

Si 晶体中空位运动的分子动力学研究 *

乔永红 王绍青

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘要 用分子动力学方法模拟了 Si 晶体中的空位运动. 采用 Stillinger-Weber 三体经验势描述原子间的相互作用. 在追踪空位的跳动时, 采用两种方法对不同温度下的空位跳动进行了计算. 通过对空位微观热运动的轨迹的分析计算, 得到了空位激活能, 并对 Thomas 方法中关于空位跳跃的强制定义给出了统计意义上的解释. 计算分析表明, 空位的绝大多数跳动都是经历过渡态完成的.

关键词 Si 晶体, 空位迁移能, 分子动力学, 扩散

中图分类号 TG111.4

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)03-0231-04

MOLECULAR DYNAMICS STUDIES ON VACANCY MOVEMENT IN CRYSTALLINE SILICON

QIAO Yonghong, WANG Shaoqing

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WANG Shaoqing, professor, Tel: (024)23971842, E-mail: sqwang@imr.ac.cn

Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No. G2000067104)

Manuscript received 2004-04-21, in revised form 2004-06-01

ABSTRACT A molecular dynamics (MD) simulations was performed to study the thermodynamic behavior of vacancies in crystalline silicon. In the simulation, we adopt the Stillinger-Weber potential used commonly for silicon to describe the interaction between atoms. Two kinds of methods were employed to trace the jump of a vacancy, and its activation energy in the crystal was also calculated. The statistic explanation of the definition of vacancy jump proposed by Thomas was given. Besides, we find that most of vacancy jumps are performed passing through a metastable state.

KEY WORDS Si crystal, vacancy migration energy, molecular dynamics, diffusion

伴随着电子工业的迅猛发展, 电子器件的体积越来越小, 致使器件中一些杂质原子以及自身的缺陷对其导电性的影响不可忽视, 因此有必要对于掺杂物及固有缺陷的扩散过程全面细致地了解并进行准确定量的描述. 通常, 这类的问题的实验研究耗资巨大, 并且目前所获得的实验结果之间偏差很大, 无法取得一致的定量结论. 对于这类问题计算机模拟已成为更加有效的方法. 它不仅可以预测半导体器件掺杂后的性质, 而且也可以对影响半导体性能的本征缺陷(如自间隙原子、空位)的热力学性质进行研究. 通过第一原理^[1-5]和基于经典的原子间相互作用势的原子尺度模拟^[6-9], 人们对微量元素和固有缺陷扩散问题的认识更加深入, 然而, 固有点缺陷的一些基本性质尚不清楚.

本研究采用经典分子动力学的方法, 追踪热动力学平衡系统中空位扩散轨迹, 以 Thomas 等人^[10]提出的确定空位的方法, 并在将新产生缺陷视为微扰的假设下, 用平均方法统计地解释了 Thomas 方法中人为定义的参数.

1 模型及方法

本研究采用三体团簇势 Stillinger-Weber(S-W) 势函数^[11]描述 Si 原子间的相互作用

$$\Phi = \sum_{i<j} \phi_2(r_{ij}) + \sum_{i<j<k} \phi_3(r_i, r_j, r_k) \quad (1)$$

式中, 等式右侧第一项为二体相互作用; 第二项为三体作用力项, 是针对共价键结合的原子间具有方向性的相互作用力的特点而引入的. S-W 势对 Si 的熔点给出了准确的预测, 是研究 Si 这种应用广泛的半导体材料普遍采用的势函数.

本计算中选取的超单胞边长为 Si 晶格常数的 3 倍,

* 国家重点研究基础发展规划资助项目 G2000067104

收到初稿日期: 2004-04-21, 收到修改稿日期: 2004-06-01

作者简介: 乔永红, 女, 1978 年生, 硕士生

即 $3 \times 3 \times 3$ 的超单胞, 它包含 215 个 Si 原子和 1 个空位. 计算中采用三维周期性边界条件. 升温过程中采用正则系综 (NVT), 观察从 700 到 1700 K 升温过程中空位的运动.

Thomas 等在进行晶界扩散研究时提出一种确定空位运动的方法 (本文称之为 Thomas 方法), 他们将含有缺陷的晶体在达到热力学平衡后的粒子坐标与完整的理想晶体原子坐标比较, 并认为理想晶体中那个没有与之对应的粒子坐标就是空位的位置. 这种方法给出了每个分子动力学时间步对应的原子运动信息, 并且能够通过坐标对比反映出空位运动的具体方式.

空位跳动的过程中会发生许多微观现象, 如双空位的出现及间隙原子的产生等. 从统计学角度看, 在数量达到某一极限前, 这些现象可以看作是对空位运动的一种微扰, 如果能有效地消除微扰, 就能够清晰地反映单空位的跳动. 本研究采用一段分子动力学时间内的粒子坐标求平均值的方法 (本文简称为平均方法) 来消除微扰的影响. 该方法假设消除微扰后的超单胞中仍然只有 1 个空位, 并认为 Frenkel 缺陷的影响可以通过若干时间步内对坐标的平均得以消除, 最后对平均后确定的一套新的粒子坐标进行配位数判断, 以确定空位的位置. 使用这种处理方法的前提是可以将除了单空位之外的点缺陷的影响视为微扰.

2 计算结果与分析

2.1 空位形成能的计算

空位激活能包括空位形成能和空位迁移能两部分. 文献 [1, 12] 报道实验给出 Si 的空位扩散激活能的范围为 $4.0 \text{ eV} \leq E_a \leq 5.0 \text{ eV}$. 为与实验数据比较, 需要计算由空位跳动获得的迁移能以及空位形成能.

空位形成能 $E_f = E_{\text{def}} - [(N-1)/N]E_{\text{per}}$ (见文献 [2, 13]), 其中, E_{def} 和 E_{per} 分别为有缺陷晶体和完整晶体的结合能. 在 NPT 系综下, 取边长为 Si 晶格常数 3 倍的超单胞经分子动力学弛豫过程后, 得到空位形成能计算值 $E_f = 3.89 \text{ eV}$. 该值与局域密度近似 (LDA) 法计算值 3.65 eV [2,5] 和紧束缚分子动力学 (TBMD) 法计算值 3.97 eV [14] 符合得很好.

考虑到体积对于空位形成能可能产生的影响, 本研究还计算得到超单胞边长为 Si 晶格常数 6 倍的 Si 晶体的空位形成能 $E_f = 4.02 \text{ eV}$, 与 3 倍 Si 晶格常数超单胞的计算结果的误差仅为 3%.

2.2 空位的跳动

按照 Thomas 方法根据 Si 的 Debye 温度得到的最小晶格振动周期 T_0 为 74 fs, 本研究取分子动力学时间步长为 $T_0/50 (=1.48 \text{ fs})$. 在模拟空位的微观扩散过程中发现, 在连续的几个时间步内空位在两格点之间反复跳跃, 所以本研究定义: 空位在某一位置停留超过 2 个晶格振动周期 $2T_0$ (100 个分子动力学时间步) 为一次跳跃; 对于在某一格点停留时间小于 $2T_0$ 的空位跳跃则视为热振动

幅度较大的原子振动.

分子动力学模拟指出, 在升温过程中含有缺陷的晶体中的粒子坐标均偏离理想超单胞的粒子坐标, Thomas 认为偏离理想晶体的某一格点且小于 Si 原子半径 90% 的原子就属于这个格点.

Thomas 方法中人为定义的参数在本计算中基本适用, 但是对于空位停留时间严格的限制在两个最小周期内的约束, 在高温下不再成立. 本文作者观察到, 在 1200 K 时, 在某些位置空位停留时间就小于 100 个分子动力学时间步, 这是由于平均晶格振动频率随温度升高而增加所致. 本研究在对 Si 晶体的空位运动模拟时发现, 空位在两个格点间反复跳跃的现象持续的时间大都在 20 个时间步以内, 所以本研究将 Thomas 引入的空位停留时间参数调整为 Debye 温度下的最小晶格振动周期 T_0 .

通过空位在分子动力学时间内发生的跳动次数可以得到空位在单位时间内的跳动的次数 (也就是以空位机制扩散的原子在单位时间内与空位交换位置的平均次数, 称为跳跃几率 P_s)

$$P_s = \nu_{\text{os}} e^{-E_m/(k_B T)} \quad (2)$$

式中, ν_{os} 为晶格原子振动频率, E_m 为一个原子与空位交换时所需要的能量. 对等式两边取自然对数, 得到

$$\ln P_s = (-E_m/k_B)T + \ln \nu_{\text{os}} \quad (3)$$

利用 Thomas 方法对含有一个空位的边长为 Si 晶格常数 3 倍的超单胞模拟结果进行分析, 可获得 800—1700 K 共 10 个温度点下分别弛豫 60×10^3 个时间步的空位的有效跳动次数 P_s . P_s 与温度的关系曲线如图 1 所示.

对图 1 拟合后可得到以下一次线性方程

$$y = 8.04 - 5.40x \quad (4)$$

比较式 (3) 与式 (4) 可得到空位迁移能 $E = 0.465 \text{ eV}$, 这比 Tang 等 [15] 利用 TBMD 方法获得的迁移能 (0.1 eV) 更为接近 Watkins 等 [16,17] 的实验估测值 (0.3 eV).

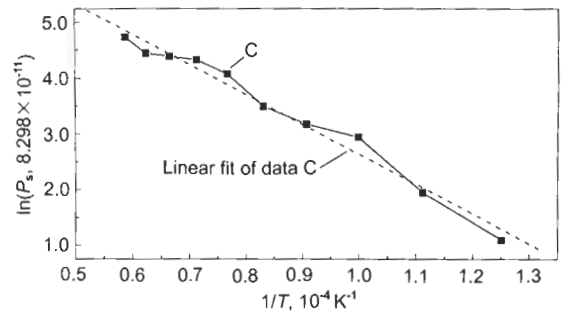


图 1 Thomas 方法得到的 $\ln(P_s, 8.298 \times 10^{-11})$ 与 $1/T$ 曲线关系

Fig.1 Correlation between $\ln(P_s, 8.298 \times 10^{-11})$ and $1/T$ obtained by Thomas method

单胞空位形成能计算值为 3.89 eV，由此可计算出空位扩散激活能 $E_a=4.355$ eV，处在实验值范围 (4.0 eV $\leq E_a \leq 5.0$ eV) 之中。

随着温度的升高，Frenkel 缺陷产生，空位浓度增大，间隙原子数量增加，这些都会影响空位跳跃计算的精度。由于空位的浓度跟空位的跳跃之间无因果关系，所以在计算空位跳动时，本文作者认为这些新产生的缺陷仅在瞬时出现，可以通过多个时间步的平均消除它，从而保证平均后粒子组成的超单胞中仍然只存在一个空位。

与 Thomas 方法中的时间步长相同，每个分子动力学步长设定为 Debye 温度对应的晶格振动周期的 1/50。对边长为 3 倍 Si 晶格常数的单胞进行分子动力学模拟，在 700 K 开始到 950 K 共 6 个温度点上模拟空位的跳动，观察了 89.28 ps 时间内的空位位置。

使用平均方法的优点是无需人为定义空位的跳跃周期，通过对粒子坐标的若干步平均即可消除空位在 2 格点位置之间的反复跳跃。需要说明的是这个平均步数的选取不是唯一的，表 1 中仅给出各温度下平均步数的最小值。从表可以看出，700—950 K 最小平均时间步数均大于 50 个分子动力学时间步。这也说明平均方法中所定义的在某一位置空位停留大于 50 个时间步后才发生一次跳跃是合理的。

有的空位跳跃都紧随着 Frenkel 缺陷的产生，然而这种缺陷的产生并不表示空位的跳跃必然发生。通常，原子与空位的交换可分为两步：首先，原子进入间隙位置成为间隙原子，而在它原来所在格点处形成空位；之后，间隙原子再去占据超单胞中原有的空位，原子与空位的交换就是这样完成的，图 2 示出这一过程。

当格点处原子进入间隙位置之后，这个间隙原子处于亚稳态。亚稳态原子可能的运动方式有以下 3 种：

- (1) 回到原来的位置。
- (2) 到另一个空位处，实现空位跳跃。
- (3) 进入另一个间隙位置，即从一个亚稳态成为另一个亚稳态。

模拟中发现，亚稳态的间隙原子是以前 2 种运动方式为主，第 3 种运动方式只在 1400 K 时才能观察到，如图 3 所示。

在此之前，本研究采用平均方法消除这种亚稳态的影响时，在高温下失效。失效的原因正是由于亚稳态在整个模拟时间中所占的比例随温度上升而不断增加所致，如图 4 所示。

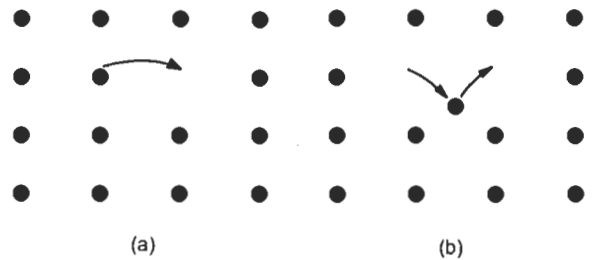


图 2 空位与原子的直接交换以及格点处某原子先进入间隙位置，再运动到空位的位置

Fig.2 Direct exchange of between vacancy and atoms (a) and atom located at lattice site firstly moving into interstitial place, then entering vacancy place (b)

表 1 统计方法计算得到不同温度下的空位跳跃次数以及最小平均步数
 Table 1 Jumping numbers and minimal average steps computed by average method

Temperature K	Jumping number	Minimal average step
700	1	80
750	1	60
800	3	80
850	6	160
900	7	160
950	14	160

在 700—950 K 的温度区间里，平均方法与 Thomas 方法处理后得到的空位跳动次数完全相同。但当温度升到 1000 K 后已经找不到一个适当的平均步数来“平均”掉增加的空位和间隙原子。用 Thomas 方法分析的空位运动可知，这是由于在模拟过程中新产生的空位及间隙原子停留时间迅速增加所导致的。如 700 K 时，新产生缺陷的存在时间为总时间的 0.023%；1000 K 时增加到 2.933%。这时已经难以满足将单空位以外的缺陷视为微扰的假设，平均方法也就失效了。

2.3 空位跳跃的微观分析

在模拟空位的微观跳动过程中，本文作者发现几乎所

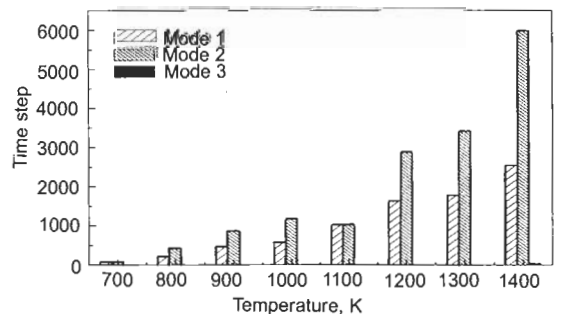


图 3 前进到另一空位处 (方式 1)、回到原来位置 (方式 2) 以及进入另一间隙位置 (方式 3) 的 3 种不同运动方式的亚稳态所占时间步

Fig.3 The time steps of metastable state moving into another vacancy position (mode 1), backing to original place (mode 2), and going to next interstitial place (mode 3)

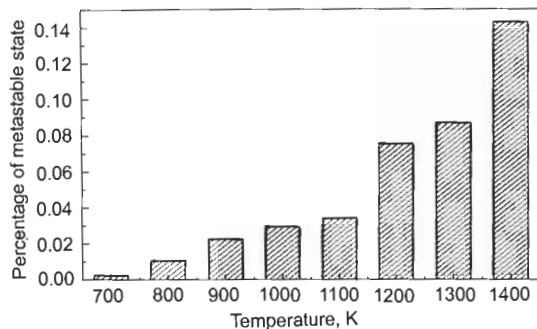


图4 不同温度下亚稳态在整个计算时间中所占的比例

Fig.4 The percentage of metastable state in whole simulation from 700 K to 1400 K

3 结论

利用分子动力学方法研究了 Si 晶体中的空位运动, 在确定空位的跳动时使用了平均方法和 Thomas 方法.

(1) 将新参数应用于 Thomas 方法, 得到实验值范围内的空位激活能.

(2) 用平均方法解释了 Thomas 方法中空位跳跃的物理定义.

(3) Frenkel 缺陷存在的时间随着温度的升高而迅速增加, 导致平均方法在高温时失效.

(4) 空位的跳跃主要通过空位和间隙原子交换的方式进行, 难以从一个格点位置直接交换到另一格点位置.

参考文献

[1] Fahey P M, Griffin P B, Plummer J D. *Rev Mod Phys*,

1989; 61: 289

[2] Nichols C S, van de Walle C G, Pantelides S T. *Phys Rev Lett*, 1989; 62: 1049

[3] Blochl P E, Smargiassi, Car E R, Laks D B, Andreoni W, Pantelides S T. *Phys Rev Lett*, 1993; 70: 2435

[4] Zhu J, Yang L H, Mailhot C, de la Rubia T D, Gilmer G H. *Nucl Instrum Methods*, 1995; 102B: 29

[5] Zhu J, de la Rubia T D, Yang L H, Mailhot C, Gilmer G H. *Phys Rev*, 1996; 54B: 4741

[6] Gilmer G H, de la Rubia T D, Stock D M, Jaraiz M. *Nucl Instrum Methods Phys Res*, 1995; 102B: 247

[7] Maroudas D, Brown R. *Phys Rev*, 1993; 47B: 15562

[8] Maroudas D, Brown R A. *Appl Phys Lett*, 1993; 62: 172

[9] Nastar M, Bulatov V V, Yip S. *Phys Rev*, 1996; 53B: 13521

[10] Kwok T, Ho P S, Yip S. *Phys Rev*, 1984; 29B: 5354

[11] Stillinger F H, Weber T A. *Phys Rev*, 1985; 31B: 5265

[12] Seeger A, Chik P. *Phys Status Solidi*, 1968; 29: 455

[13] Benedek R, Yang L H, Woodward C, Min B I. *Phys Rev*, 1992; 45B: 2607

[14] Goodwin L, Skinner A J, Pettifor D G. *Europhys Lett*, 1989; 9: 701

Wang C Z, Chan C T, Ho K M. *Phys Rev Lett*, 1991; 66: 189

[15] Tang M J, Colombo L, Zhu J, de la Rubia T D. *Phys Rev*, 1997; 55B: 14297

[16] Watkins G D. In: Huntley F A, ed., *Lattice Defects in Semiconductors, 1974*, Institute of Physics Conference Series No.23, London: Institute of Physics, 1975: 1

[17] Watkins G D, Troxell J R, Chatterjee A P. In: Huntley F A, ed., *Defects and Radiation Effects in Semiconductors, 1978*, Institute of Physics Conference Series No.46, London: Institute of Physics, 1979: 16