальної сили, відповідно, і 0.0001 і 0.0018 Бор для середньоквадратичного та максимального зміщень ядер, відповідно. Це давало змогу точніше знаходити мінімум потенціальної енергії: різниця між значеннями енергії на двох останніх кроках оптимізації становила менше, ніж 10^{-6} Хартрі. Вибраний нами базисний набір та розрахунковий метод показали добру відтворюваність геометричних параметрів. Наприклад, середнє значення міжатомних відстаней в розрахунковому кластері кремнію склало 0,237 нм і практично збіглося з відомим експериментальним значенням 0,235 нм.

Нами також проводилися розрахунки електронної структури модельних нанодротів. Хоча кластерне наближення призводить до появи квантових ефектів, які проявляються у вигляді значного збільшення розрахованої ширини забороненої зони, нам вдалося обійти ці ускладнення. Основними величинами, які нас цікавили у цих дослідженнях, було енергетичне положення найвищого заповненого (HOMO) і найнижчого незаповненого рівня (LUMO). Рівень LUMO, який характеризує акцепторні властивості атома бору, у модельному кластері без p -центрів практично збігся зі стелею валентної зони об'ємного кремнію, тобто зайняв своє реальне енергетичне положення. Це свідчило про адекватність вибраного кластерного метода.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

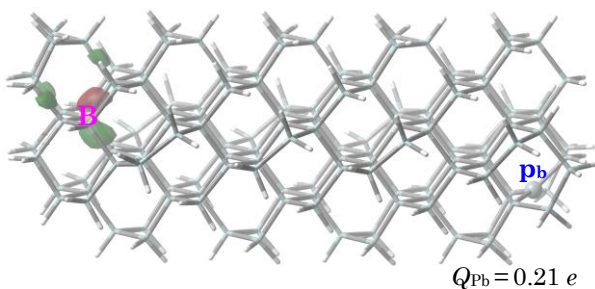
Для встановлення ступеня пасивації акцепторних властивостей атома бору в різних положеннях, для кожного положення атома В була розрахована енергія незаповненого рівня LUMO, E_{LUMO} , а також енергія кластера в синглетному і триплетному станах, E_{SINGL} і E_{TRIPL} . На рис. 2 показано вигляд молекулярних орбіталей НОМО і LUMO кластера з максимальною відстанню між р_б-центром та домішковим атомом бору (22.6 Å) в синглетному і триплетному станах. В синглетному стані (з нульовим сумарним спіном електронів), рис. 2 а, електронна густина від неспареного електрона атома кремнію з обірваним зв'язком перетягується до атому бору. Орбіталь НОМО заповнена двома електронами і локалізована поблизу атома В, який має негативний заряд $-0.23 e$. Отже, в синглетному стані атом бору знаходиться в пасивованому стані. Найнижча незаповнена орбіталь LUMO, яка могла б приймати електрони (генерувати вільні дірки) локалізована поблизу р_б-центра, який заряджений позитивно, $Q_{Pb} = 0.21 e$, рис. 2 б. В триплетному стані кластера (з сумарним спіном $s = 1$) зайві електрони атому бору та р_б-центру не змінюють своєї локалізації (залишаються неспареними). Орбіталь НОМО заповнена тільки одним електроном негативно зарядженого р_б-центра ($Q_{Pb} = -0.14 e$), рис. 2 в. Пуста орбіталь LUMO локалізована поблизу атома В, рис. 2 д. Отже, триплетний стан відповідає непасивованій акцепторній домішці.

Розрахунки показали, що для всіх досліджених відстаней d від р_б-центра до домішкового атома бору, синглетний стан більш енергетично вигідний, ніж триплетний $E_{SINGL} < E_{TRIPL}$, тобто на цих відстанях атом бору перетягує електрон від р_б-центра і пасивується. При цьому, різниця між енергіями синг-

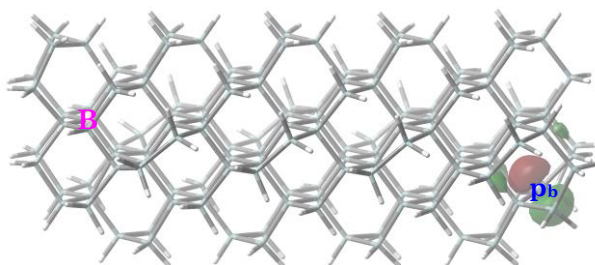
летного і триплетного станів $E_{TRIPL} - E_{SINGL}$ зменшується практично до нуля при зростанні відстані d до $\sim 23 \text{ \AA}$, рис. 3 а, крива 1. Це означає, що на такій відстані синглетний і триплетний стани реалізуються практично з однаковою імовірністю, а ймовірність пасивації атома В дорівнює 50 %. Крива 2 на рис. 3 а показує залежність різниці між енергіями в синглетному стані кластера з атомом В, максимально віддаленим від р_б-центру, $E(22.6 \text{ \AA})$ і кластера з атомом В в іншому положенні, $E(x)$, від d . Залежність $(E(22.6 \text{ \AA}) - E(x))$ від d свідчить, що повна енергія кластера в синглетному стані також зменшується при зменшенні відстані між В та р_б-центром. Отже, енергетично найвигіднішими є стани, коли домішковий атом бору знаходиться максимально близько до обірваного зв'язку атома кремнію. Крива 3 на рис. 3 а показує залежність глибини рівня E_{LUMO} кластера $\text{Si}_{140}\text{H}_{136}\text{B}$ в синглетному стані від d . На близьких відстанях ($\sim 6.3 \text{ \AA}$) між В та р_б-центром енергетичний рівень LUMO піднімається до величини -4.27 eV , тобто повністю втрачає акцепторні властивості. При віддаленні атома В від р_б-центру, LUMO опускається, і на відстані $d \sim 23 \text{ \AA}$ приймає значення -5.01 eV , тобто стає мілким акцептором. Глибина рівня LUMO в цьому положенні практично збігається зі значенням $E_{LUMO} = -5.03 \text{ eV}$ кластера $\text{Si}_{140}\text{H}_{137}\text{B}$ без р_б-центру (без пасивації). Всі криві, наведені на рис. 3 а, свідчать про те, що на відстанях між р_б-центром і атомом В, $d < 25 \text{ \AA}$, атом бору з певною імовірністю є пасивованим, причому пасивація повністю припиняється на відстанях, більших, ніж $\sim 25 \text{ \AA}$.

Слід зазначити, що, на відміну від взаємодії між дифундованим атомом водню і домішкових атомом В, описаним в [11], взаємодія між пасивованим (іонізованим) атомом бору і р_б-центром має більш складний

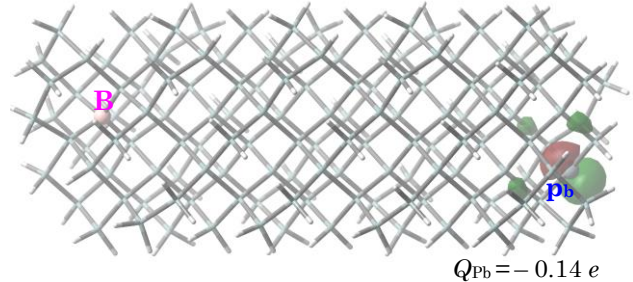
а) singlet НОМО (2 electrons)



б) singlet LUMO (2 electrons)



с) triplet НОМО (1 electron)



д) triplet LUMO (1 electron)

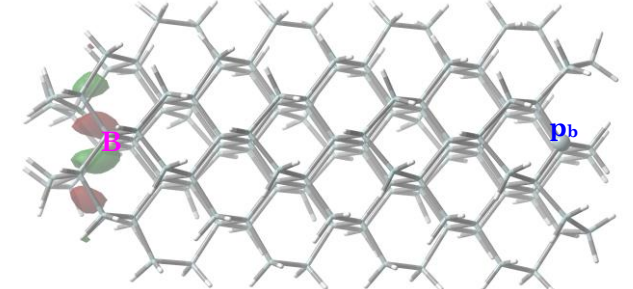


Рис. 2 – Вигляд молекулярних орбіталей НОМО і LUMO кластера $\text{Si}_{140}\text{H}_{136}\text{B}$ з поверхневим обірваним зв'язком і домішковим атомом бору в синглетному і триплетному станах

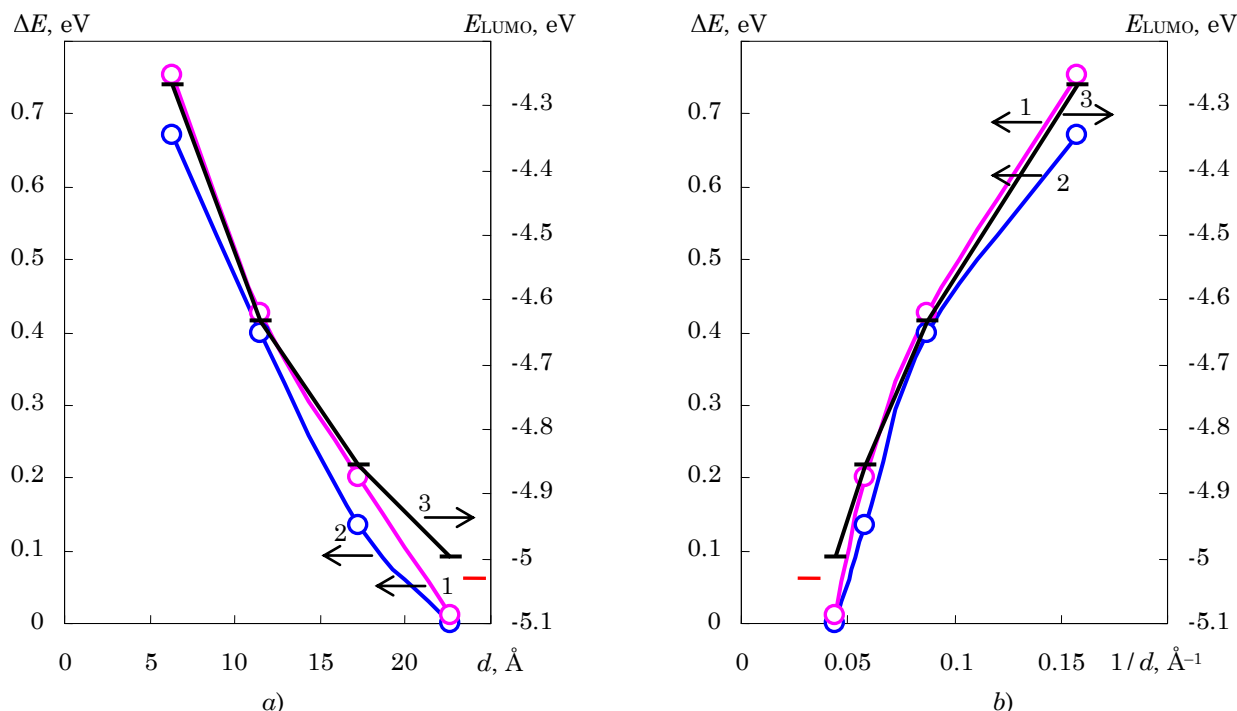


Рис. 3 – *a*) 1 – залежність різниці енергій між триплетним і синглетним станами, $E_{TRIPLET} - E_{SINGLET}$, від відстані d між p_B -центром та домішковим атомом бору; 2 – залежність різниці між енергіями в синглетному стані кластерів з різними положеннями домішкового атома бору, $E(22.6 \text{ \AA}) - E(d)$, від d ; 3 – залежність глибини рівня E_{LUMO} кластера $Si_{140}H_{136}B$ в синглетному стані від d ; червоний маркер показує енергію LUMO кластера $Si_{140}H_{137}B$ з неспасивованим атомом бора (без p_B -центра); *b*) – ті ж величини, що зображені на рис. 3 *a*, але в залежності від величини $1/d$

характер, ніж кулонівська. Про це свідчить той факт, що графіки залежностей величин ΔE та E_{LUMO} від величини $1/d$, зображені на рис. 3 *б* не спрямляються.

Як зазначалось вище, до сих пір, вважалось, що пасивація домішкових атомів бору може відбуватися лише найближчими поверхневими обірваними зв'язками, на відстані до 4 Å, [2, 3, 5, 6]. Але це не могло пояснити структуру і властивості поруватого кремнію. Як було показано, наприклад, в [1], мінімальні розміри наночастинок або нановолокон у PS отриманому при електрохімічному травленні складають близько 5 нм, і не зменшуються при збільшенні тривалості і густини струму травлення. Це цілком узгоджується з отриманим нами достатньо великим значенням радіуса пасивації бору віддаленими поверхневими обірваними зв'язками, $\sim 25 \text{ \AA}$. Оскільки для травлення кремнію необхідний обмін вільними дірками між електролітом і кремнієм [1], навіть атом В, що знаходиться в центрі наночастинок Si діаметром 50 Å може бути пасивованим і не генерувати вільних дірок, що обмежує подальше зменшення розмірів наночастинок при травленні. Драматичний спад провідності у PS також пояснюється тим, що практично всі атоми бору в нановолокнах втрачають свої акцепторні властивості завдяки пасивації навіть віддаленими на відстань до 25 Å поверхневими p_B -центрами.

Наші розрахунки також показують, що у кристалічному кремнію домішкові атоми бору знаходяться в пасивованому стані на глибині до 25 Å від інтерфейсу Si/SiO₂, де локалізовані p_B -центри природно окисленого кремнію.

4. ВИСНОВКИ

В роботі методом функціоналу густини було досліджено взаємодію між поверхневим обірваним зв'язком і домішковим атомом бору, які могли знаходитися на різній відстані d у кремнієвому кластері з гідрогенованою поверхнею $Si_{140}H_{136}B$. Було показано, що синглетний стан кластера відповідає пасивованому атому В, а триплетний – неспасивованому. Про це свідчила локалізація орбіталей LUMO і НОМО на атомі В або p_B -центрі. Синглетний стан на досліджених відстанях d був енергетично вигіднішим, різниця $E_{TRIPLET} - E_{SINGLET}$ зменшувалася від величини 0.75 eV практично до нуля при зростанні відстані d від 6.3 до $\sim 23 \text{ \AA}$. При наближенні атома В до p_B -центру від 23 до 6.3 Å, рівень LUMO кластера піднімався від значення -5.01 до -4.27 eV, тобто втрачав акцепторні властивості. Ці результати означають, що пасивація домішкових атомів бору в поруватому кремнію поверхневими обірваними зв'язками в тій чи іншій мірі відбувається на відносно великих відстанях – до 25 Å, тобто через десятки атомних шарів. Це набагато більша відстань, ніж вважалось до сих пір. Такий результат дозволяє пояснити розміри наночастинок у PS, отриманому при електрохімічному травленні та драматичне зменшення провідності у PS у порівнянні з вихідною кремнієвою підкладкою. Характер залежності енергії, що виділяється при пасивації атома В при переносі до нього електрона p_B -центра від d свідчить про те, що В і p_B -центри взаємодіють дальнодіючими силами, які мають складнішу, ніж кулонівська природу.

Long-range interaction between impurity boron atoms and surface broken bonds in porous silicon: DFT calculations

F.A. Ptashchenko

State University "Odessa Maritime Academy", 8, Didrikhson Str., 65029 Odessa, Ukraine

DFT calculations show that the passivation of boron atoms impurity in porous silicon (PS) and silicon nanowires (SiNWs) by surface broken bonds or *pb*-centers with a certain probability occurs at relatively large distances – up to 25 Å, that is, through dozens of atomic layers. This allows us to explain the dimensions of PS nanoparticles obtained after electrochemical etching. Ionized B atom and *pb*-center interact with long-range forces that are more complex than Coulomb forces.

Keywords: DFT calculations, Porous silicon, *pb*-centers, Doping passivation.

Дальнодействующее взаимодействие между примесными атомами бора и поверхностными оборванными связями в пористом кремнии: квантовохимическое моделирование

Ф.А. Птащенко

Национальный университет «Одесская морская академия», ул. Дидрихсона, 8, 65029 Одесса, Украина

В работе на основе квантовохимических расчетов показано, что пассивация примесных атомов бора в пористом кремнии (PS) и кремниевых нанопроволоках (SiNWs) поверхностными оборванными связями или *р_b*-центрами с определенной вероятностью происходит на относительно больших расстояниях – до 25 Å, то есть через десятки атомных слоев. Это позволяет объяснить размеры наночастиц PS, полученного после электрохимического травления. Ионизированные атом В и *р_b*-центр взаимодействуют дальнодействующими силами, имеющими более сложную природу, чем кулоновская.

Ключевые слова: Квантово-химические расчеты, Пористый кремний, *р_b*-центры, Пассивация примеси.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. G. Polisski, D. Kovalev, G. Dollinger, T. Sulima, F. Koch. *Physica B* **273-274**, 951 (1999).
2. E. Garrone, F. Geobaldo, P. Rivolo, G.P. Salvador, L. Pallavidino, L. Boarino, G. Amato, E. Giamello, M. Chiesa, R. Gobetto, P. Ugliengo, *phys. stat. sol. (a)* **202**, 1567 (2005).
3. E. Garrone, F. Geobaldo, P. Rivolo, G. Amato, L. Boarino, M. Chiesa, E. Giamello, R. Gobetto, P. Ugliengo, A. Viale, *Adv. Mater.* **17**, 528 (2005).
4. S. Ozdemir, J.L. Gole, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11**, 92 (2007).
5. A. Miranda-Duran, X. Cartoixa, M.C. Irisson, R. Rurali, *Nano Lett.* **10**, 3590 (2010).
6. G. Barillaro, *Handbook of Porous Silicon*, 845-856 (edited by L. Canham: Springer International Publishing, Switzerland, 2014).
7. L.A. Osminkina, E.A. Konstantinova, K.S. Sharov, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko, *Semiconductors* **39**, 347 (2005).
8. E.A. Konstantinova, L.A. Osminkina, C.S. Sharov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, *phys. stat. sol. a* **202**, 1592 (2005).
9. F. Ptashchenko. *J. Nano- Electron. Phys.* **8** No 2, 02049 (2016).
10. F. Ptashchenko. *J. Nano- Electron. Phys.* **9** No 4, 04010 (2017).
11. E. Kamiyama, K. Sueoka. *J. Electrochem. Soc.* **159** No 4, H450 (2012).
12. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).