

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Cheminės fizikos institutas

Ieva Guigaitė

SILICIO SU TAŠKINIAIS DEFEKTAIS ELEKTRONINIŲ SAVYBIŲ CHARAKTERIZAVIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Teorinės fizikos ir astrofizikos
studijų programa

Studentė

Ieva Guigaitė

Leista ginti

2021-05-20

Darbo vadovas

prof. Darius Abramavičius

Instituto vadovas

prof. habil. dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2021

Turinys

Įvadas.....	3
1 Teorinis įvadas.....	4
1.1 Taškiniai defektai silicio detektoriuose.....	4
1.2 Kvantinės chemijos metodai.....	10
1.2.1 Bazinės funkcijos.....	10
1.2.2 Tankio funkcionalo teorija.....	12
1.3 Elektroninės savybės.....	16
1.3.1 Juostinės diagramos.....	16
1.3.2 Būsenų tankis.....	17
1.3.3 Elektroninių savybių tyrimai puslaidininkiuose.....	19
2 Darbo metodika.....	22
3 Rezultatai.....	25
Išvados.....	34
Literatūros sąrašas.....	35
Summary.....	39

Įvadas

Visi puslaidininkiniai kristalai turi netobulumų – defektų, kurie smarkiai veikia kristalo elektronines bei pernašos savybes. Defektų prigimtis medžiagose yra įvairi – kristalo geometrinės struktūros pakitimus lemia kieto kūno deformacija, aukštos energijos radiacija, be to, defektai gali būti sukuriama dirbtinai, pavyzdžiui, įterpiant kitų atomų priemaišas. Defektai smarkiai veikia kristalo savybes – dėl taškinių defektų pakinta pagrindinių krūvininkų tipas, koncentracija ar judris [1], sugeneruojami rekombinacijos centrai [2], susidaro elektronų ir skylių gaudyklės. Defektų nulemtos savybės yra plačiai išnaudojamos pramonėje – diodų ir tranzistorių gamyba remiasi priemaišinių atomų įterpimu į kristalus. Defektų savybės taip pat yra plėtojamos kvantinės informacijos moksluose [3]. Tačiau defektų lemiami reiškiniai neretai yra nepageidaujami – pablogėja aukštos radiacijos detektorių matavimų efektyvumas [4], sumažinamas GaAs lazerio apšviestumo plotas [5], trumpinamas mikrobangų siūstuvų ilgaamžiškumas [6]. Šiai problemai spręsti neretai pasitelkiama defektų inžinerija, siekianti reguliuoti defektų koncentraciją, mobilumą, geometrinį išsidėstymą ir pan. Defektų inžinerija dažnai naudojama priemaišinių defektų laidumo savybėms reguliuoti mikroelektronikoje [7].

Silicio defektų analizė ir valdymo būdai yra itin aktualūs CERN dalelių greitintuvuose naudojamų silicio detektorių tobulinimui. Šiuo metu vykdomos didelio šviesumo didžiojo hadronų greitintuvo (HL-LHC) statybos [8], po kurių radiacijos stiprumas padidės apie 10 kartų [9]. Todėl silicio prietaisų tobulinimas išlieka aktualia užduotimi.

Silicio defektų elektroninės savybės modeliuojamos teoriškai taikant kvantinės chemijos metodus norint paaiškinti įvairius efektus, vykstančius silicio pagrindu pagamintuose prietaisuose. Geriausi eksperimentus atitinkantys rezultatai gaunami naudojant tankio funkcionalo teoriją [10]. Silicio elektroninių būsenų pokytį gerai iliustruoja juostinės diagramos skaičiavimai, remiantis jų rezultatais galima daryti įvairias prielaidas susijusias su puslaidininkio laidumo savybėmis.

Šio darbo tikslas yra nustatyti silicio su taškiniais defektais elektronines savybes, pasitelkiant juostinių diagramų ir būsenų tankio skaičiavimus.

1 Teorinis įvadas

1.1 Taškiniai defektai silicio detektoriuose

Priklausomai nuo defektų geometrinės struktūros, defektai gali būti klasifikuojami pagal jų erdvinę dimensiją. Mažiausios dimensijos defektai yra taškiniai defektai, kurie yra susieti su konkrečia pozicija kristalo gardelėje. Taškiniai kristalų defektai klasifikuojami į vidinius (angl. intrinsic, native) ir išorinius (angl. extrinsic). Vidinių defektų grupei priklauso defektai, sudaryti iš paties kristalo atomų. Vidinių defektų pavyzdys yra vakansija ir tarpmazginis atomas, kurie atsiranda, kai dėl įvairių vidinių ar išorinių priežasčių atomas yra išmušamas iš savo pozicijos tvarkingoje gardelėje. Išorinius defektus apibūdina priemaišos – į puslaidininkinį kristalą įterpiami kitos rūšies atomai. Aukštesnių dimensijų defektų rūšys susideda iš linijinių defektų – dislokacijų, bei plokštumos defektų (pvz. paviršiaus defektų). Visų rūšių defektai pakeičia kristalo savybes, dėl to atsiranda defekto rūšies nulemti pakitimai kristalo elektroninėje struktūroje, į kuriuos būtina atsižvelgti norint pagaminti kokybiškus prietaisus.

Dažniausiai pasitaikantys taškiniai defektai yra vakansijos, tarpmazginiai atomai, Frenkel'io ir Shottky defektai [11]. Iš gardelės išmuštas atomas savo vietoje palieka tuščią poziciją – vakansiją, o pats atomas relaksuoja į vieną iš mažiausios energijos padėčių erdvėje, jei neįvyksta jo ir vakansijos rekombinacija. Tikimiausios pozicijos, į kurias relaksuoja tarpmazginis atomas, priklauso nuo kristalo sandaros ir cheminių savybių. Šios pozicijos įvardijamos atsižvelgiant į jų geometrinį išsidėstymą, pavyzdžiui, deimantinės struktūros kristaluose dažnai susidaro tetraedriniai, šešiakampiai defektai (žr. 2 pav.). Tuo tarpu Frenkel'io ir Shottky defektai susidaro joniniuose kristaluose. Jei joniname kristale tarpmazginis atomas (katijonas) išsidėsto netoli vakansijos esančiose padėtyse, tačiau su vakansija nerekombinuoja, susidaro Frenkel'io defektas. Tuo tarpu Shottky defektą sudaro dvi priešingo krūvio vakansijos, kai katijonas ir anijonas palieka šias kristalo gardelės padėtis ir nudreifuoja link kristalo paviršiaus.

Puslaidininkiniai prietaisai yra dažnai naudojami dalelių detektavimo tyrimuose. Defektų generacija puslaidininkiniuose prietaisuose dėl didelės radiacijos yra nepageidaujamas reiškinys, kadangi tai smarkiai sumažina prietaiso efektyvumą. Silicio detektoriai jau ilgą laiką naudojami įvairiuose CERN projektuose, ir detektorių tobulinimas buvo itin aktualus prasidėjus tyrimams didžiajame hadronų greitintuve (angl. Large Hadron Collider – LHC). Šiuo metu CERN vykdo didelio šviesumo didžiojo hadronų greitintuvo (angl. High Luminosity Large Hadron Collider – HL-LHC) statybas, kurios planuojamos baigti apie 2027 metus [8]. Planuojama, jog HL-LHC šviesumas bus 10 kartų didesnis nei LHC [9]. Tai reiškia, jog silicio detektoriai bus apšviečiami dar

didesne radiacija, todėl tolesnis silicio detektorių tobulinimas radiacijos tolerancijai didinti išlieka aktualia užduotimi per ateinančius metus. Detektorių medžiagų ir konstrukcijos tyrimai atliekami CERN-RD50 projekte, siekiant sukurti detektorius gebančius operuoti HL-LHC ir kituose ateities projektuose, reikalaujančiuose detektorių patvarumo didelės radiacijos sąlygomis [12]. Detektorių našumo degradaciją aukštos radiacijos sąlygomis lemia įvairūs procesai, pavyzdžiui, sumažėja krūvininkų gyvavimo trukmė. Keli pagrindiniai radiacijos sukurtų defektų sukelti efektai bus aptarti šiame darbe.

Dauguma silicio detektorių yra sudaryti iš priemaišinių n-tipo ir p-tipo silicio plokštelių, kurios sudaro p-n sandūras. Ši p-n sandūra yra prijungiama prie išorinio elektrinio lauko atbuline kryptimi. Dėl elektrinio lauko skylės ir elektronai dreifuoja tolyn nuo sandūros, kol pasiekiamas terminis pusiausvyra ir sandūroje susidaro nuskurdinta sritis, kuriame nebėra laisvų krūvininkų, tik priemaišų jonai. Tuomet į detektorių patekusi didelės energijos dalelė sukuria elektronų ir skylių poras, ir krūvininkai yra surenkami elektrodais. Detektoriai dažnai skirstomi į n-tipo ir p-tipo detektorius. Dažniausiai naudojamas yra n-tipo detektorius, kurį sudaro n-tipo silicio plokštelė ir stipriau legiruota plona p⁺-tupo silicio plokštelė, kur nuskurdinta sritis užima didesnę tūrį n-tipo plokštelėje ir tai yra terpė – aktyvusis tūris, kuriame radiacija sugeneruoja skylės ir elektrono poras, o p⁺ plokštelė veikia kaip elektrodas. Elektronai yra surenkami n⁺ elektrodu, kuris yra pritvirtintas iš kitos pusės n-tipo plokštei, tačiau elektronai matavimuose nedalyvauja. Tuo tarpu p-tipo detektoriai konstruojami su p-n⁺ sandūra. Planuojama, jog HL-LHC bus naudojami p-tipo detektoriai, kadangi jie geba fiksuoti signalus didesnės radiacijos aplinkoje nei n-tipo detektoriai ir fiksuojamame signale nepasireiškia apšvitinimo nulemtas negausinis triukšmas [13]. Detektoriai yra skirstomi į plokščiuosius (angl. pad detector), juostinius (angl. strip detector) ir pikselinius detektorius. Paprasčiausią plokščiąjį detektorių sudaro vienas plokščias elektrodas, kuris fiksuoja sugeneruotą krūvį. Juostinis detektorius yra sudarytas iš kelių juostinių elektrodų, todėl galima tiksliau nei plokščiojo detektoriaus atveju nusakyti dalelės trajektoriją, remiantis informacija, gauta surinkus krūvininkus iš kiekvieno individualaus elektrodo. Pikselių detektoriuose elektrodai yra labai maži ir išdėlioti šachmatų lentos principu, todėl geba fiksuoti radiacijos sukurtų krūvininkų duomenis dvimačiame tinklelyje.

Nepriklausomai nuo detektoriaus tipo ar struktūros, visi jie susiduria su keliomis pagrindinėmis problemomis, kurios neigiamai veikia detektorių našumą. Pagrindiniai detektoriaus defektų nulemti efektai yra [14]:

1. Nuotėkio srovė (angl. leakage current). Nuotėkio srovė susidaro, kai defektų energijos lygmenys išsidėsto netoli draustinių energijų tarpo vidurio ir dėl to atsirandančio elektronų ir skylių judėjimo tarp laidumo ir valentinio lygmenų. Dėl nuotėkio srovės padidėja triukšmo dydis stiprintuve, padidėja energijos sąnaudos. Vienas iš efektyviausių būdų išvengti srovės

- nutekėjimo – palaikyti žemą temperatūrą detektoriuje. Nuotėkio srovė pikseliniuose detektoriuose sėkmingai pašalinama kuriant detektorius talpinio ryšio (angl. capacitive coupling) pagrindu vietoj įprasto laidumo ryšio (angl. conductive coupling) [15].
2. Efektyvusis erdvinis krūvis (angl. effective space charge). Sensorių priemaišos (pvz. boras ir fosforas) yra apibūdinamos kaip efektyvusis erdvinis krūvis – tai yra erdvėje susidariusio krūvio nehomogeniškumo pasekmė, kuri lemia potencialo pokytį Fermi-Dirac'o skirstinyje ir todėl pakinta laisvų krūvininkų erdvinis pasiskirstymas. Radiacijos paveikti priemaišų atomai sudaro defektus, dėl to pakinta elektrinio lauko pasiskirstymas – pasikeičia nuskurdintos srities įtampos vertės ir plotis. Jei nuskurdintos srities įtampa padidėja, prietaiso įtampa turi būti didinama, norint neprarasti aktyvaus tūrio. Tačiau detektoriaus įtampa negali būti didinama aukščiau tam tikros ribos, kuri sugadintų prietaisą, todėl tokiu atveju detektorius veikia sumažintos nuskurdintos srities sąlygomis, dėl to sumažėja matuojamų signalų amplitudė. Nuskurdintos srities įtampos verčių kitimas priklauso nuo naudojamos priemaišinės medžiagos ir radiacijos dalelių tipo. Tyrimai parodė, jog radiacijai atspariausi yra silicio detektoriai su deguonies priemaišomis ir jų pranašumas tampa akivaizdus, kai radiacija yra sudaryta iš hadronų arba gama spinduliuotės [16].
 3. Gaudyklių susidarymas (angl. trapping). Draustinių energijų tarpe susidarę lygmenys veikia kaip gaudyklės, į kurias gali pakliūti krūvininkai. Jei krūvininko buvimo gaudyklėje laikas yra didelis palyginus su laiku, skirtu sistemai surinkti matavimus, arba jei gaudyklių koncentracija yra labai didelė, sensoriaus signalas yra ženkliai susilpninamas. Ši problema sprendžiama pakoreguojant prietaiso dizainą, siekiant sumažinti dalelių surinkimo trukmę. Pavyzdžiui, n-tipo detektoriai pakeičiami p-tipo detektoriais, kuriuose signalai fiksuojami elektrodais surenkant elektronus, kadangi elektronai pasižymi didesniu judriu nei skylės ir todėl tikimybė jiems patekti į gaudyklės yra ženkliai mažesnė.
 4. Akceptorius ir donoro pašalinimas. Elektriškai aktyvūs nesmarkiai legiruoto puslaidininkio priemaišų atomai dėl radiacijos iššoka iš savo vietos silicio gardelėje, sudarydami defektų kompleksus, taip prarasdami savo savybes. Donorų pašalinimas yra gerai išnagrinėtas, kadangi tai yra aktuali problema n-tipo puslaidininkiuose, tuo tarpu akceptorius pašalinimo tyrimų dar nėra labai daug, kadangi p-tipo puslaidininkiai pradėti vystyti palyginus neseniai. Donorai yra pilnai pašalinami kai detektorius apšvitinamas krūvį turinčių hadronų spinduliuote, tuo tarpu neutronų spinduliuotė sukelia tik nepilną donoro pašalinimą [17].
 5. Dvigubos sandūros efektai. Realiai erdvinis krūvis nėra išsidėstęs homogeniškai visame nuskurdintame regione. Dėl prijungtos atgalinės įtampos, didžiausia elektronų koncentracija yra prie n^+ elektrodo, o skylių – prie p^+ elektrodo. Kai kurie laisvieji krūvininkai gali patekti į defektų sukurtą energijos lygmenų gaudyklės, taip sukurdami papildomą erdvinį krūvį. Tai

pasireiškia elektrinio lauko erdviu pasiskirstymu su dviem stiprio maksimumais abipus nuskurdintos srities.

Nors n-tipo ir p-tipo puslaidininkų technologijos yra vis dar tobulinamos, RD50 projekte buvo pasiūlytos kelios naujos detektorių konstravimo technologijos, kurios planuojama naudoti HL-LHC. Pagrindinės šiuo metu plėtojamoms detektorių gaminimo technologijoms yra LGAD (Low Gain Avalanche Detectors), HV-CMOS (High Voltage Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) ir 3-D detektoriai [18].

LGAD gaminamas griūtinis fotodiodas (angl. Avalanche Photo Diode – APD) principu [19]. Pagrindinis griūtinio diodo sandaros elementas yra stipriai legiruoto n⁺-tipo puslaidininkio ir mažiau legiruoto p-tipo sluoksnio sandūra, kuri veikiamą aukštu elektriniu lauku sukuria krūvininkų dauginimosi procesą. Esant pakankamai aukštam elektrinio lauko stipriui, aktyvuojamas stiprinimo (angl. gain) mechanizmas – didelės energijos dalelės sukurti elektronai sukuria antrinę jonizaciją, kurios metu susidaro elektrono ir skylės poros. Naujai sukurti krūvininkai jonizuoja daugiau atomų ir taip sukuriamas krūvininkų dauginimosi procesas. Griūtinis procesas tampa įmanomas dėl didelio išorinio elektrinio lauko, kuris suteikia daugiau energijos radiacijos sukurtiems krūvininkams, kurie savo ruožtu gali tęsti jonizacijos procesą. LGAD prietaisai, lyginant juos su griūtiniais diodais, išsiskiria mažesnėmis stiprinimo vertėmis, dėl to sumažėja detektoriaus signalo triukšmas ir stiprinimas išlieka pastovus kintant prietaiso temperatūrai, priemaišų tankiui ar išorinei įtampai [19]. Sunkių dalelių veikiamas LGAD susiduria su krūvininkų dauginimosi sluoksnio veikimo suprastėjimu ir to priežastys yra boro akceptorius atomų pašalinimo procesas ir skylių gaudyklės. Ši problema sprendžiama vietoje boro priemaišų naudojant galio priemaišas bei koreguojant detektoriaus struktūrą. Dar viena LGAD detektorių problema yra fiksuojamų signalų surinkimas tik ties elektrodų centrais, kai tuo tarpu elektrodų kraštuose krūvininkų surinkimas prastėja, dėl to signalo amplitudė ženkliai sumažėja [20]. Šiai problemai spręsti konstruojami atvirkštiniai LGAD (angl. inverse-LGAD), kuriame signalai fiksuojami surenkant skylės p⁺ elektrodais, kurie yra kitoje pusėje nei n⁺ ir p plokštelių sandūros sukuriamas aktyvusis tūris, kuriame vyksta jonizacija. Naudojantis iLGAD technologija užtikrinamas krūvininkų dauginimosi proceso tolydumas.

Kita tobulinama detektorių rūšis yra HV-CMOS detektoriai, kurių veikimas pagrįstas krūvio surinkimu iš mažai legiruotų n-tipo potencinių duobių ir p-tipo substrato diodo [21]. CMOS (angl. complementary metal-oxide-semiconductor) tranzistoriai yra patalpinami n-tipo potencinėse duobėse, o NMOS (angl. n-type metal-oxide-semiconductor) tranzistoriai p-tipo duobėje, kuri įmontuota į gilią n-tipo duobę. Diodo nuskurdinta sritis sukuriamą prijungiant aukštą atbulinę įtampą ir jame sugeneruoti signalai yra surenkami aukšto elektrinio lauko pagalba. Kadangi pagrindinė signalų sklaidimo priežastis yra jų dreifas elektriniame lauke, prietaisas pasižymi greitu signalų perdavimu, tai lemia ir didesnę atsparumą radiacijai [21]. Signalų kokybė HV-CMOS

detektoriuose priklauso nuo nuskurdintos srities gylio substrate ir jos varžos. Stipri radiacija sukuria akceptorius pašalinimo procesą p-tipo medžiagoje (pavyzdžiui, boro priemaišos atomai kartu su deguonimi sudaro boro ir deguonies tarpmazginių atomų kompleksinį defektą) [18].

3-D detektoriai yra sudaryti iš vertikalių cilindrinų elektrodų eilės, išdėliotų statmenai detektoriaus paviršiui. 3-D detektoriai pasižymi žema nuskurdintos srities įtampa, krūvio dreifo atsiejimu nuo dalelės trajektorijos – sumažinamu signalų surinkimo laiku ir trumpesniu dreifo keliu, kas sumažina gaudyklių susidarymo procesą [22]. 3-D detektorių trūkumai, lyginant jį su plokščiaisiais detektoriais, yra didesnės talpos nulemtas aukštesnis triukšmo lygis. 3-D detektorių trūkumai buvo sėkmingai pašalinti 3-D detektorių susiejant su RD53A lustu, pasiekiant 99% matavimo efektyvumą, kai detektorius yra apšviečiamas stipria radiacija [23].

Radiacijos paveiktame detektoriuje susigeneravusių defektų tipas priklauso ne tik nuo paties detektoriaus konstrukcijos trūkumų, bet ir nuo puslaidininkį veikiančios spinduliuotės pobūdžio. Radiacijos sąlygomis susidarančių defektų pobūdžiui tirti vykdomi eksperimentai, kuriuose detektoriai yra apšviečiami gama-spinduliuote, neutronais, protonais, elektronais ir pan.

Detektoriaus apšvitinimas kobalto izotopo ^{60}Co skleidžiama gama spinduliuote lemia taškinių defektų ar jų klasterių generaciją. Gama spinduliais apšvitinti standartiniai silicio (STFZ) ir oksiduoti (DOFZ) diodai patiria srovės ir nuskurdintos srities įtampos pakitimus [24]. STFZ diode pakinta erdvinio krūvio ženklas – n-tipo silicyje erdvinis krūvis iš teigiamo tampa neigiamu. Tuo tarpu oksiduotame diode DOFZ, didėjant radiacijos intensyvumui didėja teigiamo erdvinio krūvio kiekis, tačiau erdvinio krūvio ženklo pokytis neįvyksta. STFZ diode šis procesas nusako akceptorius tipo defektą, kuris pasireiškia smarkiai padidėjusia nuotėkio srove. Tuo tarpu DOFZ diode susidaro donoro tipo defektas su lygiais viršutinėje draustinių energijų tarpo dalyje. STFZ diode vykstanti puslaidininkio tipo inversija paaiškinama defekto I_p susidarymu. Tiksli defekto struktūra nėra žinoma, tačiau spėjama, jog jį sudaro dviejų vakansijų ir deguonies tarpmazginio atomo kompleksinis defektas (žymimas V_2O) [24]. DOFZ ir kituose dioduose su didele deguonies koncentracija, radiacija sugeneruoja bistabilų donorinį taškinį defektą (BD). Šis defektas yra fiksuojamas daugelyje diodų (išskyrus menką deguonies kiekį turinčiuose STFZ) ir jo susidarymas mažai priklauso nuo spinduliuotės tipo – BD defektas puslaidininkyje susidaro po apšvitinimo neutronais ir protonais, nors dažniausiai jo susidarymą lemia gama spinduliuotė. BD defekto bistabilumas pasireiškia dviem būsenomis, viena iš kurių yra stabiliausia, kai silicio plokštelė yra apšviesta dienos šviesa, kita konfigūracija yra stabiliausia, kai bandinys kurį laiką yra laikomas tamsoje.

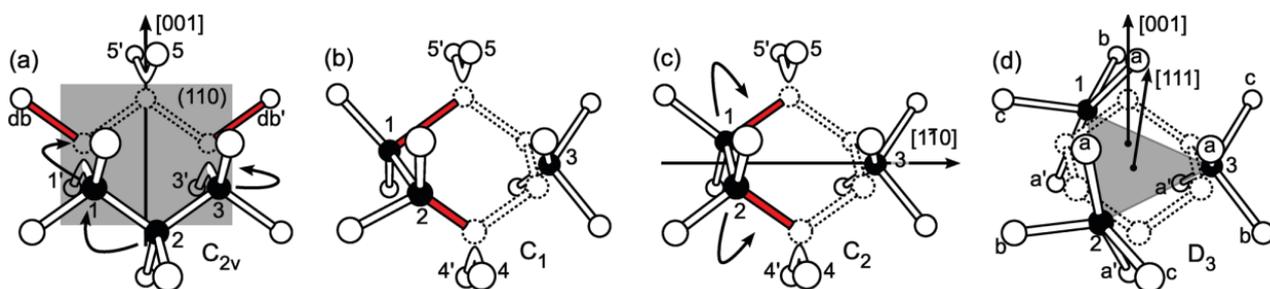
Apšvitinus detektorių didesnės energijos dalelėmis (hadronais, pionais, protonais, neutronais ar sunkiaisiais jonais) puslaidininkyje susidaro didelis kiekis kompleksinių defektų, kurie gali sudaryti defektų klasterius. Keli dažnai pasitaikantys didelės energijos radiacijos sukurti defektai

yra $H(116K)$, $H(140K)$ ir $H(152K)$ centrai, kurie yra skylių gaudyklės su jiems būdingais gilaus akceptoriaus lygiais žemesnėje draustinių energijų tarpo dalyje. Šie defektai nėra stebimi puslaidininkuose apšvitintuose gama spinduliuote – tai patvirtina jų sąsają su defektų klasteriais. H defektų generacija radiacija apšviestuose STFZ ir DOFZ dioduose neturi didelių skirtumų, todėl klasterio susidarymas nėra tiesiogiai susijęs su deguonies atomais ir spėjama, kad H defektai yra sudaryti iš daugiau nei trijų vakansijų komplekso [25]. Deguonies atomų koncentracija tampa svarbi vykdant puslaidininkio atkaitinimo (angl. annealing) procesą aukštose temperatūrose. Žinoma, jog maži vakansijų klasteriai (pvz. V_2 ar V_3) reaguoja su deguonimi sudarydami prieš tai minėtą I_p defektą. Kai sistemos temperatūra yra 200 °C ir aukštesnė, pastebėta, jog H defektų klasteriai suyra greičiau DOFZ diode, todėl manoma, jog daugiau vakansijų ($V_{n>3}$) turintys klasteriai suformuoja elektriškai aktyvius defektus, analogiškus I_p defektui [26].

Dar vienas dažnai pasitaikantis defektas yra $E(30K)$, atsirandantis puslaidininkį apšvitinus hadronų (arba didelės energijos elektronų) spinduliuote. $E(30K)$ defektas sudaro donorinius lygmenis viršutinėje draustinių energijų tarpo dalyje ir veikia kaip elektronų gaudyklė. Šis defektas nėra fiksuojamas iš karto po apšvitinimo, bet po apytiksliai 200 minučių nuo radiacijos išjungimo, kai atkaitinimo temperatūra lygi 80 °C [25]. Aukštose atkaitinimo temperatūrose (virš 200 °C) $E(30K)$ defektas visiškai suyra DOFZ diode, tuo tarpu STFZ diode defektų koncentracija išlieka beveik pastovi [26]. Spėjama, jog DOFZ diode vyksta disociacijos procesas, tačiau tai nepaaiškina defektų koncentracijos stabilumo STFZ diode. Aukštoje temperatūroje daugiau defektų sugeneruojama medžiagoje su didesne deguonies koncentracija, ir tai lemia Fermi lygmens pozicijos pokyčius medžiagoje. Laikant, jog $E(30K)$, kaip ir kiti klasterių defektai, yra bistabilus, ir priklausomai nuo jo Fermi lygmens pozicijos jis gali užimti kitą, elektriškai mažiau aktyvią, konfigūraciją [26].

Aukštos energijos dalelės dažnai sugeneruoja trijų vakansijų kompleksinį defektą – trivakansiją V_3 . Trivakansija yra bistabilus defektas, kuris gali egzistuoti vienoje iš dviejų konfigūracijų – PHR (angl. part of hexagonal ring) konfigūracija, gaunama pašalinant tris silicio atomus iš gardelės srities, sudarančios šešiakampį žiedą (1 pav. (a)), ir FFC (angl. fourfold-coordinated) konfigūracija, kai šešiakampyje trys atomai yra išsidėstę tarpuose tarp savo tvarkingų pozicijų kristale, taip sudarydami „pasuktą“ šešiakampį, kurio mazgus sudaro vienas po kito einantys vakansijos ir atomai (1 pav. (b)) [27]. Kambario temperatūroje laikomas apšvitintas silicio bandinys po kelių savaičių pakeičia savo konfigūraciją iš PHR į stabilesnę FFC struktūrą [27]. V_3 [PHR] konfigūracija sukuria du akceptorinius ir du donorinius lygius draustinių energijų tarpe, o V_3 [FFC] konfigūracija turi tik vieną akceptorinį lygmenį [28][29]. PHR akceptoriniai lygmenys, fiksuojami DLTS spektre, literatūroje žymimi signalais E4/E5, donoriniai PHR lygmenys – H_{193}/H_{106} , o FFC lygmuo žymimas E_{75} . V_3 defekto konfigūracijos pokytis iš PHR į FFC tiriamas stebint

E4/E5 ir H_{193}/H_{106} signalų nykimą ir elektronų gaudyklių koncentracijos augimą, kuri nusako E_{75} signalai. Atkaitinimo tyrimai temperatūrose 35–90 °C su diodu, kuris yra prijungtas atbuline kryptimi ir diodu be išorinio potencialo parodė, jog nepriklausomai nuo defekto krūvio – neutralaus atbulinės krypties diode ir neigiamai įelektrinto diode be prijungtos įtampos – V_3 defektai transformuojasi iš PHR į FFC konfigūracija per panašų procesą [27]. Kai atkaitinimo temperatūra viršija 200 °C, silicio bandinyje su didele deguonies koncentracija V_3 defektas sąveikauja su deguonies atomais, sudarydami V_3O kompleksinius defektus [27].



1 pav. Trivakansijos struktūra ir jos kitimo procesas iš PHR (a) į FFC (d) struktūrą. Procesas yra atvaizduojamas rodyklėmis, kurios nurodo trijų defekto atomų (pažymėtų juodai) judėjimą iš silicio gardelės pozicijų (a) į tarpmazginių atomų pozicijas (d). Vakansijų pozicijos žymimos taškine linija. Saardyti ryšiai vaizduojami raudonai. Paveikslėlis paimtas iš [27]

1.2 Kvantinės chemijos metodai

Pagrindinis kvantinės chemijos uždavinys yra sukurti atomo elektroninės struktūros modelį sprendžiant nereliatyvistinę Schrödinger'io lygtį daugielektroninėms sistemoms. Kadangi analiziniai lygties sprendiniai nėra žinomi, sprendžiant uždavinius tokioms sistemoms dažnai pasitelkiami įvairūs modeliai, kurie randa apytiksles banginių funkcijų vertes. Dvi pagrindinės šių metodų kategorijos yra *ab initio* metodai, kuriuos remiantis vien tik teoriniais skaičiavimais ir pusiau empiriniai metodai, kurių parametrai konstruojami atsižvelgiant į eksperimentų duomenis. Silicio struktūros tyrimuose dažniausiai naudojama tankio funkcionalo teorija, kuri ir bus apžvelgiama šiame darbe.

1.2.1 Bazinės funkcijos

Bazinės funkcijos apibrėžiamos kaip funkcijų rinkinys, skirtas užrašyti daugielektroninei banginei funkcijai Hartree-Fock'o (HF) ar tankio funkcionalo (DFT) teorijoje. Bazinės funkcijos dažniausiai sudaromos remiantis atominių orbitalių tiesinės kombinacijos sudarymu (angl. linear combination of atomic orbitals – LCAO), tačiau gali būti formuojamos ir pasitelkiant plokščiąsias bangas. Bazinės funkcijos parinkimas priklauso nuo nagrinėjamos medžiagos savybių ir norimo

naudoti teorinio modelio, todėl egzistuoja daug bazinių funkcijų variantų, pritaikytų skirtingiems skaičiavimų atvejams.

Nežinoma vienelektroninė banginė funkcija ϕ LCAO teorijoje skleidžiama žinomų funkcijų χ_i rinkiniu:

$$\phi = \sum_{i=1}^M c_i \chi_i, \quad (1)$$

čia koeficientai c_i randami minimizuojant energiją HF ir DFT metodais ir tai įvykdoma sprendžiant tikrinių verčių uždavinį iteraciškai, gaunant suderintinio lauko sprendinį (angl. self-consistent field – SCF). Vienos iš pirmųjų naudotų bazinių funkcijų yra Slater’io tipo orbitalės (STO), kurios yra vandenilio tipo atomų Schrödinger’io lygties sprendiniai. Sferinėse koordinatėse jos užrašomos tokia forma:

$$\chi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2)$$

čia N – normavimo konstanta, n , l ir m – pagrindinis, kampinio momento ir magnetinis kvantiniai numeriai, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ – sferinės harmoninės funkcijos. STO banginės funkcijos reikalauja daug skaičiavimo resursų ir negeba tiksliai apibūdinti elektronų sąveikos. Vietoj STO dabar dažniau naudojamos gausinių funkcijų tipo orbitalės (GTO), kurių išraiška dekartio koordinatėse:

$$\chi_i(\zeta, k, l, m, x, y, z) = N e^{-\zeta r^2} x^k y^l z^m, \quad (3)$$

čia k , l ir m – parametrai, kurių suma nusako kampinį momentą (pvz. $k + l + m = 1$ yra p orbitalė). (3) lygtis yra vadinama primityvia gausine funkcija, ir tokių funkcijų rinkinys yra sutraukiamas į tiesines kombinacijas remiantis (1) formule.

Jei nagrinėjamas pats paprasčiausias atvejis, kai kiekvienai orbitalei iki valentinės juostos ir kartu su ja tenka viena bazinė funkcija (arba vienas bazinių funkcijų rinkinys GTO atveju) – tai vadinamos minimalios bazinės funkcijos. Viena iš tokių funkcijų yra STO-3G, kur sutrauktų GTO funkcijų rinkinį sudaro trys GTO funkcijos. Bazinės funkcijos sudarytos iš dviejų tokių funkcijų rinkinių yra vadinamos dviejų sluoksnių (angl. double-zeta – DZ) funkcijomis. Laikydami, jog vykstant cheminiams procesams kinta tik valentinių lygmenų banginės funkcijos, jiems galima priskirti dvigubus bazinių funkcijų rinkinius, tuo tarpu vidinius atomo sluoksnius aproksimuoti minimaliomis bazinėmis funkcijomis. Tai vadinamosios padalinto valentingumo (angl. split-valence) funkcijos, iš kurių populiariausios yra 3-21G ir 6-31G. Šios funkcijos gali būti papildomos poliarizacijos funkcijomis, kai į skaičiavimus įtraukiamos funkcijos su didesniu kampiniu momentu nei valentinės orbitalės. Vienas iš tokių pavyzdžių yra GTO bazinė funkcija 6-31G(d, p). Naudojamos ir funkcijos su daugiau nei dviem bazinių funkcijų rinkiniais – tai trijų sluoksnių (angl. triple-zeta – TZ), keturių sluoksnių (angl. quadruple-zeta – QZ) su dar didesniais poliarizacijos funkcijų laipsniais. Keli tokių funkcijų pavyzdžiai yra keturių sluoksnių cc-pVQZ ar penkių sluoksnių cc-pV5Z.

1.2.2 Tankio funkcionalo teorija

Kohn – Sham'o teorija

Tankio funkcionalo teorija siekia apibūdinti daugielektronines sistemas remiantis funkcionalų apibrėžimu. Šiuo atveju funkcionalai yra funkcijos priklausančios nuo elektronų tankio, kuris savo ruožtu priklauso nuo koordinatės. Tankio funkcionalo teorijos formavimas prasideda nuo Born-Oppenheimer'io aproksimacijos taikymo, laikant, jog atomo branduolys beveik nejuda ir įmanomas branduolio ir elektronų banginės funkcijos išskaidymas į atskirus narius. Tuomet elektronų energija užrašoma kaip elektronų tankio funkcionalas [30]:

$$E_e[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{en}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + Q[\rho(\mathbf{r})], \quad (4)$$

čia $T[\rho(\mathbf{r})]$ – elektronų kinetinė energija, $V_{en}[\rho(\mathbf{r})]$ – branduolio-elektrono traukos energija, $J[\rho(\mathbf{r})]$ – klasikinė elektrono-elektrono stūmos energija, $Q[\rho(\mathbf{r})]$ – neklasikinė elektrono-elektrono sąveikos energija, susijusi su pakaitiniais reiškiniiais. Pirmasis ir trečiasis lygties nariai yra žinomi ir gali būti apskaičiuojami:

$$V_{en}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5)$$

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (6)$$

Kinetinės energijos $T[\rho(\mathbf{r})]$ reikšmės nėra tiksliai žinomos ir ši problema sprendžiama Kohn'o ir Sham'o pasiūlytu būdu išskirti nesąveikaujančių dalelių energiją iš pilnosios kinetinės energijos, kuri turi tokias pačias krūvio tankio vertes kaip ir tiksli elektronų banginė funkcija. Nesąveikaujančių dalelių kinetinė energija aproksimuojama per vieną Slater'io determinantą orbitalėms ϕ_i :

$$T_S[\{\phi_i\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7)$$

Likusi kinetinės energijos dalis ir neklasikinės sąveikos energija $Q[\rho(\mathbf{r})]$ yra sugrupuojamos į vieną lygtį, sudarant pakaitinės koreliacijos (angl. exchange-correlation) energijos lygtį:

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\{\phi_i\}] + Q[\rho(\mathbf{r})]. \quad (8)$$

Pakaitinės koreliacijos energijos funkcionalas yra vienintelis nežinomas narys tankio funkcionalo teorijoje, kuris dažnai yra išskaidomas į pakaitinio funkcionalo $E_X[\rho(\mathbf{r})]$ ir koreliacijos funkcionalo $E_C[\rho(\mathbf{r})]$ sumą. Pagrindinė DFT užduotis yra kuo tikslesnis pakaitinės koreliacijos funkcionalo aproksimavimas.

Funkcionalai

Visi nežinomi kintamieji Kohn – Sham'o teorijoje yra sutraukti į vieną narį – koreliacijos funkcionalą $E_{XC}[\rho]$, nuo kurio įvertinimo priklauso tankio funkcionalo teorijos tikslumas. Pati paprasčiausia tankio funkcionalo aproksimacija yra lokalaus tankio funkcionalo aproksimacija

(angl. local density approximation – LDA). LDA remiasi hipotetiniu tolygių elektronų dujų modeliu. Toks modelis atitinka idealizuoto metalo sandarą, kur sąveikaujantys elektronai egzistuoja tolygiai pasiskirsčiusio teigiamo krūvio (atomo branduolių) erdvėje. Šiame modelyje elektronų skaičius ir sistemos tūris yra begaliniai, $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$, tuo tarpu elektronų tankis yra baigtinis ir vienodas visoje erdvėje, $N/V = \rho$. Kadangi realiuose atomų ir molekulių dariniuose krūvio tankis yra kintantis, tokia aproksimacija nėra labai tiksli. Tačiau būtent elektronų dujų modelyje koreliacijos potencialas yra žinomas tiksliai, todėl tokia aproksimacija yra dažnai naudojama [31]. Pagrindinė LDA modelio prielaida yra koreliacijos energijos užrašymas tokiu integralu:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (9)$$

čia $\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))$ – koreliacijos energija vienai tolydžių elektronų dujų dalelei, kuri gali būti išskirta į pakaitinės ir koreliacijos energijas:

$$\varepsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_X(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(\rho(\mathbf{r})). \quad (10)$$

Pakaitinis narys ε_X , originaliai išvestas Bloch'o ir Dirac'o, yra lygus:

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi}}. \quad (11)$$

Nagrinėjant atviras sistemas, elektronų tankis LDA teorijoje gali būti išskirtas į α ir β sukinio elektronų tankius ir pakaitinė energija apibūdinama lokalaus sukinio-tankio aproksimacija (angl. local spin-density approximation – LSDA):

$$E_X^{LSDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \sum_{\sigma}^{\alpha, \beta} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (12)$$

LDA teorija taip pat aprašo koreliacijos funkcionalus. Keli populiariausi yra Vosko-Wilk-Nusair (VWN), Perdew-Zunger (PZ81), Perdew-Wang (PW92) funkcionalai.

Kadangi lokalaus tankio aproksimacija nėra pakankamai tiksli, kai nagrinėjamos sistemos su erdvėje nehomogeniškai pasiskirsčiusiu tankiu, buvo ieškota būdų, kaip atsižvelgti į realių sistemų netolydumą. Vienas iš pasiūlytų variantų buvo naudoti ne tik elektronų tankį $\rho(\mathbf{r})$ viename konkrečiame taške \mathbf{r} , bet įvertinti ir tankio gradientą $\nabla\rho$, taip atsižvelgiant į medžiagos nehomogeniškumą. Šio patobulinimo pagrindu konstruota apibendrinta gradiento aproksimacija (angl. generalized gradient approximation – GGA), kuri bendra forma užrašoma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int f(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \nabla\rho_{\alpha}, \nabla\rho_{\beta}) d\mathbf{r}. \quad (13)$$

Funkcijos f priklausomybė nuo elektronų tankio ir gradientų gali būti įvertinama pusiau empiriniais metodais, tačiau praktikoje E_{XC}^{GGA} funkcionalas dažnai yra padalijamas į pakaitinį ir koreliacijos narius:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (14)$$

Pakaitinę funkcionalo dalį galima užrašyti kaip:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (15)$$

čia $F(s_{\sigma})$ – nehomogeniškumo korekcijos daugiklis, kurio forma nustatoma remiantis skirtingais metodais. Funkcijos $F(s_{\sigma})$ argumentas s_{σ} yra vadinamas redukuotu tankio gradientu, kuris yra bedimensis dydis ir užrašomas kaip:

$$s_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (16)$$

Vienas iš populiariausių GGA pakaitinio funkcionalo pavyzdžių užrašant funkciją $F(s_{\sigma})$ yra B88 [32], kurio forma:

$$F_X^{B88}(s_{\sigma}) = 1 - \frac{\beta x_{\sigma}(s)^2}{1 + 6\beta x_{\sigma}(s) \sinh^{-1} x_{\sigma}(s)}. \quad (17)$$

B88 funkcionalas turi vieną nežinomą parametą – β , kurį Becke apskaičiavo derindamas Hartree-Fock'o pakaitinę energiją inertinėms dujoms [32]. Dar vienas dažnai naudojamas funkcionalas yra PBE [33]:

$$F_X^{PBE}(s_{\sigma}) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (18)$$

kuris turi dvi nežinomas konstantas κ ir μ , kurie taip pat gali būti nustatomi empiriškai. Kiti pakaitinių funkcionalų pavyzdžiai yra PW91, PBEsol ir kiti. Koreliacijos funkcionalai taip pat dažnai užrašomi kaip funkcijos, priklausančios nuo argumento s_{σ} , ir dažniausiai sutinkami koreliacijos funkcionalai yra PW91, PBE, PBEsol, LYP ir pan. Pakaitiniai ir koreliacijos funkcionalai tuomet susiejami į vieną pakaitinės koreliacijos funkcionalą E_{XC}^{GGA} , pavyzdžiui, PBE (susieja PBE pakaitinius ir PBE koreliacijos funkcionalus), BLYP (B88 ir LYP funkcionalai), PW91 (PW91 ir PW91) ir t. t. Visų šių funkcionalų nežinomi parametrai dažniausiai nustatomi empiriškai, tačiau egzistuoja GGA funkcionalai, kurie parametrizuojami atsižvelgiant į eksperimentinius duomenis. Keli pusiau-empirinių pakaitinės koreliacijos funkcionalų pavyzdžiai yra mPW91 (mPW91 pakaitiniai ir PW91 koreliacijos funkcionalai) bei BPBE (B88 ir PBE).

Kita tankio DFT funkcionalų klasė yra hibridiniai metodai, kurie derina Hartree – Fock'o teorijoje gauta tikslią pakaitinę energiją su DFT metodo koreliacijos energija. Remiantis adiabatines jungties teorija (angl. adiabatic connection), pakaitinės koreliacijos energiją galima užrašyti per integralą:

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^{\lambda} d\lambda, \quad (19)$$

čia λ nusako tarpelektronines sąveikų stiprumą: kai $\lambda = 0$, nagrinėjama nesąveikaujanti sistema, todėl neklasikinė energija neatsižvelgia į koreliacinius reiškinius ir gali būti apskaičiuota tiksliai, kai $\lambda = 1$, koreliaciniai reiškiniai pilnai pasireiškia sistemoje, ir pakaitinės koreliacijos energija gali būti apskaičiuojama pakankamai tiksliai pasitelkus bet kurią DFT funkcionalą. Tačiau pakaitinės koreliacijos energija tarpinėms λ vėrtėms nėra žinoma, todėl energijos vėrtėms nustatyti

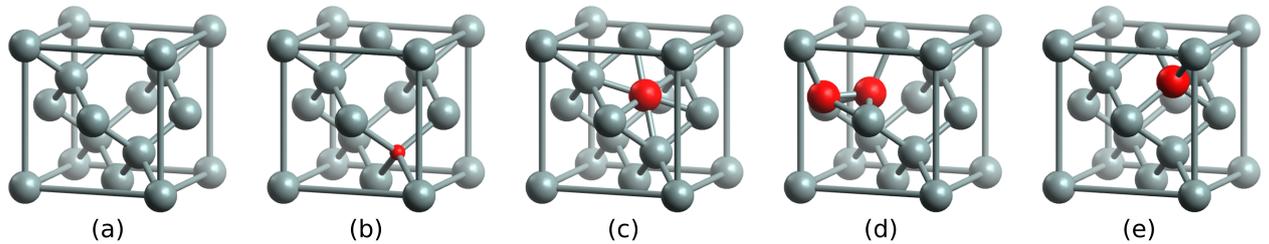
naudojamos įvairios aproksimacijos. Pavyzdžiui, dažniausiai naudojamas hibridinis funkcionalas B3LYP užrašomas taip [34]:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{VWN}. \quad (20)$$

B3LYP derina Hartree-Fock'o teorijos pakaitinę energiją su LSDA pakaitiniais ir koreliacijos (VWN) funkcionalais bei GGA B88 pakaitiniais ir LYP koreliacijos funkcionalais. B3LYP turi tris konstantas (a , b ir c), kurios nustatomos pusiau-empiriškai ir jos lemia kokia svarba bus suteikiama koreliacijos reiškiniams. Kiti populiarūs hibridiniai funkcionalai yra PBE0 ir HSE.

Silicio defektų modeliavimas kvantinės chemijos metodais

Priklausomai nuo medžiagos struktūros ir cheminių savybių, skirtingi DFT funkcionalai lemia nevienodą medžiagos savybių įvertinimą – rezultatų tikslumas priklauso nuo funkcionalo tipo ir jo suderinamumo su nagrinėjama sistema. Defektų turinčios sistemos pakeičia medžiagos elektronines savybes ir tiksliam jų įvertinimui svarbu parinkti tinkamą funkcionalą. Viename iš tyrimų [10] buvo lyginami DFT metodai – apibendrintos gradientų aproksimacijos PW91 (GGA) ir lokalaus tankio aproksimacijų (LDA) funkcionalai, bei kvantinis Monte – Carlo (DMC) metodas, ir jais suskaičiuotų defektų relaksacijos energijos. Nuosavieji silicio kristalo defektai gali būti kelių tipų, keletas jų yra parodyti 2 pav. (b) – (e). Vakansija (b) yra tuščias gardelės mazgas ir ji sukuriamą, kai dėl įvairių vidinių ar išorinių priežasčių atomas yra išmušamas iš savo pozicijos gardelėje. Gardelės poziciją palikę atomai relaksuoja į pozicijas tarp gardelės mazgų ir tokie atomai yra vadinami tarpmazginiais (angl. interstitial) atomais. Tarpmazginio atomo tipas priklauso nuo jo geometrijos artimiausių jam kaimynų atžvilgiu: šešiakampis (angl. hexagonal) (c) defektas yra šešiakampį primenančios figūros viduje, trikampis (angl. split-<110>) (d) tarpmazginis atomas pastumia vieną iš kristalo atomų esančių (1 1 0) plokštumoje, taip sudarydamas defektą, susidedantį iš dviejų atomų, tetraedrinis (e) defektas yra iš 4 atomų sudaryto tetraedro centre. Kiti nuosavieji defektai yra į ryšio vidurį įterpiamas atomas (angl. bond-centred), trikampis (1 0 0) plokštumos (angl. split-<100>) defektai, tačiau jų formavimosi energija yra palyginti didelė, todėl jie nagrinėjami rečiau. Minėtame tyrime [10] atlikti DFT skaičiavimai parodė, jog trikampis ir šešiakampis defektai yra stabiliausi ir skirtumas tarp jų energijų nėra didelis. DMC atveju, tiek 16, tiek 54 atomų gardelėje stabiliausias yra šešiakampis defektas. Gauti rezultatai parodė, jog DFT metodų atveju gautos susiformavimo ir migracijos energijos yra mažesnės nei eksperimentiškai gautos aktyvacijos energijos vertės [10], tačiau GGA aktyvacijos energija bendru atveju yra didesnė už LDA gautas vertes [35][36]. Defektų tyrimuose DFT funkcionalai (dažniausiai LDA ir GGA) neretai susiduria su draustinių energijų tarpo pločio netikslaus įvertinimo problema. Vienas iš šios problemos sprendimų būdų yra derinti LDA su kvazi-dalelių energijos skaičiavimais G_0W_0 aproksimacijoje, kas sumažina elektronų sąveikos su jais pačiais paklaidą ir pakoreguoja draustinių energijų tarpo plotį [37].



2 pav. Taškiniai defektai bazinėje silicio gardelėje: (a) grynas silicis, (b) vakansija, (c) šešiakampis, (d) trikampis, (e) tetraedrinis tarpmazginiai defektai

1.3 Elektroninės savybės

Kieto kūno laidumo savybes lemia elektronų tarpusavio sąveika, sąveika su jonais, elektronų reakcija į išorinį elektrinį lauką ir pan. Nagrinėjant elektronines savybes kristaliniuose kietuosiuose kūnuose svarbu atsižvelgti į gardelės periodinę struktūrą. Puslaidininkinio kristalo elektronines savybes gerai iliustruoja elektroninių lygmenų atvaizdavimas per juostines diagramas, iš kurių gaunama informacija apie kristalo laidumo savybes bei regionus, kur elektronų banginės funkcijos neegzistuoja, t. y. informacija apie draustinių energijų tarpo dydį. Juostinių diagramų interpretavimui pasitarnauja būsenų tankio skaičiavimai. Visi šie skaičiavimai padeda įvertinti pokyčius, atsirandančius elektroninėje struktūroje, kai kristalo aplinkoje sugeneruojamas defektas. Todėl verta panagrinėti jų realizavimą skaitmeniškai ir atsižvelgti į jau atliktuose tyrimuose ir skaičiavimuose gautus rezultatus.

1.3.1 Juostinės diagramos

Kai dalelė juda periodinio potencialo aplinkoje, ją charakterizuojanti banginė funkcija aprašoma Bloch'o funkcijomis [38]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (21)$$

čia $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – periodinė funkcija, kurios periodas toks pats kaip ir kristalo gardelės, t. y. $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T})$, čia \mathbf{T} – transliacinis vektorius Bravais gardelėje. Kai \mathbf{k} kinta visoje atvirkštinėje erdvėje, energijos lygmenys taškuose, atskirtuose per atvirkštinės gardelės vektorių \mathbf{K} , bus identiški [38]:

$$\varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}} = \varepsilon_{n,\mathbf{k}}, \quad (22)$$

čia n indeksu pažymimas n -tasis elektroninis lygmuo. Kiekvienas lygmuo n yra nusakomas funkcija $\varepsilon_n(\mathbf{k})$, kuri yra vadinama energijos juosta. Šių funkcijų rinkinys yra apibrėžiamas kaip kristalo juostinė struktūra.

Juostinė diagrama pateikia nemažai informacijos apie kieto kūno elektronines būsenas. Daugiausiai informacijos galima gauti nagrinėjant energijos juostas arti Fermi arba cheminio

potencialo lygmenų. Šie energijos lygmenys yra išsidėstę per valentinę ir laidumo juostas skiriančią draustinių energijų tarpą. Gryname puslaidininkyje draustinių energijų tarpe energijos juostos nesusidaro ir elektroninės būsenos neegzistuoja. Cheminio potencialo padėtis draustinių energijų juostoje nusako puslaidininkio laidumo savybes – per vidurį tarp valentinės ir laidumo juostų esantis cheminis potencialas būdingas grynam puslaidininkiiui, tuo tarpu cheminis potencialas arti laidumo juostos būdingas n -tipo priemaišoms, o arčiau valentinės juostos viršaus – p -tipo priemaišoms. Tuo tarpu Fermi energija nusako aukščiausią elektronų užimamą lygmenį absoliutaus nulio temperatūroje. Puslaidininkiuose Fermi energija yra ties valentinės juostos maksimumu. Metaluose, absoliutaus nulio temperatūroje cheminis potencialas ir Fermi lygmuo beveik sutampa ir kerta elektronų energijų būsenas. Temperatūrai kylant jie gali šiek tiek skirtis, dėl atsirandančių būsenų tankio netolygumų ir panašių procesų. Kvantinėje chemijoje visi skaičiavimai atliekami absoliutaus nulio temperatūros atžvilgiu, todėl cheminis potencialas neskaičiuojamas, tačiau Fermi energija gali būti įvertinama tiksliai. Juostinės diagramos taip pat suteikia informacijos apie efektinę masę. Juostos kreivumas yra tiesiogiai susijęs su efektine mase – kuo labiau išlinkusi energijos juosta, tuo mažesnė krūvininko efektinė masė.

Skaitmeniškai juostinė struktūra gali būti skaičiuojama taikant empirinius arba *ab initio* metodus. Vienas iš dažniausiai taikomų empirinių metodų yra stipraus ryšio aproksimacija (angl. tight-binding approximation). Stipraus ryšio aproksimacijoje daroma prielaida, jog elektronai yra stipriai surišti su atomais ir sąveikauja su kitais atomais ir elektronais minimaliai, o banginės funkcijos yra aprašomos atominių orbitalių rinkiniu. Stipraus ryšio skaičiavimai pasižymi sparta, tačiau geriausiai tinka tik vidinių elektronų sluoksnių nagrinėjimui. *Ab initio* skaičiavimai atliekami naudojant kvantinės chemijos metodus, pavyzdžiui, tankio funkcionalo teoriją (DFT) ar Hartree – Fock'o metodą. DFT yra plačiai naudojamas elektroninių savybių tyrimams, ir parinkus tinkamą funkcionalą konkrečiam atvejui, duoda gerus, su eksperimentų duomenimis sutinkančius, rezultatus.

1.3.2 Būsenų tankis

Būsenų tankis (angl. density of states, DOS) nusako elektroninių būsenų kiekį prie skirtingų energijos verčių. Būsenų tankį ir juostinę struktūrą sieja lygtis [39]:

$$g_n(\varepsilon) = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla\varepsilon_n(\mathbf{k})|}, \quad (23)$$

čia $S_n(\varepsilon)$ – integruojama energijos paviršiaus dalis, $\nabla\varepsilon_n(\mathbf{k})$ – paviršiaus normalės vektorius, kurio dydis yra lygus $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ kitimo spartai normalės kryptimi.

Skaitmeninis realizavimas

Vienas iš galimų metodų DOS integralų aproksimavimui yra pagrįstas dviem idėjomis: tikrinių verčių ir funkcijų skleidimas Fourier eilute ir nuo energijos priklausančių dydžių skleidimas Legendre polinomais. DOS funkcija gali būti perrašoma kaip [39]:

$$\begin{aligned}\rho(\varepsilon) &= \sum_{j=1}^p \rho^{(j)}(\varepsilon), \\ \rho^{(j)}(\varepsilon) &= \frac{1}{V_B} \int_{BZ} R^{(j)}(\mathbf{k}) \delta[\varepsilon - \varepsilon^{(j)}(\mathbf{k})] d\mathbf{k},\end{aligned}\tag{24}$$

čia j – juostos numeris, p – juostų skaičius, lygus atominių orbitalių numeriui, tenkančiam kiekvienam kristalo narveliui, $\delta[\dots]$ – Heaviside funkcija. Pilnoji DOS $\rho(\varepsilon)$ susideda iš atskirų energijos juostų indėlio $\rho^{(j)}(\varepsilon)$. Svorinė funkcija $R^{(j)}(\mathbf{k})$ charakterizuoja konkretų DOS ir gali būti išskirta į tris tipus [39]:

1. Svorinė funkcija, kuri nepriklauso nuo vektoriaus \mathbf{k} (pvz. $R_0^{(j)}(\mathbf{k}) = 2$ [39]) yra naudojama skaičiuoti pilnąjį DOS j -tajai juostai ir gali būti panaudojama Fermi energijos nustatymui.
2. Antrasis svorinės funkcijos variantas užrašomas per DOS projekciją į atomines orbitales μ ir ν . Suintegravus tokią svorinę funkciją (24) formulėje, gaunama krūvio tankio matrica.
3. Trečias svorinės funkcijos variantas nusako pilnojo DOS projekciją į nagrinėjamos sistemos atomines orbitales, remiantis Mulliken'o analize.

Toliau taikoma interpoliacijos schema, siekiant nustatyti svorinio koeficiento $R^{(j)}(\mathbf{k})$ ir $\varepsilon^{(j)}(\mathbf{k})$ išraiškas Fourier erdvėje. Pirmas žingsnis, norint aproksimuoti (24) lygties integralą, yra suskirstyti atvirkštinę erdvę į tinklelį, remiantis Monkhorst'o schema, apsibrėžiant naujus atvirkštinės gardelės vektorius:

$$\mathbf{k}_i = (i_1/s_1)\mathbf{b}_1 + (i_2/s_2)\mathbf{b}_2 + (i_3/s_3)\mathbf{b}_3,\tag{25}$$

čia \mathbf{b}_j – atvirkštinės gardelės vektoriai, s_j – traukimosi daugikliai (angl. shrinking factors), kurie nusako, į kiek dalių bus padalinta atvirkštinė erdvė, i_j – koeficientas, kurio vertės yra tarp 0 ir s_j . Visi Monkhorst'o tinklelio taškai priklauso aibei K , $\mathbf{k}_i \in K$, tačiau dominantys taškai yra išsidėstę neredukuotoje Brillouin'o zonoje ir yra apibrėžiami aibe K' . Kiekvienas taškas K' aibėje turi geometrinį svorį w_i , kurio vertė priklauso nuo neekvivalenčių \mathbf{k} vektoriaus verčių skaičiaus.

Toliau sukonstruojama supergardelė, kurios vektorius yra \mathbf{h} ir kurią charakterizuoja svoriniai koeficientai W_h . Tokios supergardelės energijos ir svorinio koeficiento lygtys po Fourier transformacijos [39]:

$$\tilde{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \sum_{m=0}^M W_m \tilde{\varepsilon}_m A_m(\mathbf{k}), \quad (26)$$

$$\tilde{\varepsilon}_m = \sum_{\mathbf{k}_i \in K'} w_i A_m(\mathbf{k}_i) \varepsilon(\mathbf{k}_i),$$

$$\tilde{R}_{\mu\nu g}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{h} \in G} W_h \tilde{\alpha}_{\mu\nu h} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{g} + \mathbf{h})], \quad (27)$$

$$\tilde{\alpha}_{\mu\nu h} = \frac{2}{S} \sum_{\mathbf{k}_i \in K} a_\mu^*(\mathbf{k}_i) a_\nu(\mathbf{k}_i) \exp(-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{h}),$$

čia $A_m(\mathbf{k})$ – skleidinys realiomis simetrizuotomis plokščiosiomis bangomis, kuris yra asocijuotas su svoriniais koeficientais W_m , \mathbf{g} – tiesioginės bazinės gardelės vektorius. Sumavimas per m vertes atsiranda dėl svorinės funkcijos simetrizavimo [39]. Šios apytikslės išraiškos gali būti statomos į (24) lygtį, telieka tik įvertinti integralą, kuris įvertinamas atliekant DOS skleidimą Legendre polinomais:

$$\Phi_\gamma(x) = \sum_{i=0}^{\gamma} c_i^{(\gamma)} x^i, \quad -1 \leq x \leq 1. \quad (28)$$

Padarius kintamųjų pakeitimą (A ir B yra nagrinėjamos juostos minimumas ir maksimumas)

$$x(\varepsilon) = q\varepsilon - r, \quad q = 2/(B - A), \quad r = (B + A)/(B - A), \quad (29)$$

(24) lygties integralą galima užrašyti per [39]

$$\rho'(x) = \sum_{\gamma} \tilde{f}_{\gamma} \Phi_{\gamma}(x), \quad (30)$$

čia funkcija \tilde{f}_{γ} :

$$\tilde{f}_{\mu\nu g\gamma} = \frac{1}{h_{\gamma}} \sum_{m=0}^M \tilde{R}_{\mu\nu gm} \tilde{F}_{m\gamma}, \quad (31)$$

čia h_{γ} – su taškine grupe susietų operatorių skaičius, $\tilde{F}_{m\gamma}$ – Fourier–Lagrange koeficientai, kurių vertės nustatomos naudojantis rekursine priklausomybe [39].

1.3.3 Elektroninių savybių tyrimai puslaidininkiuose

Elektroninės defektų savybės puslaidininkiuose yra tiriamos plataus masto srityse. Defekto sukinių savybėmis domisi kvantinės informacijos mokslai. Paramagnetinio defekto arba defekto branduolio sukinyje gali būti kontroliuojamas elektriniais ir magnetiniais laukais, todėl sudaro puikias sąlygas defektą naudoti kubito užkodavimui [40]. Virpesinių infraraudonųjų (IR) ir Ramano spektrų tyrimai silicyje su defektais parodo pakitusias spektrų struktūras. Pakeitus keletą silicio atomų azoto atomais, IR spektre atsiranda smailė, kuri savo intensyvumu yra bent 20 kartų didesnė nei kitos smailės [41]. Dominuojančios smailės IR spektre atsiranda ir tarpmazginių azoto atomų atveju [42]. Tarpmazginių deguonies atomų silicyje įtaka pastebima Ramano spektre sugeneruotomis mažo intensyvumo smailėmis, kurios išsidėsto ties bangos ilgiais, didesniais nei būdinga grynam siliciui [43].

Vieni iš aktualių elektroninių savybių tyrimo objektų yra puslaidininkinės supergardelės. Supergardelė yra dirbtinai sukurtas darinys, sudarytas iš viena po kitos išdėliotų plonų cheminių junginių sluoksnių. Supergardelės gali būti panaudojamos astronomijoje, gravitacinių bangų fiksavimo prietaisuose, aukštos energijos fizikoje ir pan. Tokiose srityse supergardių principu pagamintiems prietaisams tenka susidurti su ekstremaliomis radiacijos sąlygomis – rentgeno spinduliais, neutronais, elektronais ir t. t. – todėl supergardelėse dažnai sugeneruojami įvairaus tipo defektai, galintys pakenkti prietaiso veikimo kokybei.

Vienos iš svarbiausių struktūrų, sudarančių supergardeles, yra galio arsenido / aliuminio arsenido (GaAs/AlAs) supergardelės. Dažniausi GaAs/AlAs struktūros supergardelėse pasitaikantys defektai yra vakansijos, tarpmazginiai galio, arseno, arba aliuminio defektai bei defektai gaunami sukeitus skirtingo tipo atomus vietomis (angl. antisite defects).

Viename iš tyrimų buvo nagrinėjamos taškinių defektų elektroninės savybės sumodeliuotose GaAs/AlAs supergardelėse [44]. Tyrime buvo naudojama tankio funkcionalo teorija su hibridiniu HSE funkcionalu. Vienas iš tyrime nagrinėtų defektų yra vakansija, kuri gaunama pašalinus atomą iš supergardelės. Artimiausi vakansijai atomai relaksuoja į pozicijas arčiau vakansijos. Dėl vakansijos atsiradimo pakinta juostinės GaAs ir AlAs diagramos. Pašalinus galio arba aliuminio atomus, juostinėje diagramoje arti valentinės juostos atsiranda naujos defektų nulemtos juostos [44]. Tuo tarpu arseno vakansijos nulemtos juostos atsiranda arčiau laidumo lygmens. Kadangi arseno defektas elgiasi kaip n -tipo priemaišinis atomas, Fermi lygmuo juostinėje diagramoje pasislenka arčiau laidumo lygmens. Galiausiai šie skaičiavimai rodo, jog arseno vakansijos pakeičia medžiagos savybes į artimesnes metalams savybes, tuo tarpu galio ir aliuminio vakansijos ženkliai sumažina draustinių juostų tarpą.

Kai į supergardelės sistemą įterpiamas papildomas galio arba aliuminio atomas, Fermi lygmuo pasislenka arčiau laidumo juostos apačios ir netgi ją kerta, kadangi tarpmazginiai III grupės atomai šiuo atveju veikia kaip donorinės priemaišos, dėl to medžiaga pasižymi metalams būdingomis savybėmis. Dėl arseno tarpmazginio atomo atsirandančios struktūros išsidėsto arčiau laidumo lygmens, tuo tarpu Fermi lygmuo yra maždaug ties šiomis defekto sukurtomis juostomis. Sistema su arseno tarpmazginiais atomais taip pat pasižymi metališkumu.

Elektroninės struktūros skaičiavimai taip pat atliekami tiriant radiacijos apšvitintus silicio detektorius. Viename iš silicio defektų tyrimų [27] buvo sumodeliuota trivakansija skirtinguose konfigūracijose (žr. 1.1 skyrių) ir ištirta jos elektroninė struktūra remiantis DFT skaičiavimais. Energijos skaičiavimai parodė, jog relaksavusios neutralios FFC konfigūracijos (1 pav. (d)) trivakansijos energija yra tapati pagrindinio energijos lygmens energijai, o PHR struktūra (1 pav. (a)) pasižymi metastabilumu. Tuo tarpu krūvį turintys defektai yra stabiliausi PHR konfigūracijoje, nepriklausomai nuo krūvio ženklo. Neutrali trivakansija sudaro papildomas juostas draustinių

energijų tarpe ir jos atvaizduojamos juostine struktūra [111] kryptimi 512 atomų silicio gardelėje. PHR struktūros defektas sukuria dvi juostas esančias arčiau valentinio lygmens, kurios lemia trivakansijos savybes, panašias į gilaus donoro ir akceptorius savybes. Žemesnės energijos juosta yra pilnai užimta ir dėl jos jonizacijos šis lygmuo yra donorinis, tuo tarpu akceptorinė aukštesnė energijos juosta veikia kaip elektronų gaudyklė. Šių lygmenų formavimąsi nulemia du nestabilūs ryšiai (angl. dangling bonds) prie vakansijų (žr. 1 pav. (a), nestabilūs ryšiai pažymėti raudonai). Relaksavusi FCC geometrija, kai šešių atomų žiedą silicyje pakeičia trijų atomų žiedas, kiekvieno žiedą sudarančių atomų Si_i (čia $i = 1, 2, 3$) ryšiai su artimiausiais atomais ženkliai pakinta. Ryšių Si_i-Si_b ir Si_i-Si_c ilgis po relaksacijos yra 2.435 Å, o ryšių Si_i-Si_a ir $Si_i-Si_{a'}$ ilgis yra 2.593 Å [27]. Lyginant juos su idealaus kristalo artimiausių silicio atomų ryšio atstumu, kuris yra lygus 2.335 Å, akivaizdu, jog relaksavusios geometrijos ryšių ilgis yra ženkliai didesnis. Kampai tarp ryšių taip pat yra smarkiai deformuojami, ir trijų žiedą sudarančių atomų ryšiai su a ir a' atomais ($Si_a-Si_i-Si_{a'}$) sudaro tris skiriančiosios (angl. antibonding) orbitalės lygmenis juostinėje struktūroje netoli laidumo juostos apačios. Jos sudaro singleto ir dubleto orbitalių porą. Taigi, trivakansija smarkiai pakeičia silicio elektronines savybes ir sukelia eilę nepageidaujamų procesų dalelių detektoriuose.

2 Darbo metodika

Šiame darbe tiriamos silicio taškinių defektų elektroninės savybės – juostinė struktūra ir būsenu tankis. Skaičiavimai atliekami naudojantis CRYSTAL17 programiniu paketu [45]. CRYSTAL17 programą sudaro du vykdomieji failai – *crystal*, skirtas skaičiuoti banginėms funkcijoms ir atlikti geometrijos optimizavimą, ir *properties*, skirtas banginių funkcijų analizei.

Programos *crystal* duomenų failas yra sudarytas iš trijų blokų: geometrijos, bazinių funkcijų ir SCF skaičiavimo parametrų. Geometrijos bloke nurodoma nagrinėjamos sistemos dimensija, kuri šiuo atveju yra kristalas. Taip pat nurodoma gardelės kristalografinė grupė bei informacija apie bazinės gardelės vektorius. Kadangi defektų konstravimui reikalinga didesnė gardelė, ji sugeneruojama pasinaudojant raktažodžiu SUPERCEL. Gardelė apibrėžiama naujais bazinės gardelės vektoriais, kurie yra primityvaus narvelio vektorių tiesinė kombinacija, trimačiu atveju:

$$\mathbf{b}'_i = e_{i1}\mathbf{b}_1 + e_{i2}\mathbf{b}_2 + e_{i3}\mathbf{b}_3, \quad (32)$$

čia $i = 1, 2, 3$ – naujo vektoriaus numeris. Duomenų faile nurodoma 3×3 e_{ij} koeficientų matrica. 216 atomų gardelė gaunama nurodžius matricą, kurios diagonalūs elementai yra lygūs -3, o nediagonalūs nariai lygūs 3. Pritaikius tokią matricą sugeneruojama kubinė supergardelė.

Sugeneruotai gardelei atliekamas geometrijos optimizavimas. Dėl didelių skaičiavimo laiko kaštų, optimizuojami tik patys tarpmazginiai atomai ir artimiausi jų kaimynai. CRYSTAL17 taiko kvazi-Niutono optimizavimo strategiją [46]. Kiekvieną kartą, kai yra skaičiuojama pilnoji sistemos energija, kartu suskaičiuojamos ir naujos gradientų vertės. Hessian'o (antrųjų išvestinių) matrica atnaujinama pagal BFGS algoritmą. Optimizavimas baigiamas, kai išpildomos konvergavimo sąlygos. Po kiekvienos iteracijos patikrinamos gradiento ir koordinacių poslinkio didžiausios absoliutinės vertės, bei vidutinės kvadratinės paklaidos vertės, ir jeigu visi keturi dydžiai yra mažesni nei konvergavimo kriterijus, optimizavimas yra baigiamas.

Banginės funkcijos ir energijos skaičiavimai atliekami naudojant tankio funkcionalo teoriją. Naudojamas apibendrintosios gradiento aproksimacijos funkcionalas PBE, pritaikytas skaičiavimams atliekamiems kietuosiuose kūnuose [47]. Kartu su PBE funkcionalu naudojamos pob-TZVP-rev2 bazinės funkcijos [48]. Bazinių funkcijų koeficientai kiekvienai orbitalei nurodomi antrame duomenų failo bloke. Trečiajame bloke nuodomi SCF parametrai reikalingi banginės funkcijos skaičiavimui. Banginės funkcijos skaičiavimams atlikti, atvirkštinė erdvė transformuojama į Pack-Monkhorst'o tinklelį. Tinklelį apibūdinantis parametras yra traukimosi daugiklis (angl. shrinking factor) IS ir jis yra nurodomas programoje. Kartu nurodomas ir antras traukimosi daugiklis ISP, skirtas apibūdinti Gilat'o tinklelį, naudojamą tankio matricos ir Fermi energijos skaičiavimuose. Nurodžius visus šiuos parametrus galiausiai suformuojamas duomenų

failas, kuris vykdomas programa *crystal* ir po atliktų skaičiavimų turime failus su skaičiavimų informacija ir bangine funkcija, kuri pateikiama dvejetainiu pavidalu.

Juostinės struktūros ir būsenų tankio skaičiavimai

Vienelektroninės kristalo savybių ir banginės funkcijos analizė *CRYSTAL17* programoje atliekama vykdant *properties* programinį kodą, jam nurodžius failą, kuriame saugoma banginių funkcijų informacija, gauta įvykdžius *crystal* programinį kodą. Šiame darbe atliekami silicio juostinės struktūros ir būsenų tankio skaičiavimai.

Juostinė struktūra skaičiuojama naudojantis BAND raktažodžiu. Pavyzdinis duomenų failas atrodo taip:

```
BAND
Si
2 2 200 226 990 1 0
1 1 1 0 0 0
0 0 0 1 0 1
END
```

Sekančioje eilutėje po raktažodžiu (trečioje eilutėje) nurodomi kintamieji, nusakantys kokiomis trajektorijomis bus brėžiamos juostos Brillouin'o zonoje. Pirmasis kintamasis yra parametras NLINE, kuris nusako segmentų skaičių atvirkštinėje erdvėje, per kuriuos bus brėžiami juostinių diagramų pjūviai. Antrasis skaičius ISS yra daugiklis, kuris nusako, kaip atvaizduojamos pasirinktų Brillouin'o zonos taškų koordinatės. Pavyzdžiui, simetrijos taško X koordinatės FCC gardelėje yra lygios $(1/2, 0, 1/2)$, ir jeigu parametą parenkame lygų $ISS = 4$, duomenų faile užrašomos X koordinatės yra $(2, 0, 2)$. Iš esmės, ISS nusako bendrą vardiklį tarp dominančių simetrijos taškų koordinatė. Programa leidžia pasirinkti variantą nurodyti simetrijos taškus lotyniška abėcėle ir tai galima padaryti su parametro verte lygia $ISS = 0$. Trečias eilutės narys NSUB nusako k taškų skaičių kiekvienoje trajektorijoje – tai iš esmės nurodo linijų glotnumą gautoje juostinėje struktūroje. Ketvirtas ir penktas skaičiai yra pirmosios ir paskutinės juostų numeriai, kurios bus braižomos diagramoje. Pilnasis juostų skaičius priklauso nuo bazinę gardelę sudarančių atomų skaičiaus ir jiems taikomų bazinių funkcijų rinkinio. Kadangi arčiau branduolio esantys elektronai tiesiogiai nedalyvauja ryšio su kitais atomais sudaryme, o jų atominės orbitalės yra plokščios ir pasižymi žema energija, dalis vidinių elektronų orbitalių yra atmetamos. Šiuo atveju atmetamų orbitalių skaičius sudaro pusę vidinių elektronų orbitalių. Vidiniams elektronams tenkančių orbitalių skaičius ir pilnasis orbitalių skaičius yra nurodyti *crystal* skaičiavimo duomenų faile, jais remiantis ir užrašytas skaičiuojamų juostų intervalas. Paskutiniai du parametrai yra susiję su gautų rezultatų atvaizdavimu ir išvedimu į failus. Toliau seka NLINE skaičius eilučių, kuriose nurodomi Brillouin'o zonos taškai, per kuriuos bus braižoma juostinė struktūra. Simetrijos taškai gali būti nurodomi lotyniška abėcėle, arba jų koordinatėmis Bravais gardelėje, priklausomai nuo nurodytos ISS

parametro vertės. Nurodžius šiuos parametrus, vykdoma *properties* programa, ir gaunamas nurodytų juostų energijos spektras, kurio vertės išvedamos į failą ir vėliau apdorojamos.

Būsenų tankio duomenų failo pavyzdys atrodo taip:

```
NEWK
12 12
1 0
DOSS
0 5000 226 990 1 10 0
END
```

Prieš skaičiuojant būsenų tankį, būtina atlikti Kohn-Sham'o hamiltoniano tikrinių vektorių ir tikrinių verčių skaičiavimus. Tikriniai vektoriai įvertinami kiekviename atvirkštinės erdvės taške k , sudarant Pack-Monkhorst'o tinklėlį [46]. Skaičiavimai atliekami nurodžius raktažodį NEWK ir tinklėlį nusakančius daugiklius: traukimosi daugiklį Pack-Monkhorst'o tinkleliui (žr. 1.3.2 skyrių), ir antrą traukimosi daugiklį Gilat'o tinkleliui. Traukimosi daugikliai parenkami tokie patys kaip ir *crystal* skaičiavimuose, taip užtikrinant, kad nebūtų prarastas skaičiavimų tikslumas. Ar Fermi energija bus skaičiuojama nurodo pirmasis parametras sekančioje eilutėje, o antrasis skaičius yra skirtas duomenų išvedimo formatui pasirinkti. Toliau seka būsenų tankio parametrai, pradedami raktažodžiu DOSS. Pirmasis parametras NPRO yra būsenų tankio projekcijų skaičius. CRYSTAL17 leidžia skaičiuoti būsenų tankio projekcijas į konkrečias orbitales arba konkrečių atomų orbitales, tačiau šiuo atveju skaičiuojama tik pilnasis būsenų tankis, nurodžius $NPRO = 0$. Toliau seka taškų skaičius energijos ašyje. Po to, kaip ir juostų struktūros skaičiavimo atveju, pirma ir paskutinė orbitalė, kurioms atliekami būsenų tankio skaičiavimai. Penktas ir septintas parametrai analogiškai yra duomenų atvaizdavimo ir spausdinimo variantų parametrai. Tarp jų esantis šeštasis eilutės parametras yra Legendre polinomo laipsnis, naudojamas būsenų tankio skleidimui, pagal (28) ir (31) formules. Kadangi šiame tyrime skaičiuojamas tik pilnasis būsenų tankis, DOSS komandos aprašymas yra baigiamas, ir duomenų failas yra paruoštas būsenų tankio skaičiavimui atlikti.

3 Rezultatai

CRYSTAL17 skaičiavimai buvo atlikti Vilniaus universiteto aukšto našumo superkompiuteryje „VU HPC“.

Skaičiavimuose buvo modeliuojama silicio supergardelė su defektais, kurių geometrinė struktūra pavaizduota 2 pav. Šiame darbe buvo nagrinėjami vakansijos (b), trikampis (d) ir tetraedrinis (e) defektai. Šešiakampio defekto (2 pav. (c)) sumodeliuoti nepavyko, kadangi jo geometrijos optimizavimas reikalauja daugiausiai laiko kaštų iš pateiktų defektų. Praeitame darbe [49] buvo modeliuojama 54 atomų gardelė, gauti rezultatai parodyti 5-8 pav. Šiame darbe buvo modeliuojama 216 atomų gardelė. Buvo vykdoma sistemos geometrijos optimizacija artimiausiems defektui kaimynams, todėl visi gauti rezultatai galioja relaksavusios geometrijos gardelei. Banginės funkcijos skaičiuotos naudojantis DFT GGA-PBEsol funkcionalu. Naudotos pob-DVZP-rev2 bazinės silicio funkcijos. Optimali gardelės konstanta elementariai gardelei be defektų su turimomis bazinėmis funkcijomis ir DFT funkcionalu nustatyta lygi 5.44 Å (eksperimentiškai gauta gardelės konstanta yra 5.43 Å [50]). Draustinės energijos tarpas nustatytas lygus 0.70 eV (eksperimentinė vertė yra lygi 1.17 eV [51]).

Silicio su defektais elektroninėms savybėms įvertinti skaičiuojamos juostinės diagramos ir būsenų tankio priklausomybės. Juostinė diagrama k -erdvėje brėžiama per kelis FCC struktūros gardelei būdingus simetrijos taškus: $L(1/2, 1/2, 1/2)$, $\Gamma(0, 0, 0)$ ir $X(1/2, 0, 1/2)$. Juostinėse diagramose Fermi lygmuo yra sunormuotas į 0 ir yra pažymėtas raudona linija. Energijos juostų vertės taip pat atidėtos 0 atžvilgiu. Būsenų tankis kiekvienu atveju yra sunormuotas į vieneta.

Gryno silicio gardelės atveju (žr. 3-4 pav.), kaip ir būdinga puslaidininkiams, Fermi lygmuo liečia valentinės juostos viršutinės būsenas. Sistemoje sugeneravus defektą, juostinė struktūra ir Fermi lygmens padėtis jos atžvilgiu ženkliai pakinta. Visų pirma, pasikeičia Fermi lygmens padėtis, kaip galima matyti 1 lentelėje. Gardelėje atsiradus defektui, Fermi lygmuo visais atvejais pasislenka į aukštesnių energijų sritį, arčiau laidumo juostos. Fermi lygmuo su tetraedriniu defektu, nepriklausoma nuo gardelės dydžio, turi didžiausią energiją, lyginant su kitais defektais. Fermi lygmuo, artimiausias gryno silicio sistemai, yra silicio gardelėje su trikampi defektu 216 atomų sistemoje, tuo tarpu 54 atomų gardelėje žemiausia Fermi energija pasižymi vakansijos defektas. Defektų formavimosi energijos vertės po defektų geometrijos optimizavimo surašytos 2 lentelėje. Formavimosi energija gaunama iš defektų pilnosios energijos atėmus gryno silicio pilnąją energiją (silicio be defektų pilnoji energija lygi $E = 7796.87142$ eV). Lentelėje surašytos vertės yra sunormuota atomų skaičiui. 54 atomų gardelėje žemiausia energija pasižymi vakansija, o žemiausią energiją turintis tarpmazginis atomas yra trikampus defektas. Tuo tarpu 216 atomų gardelėje

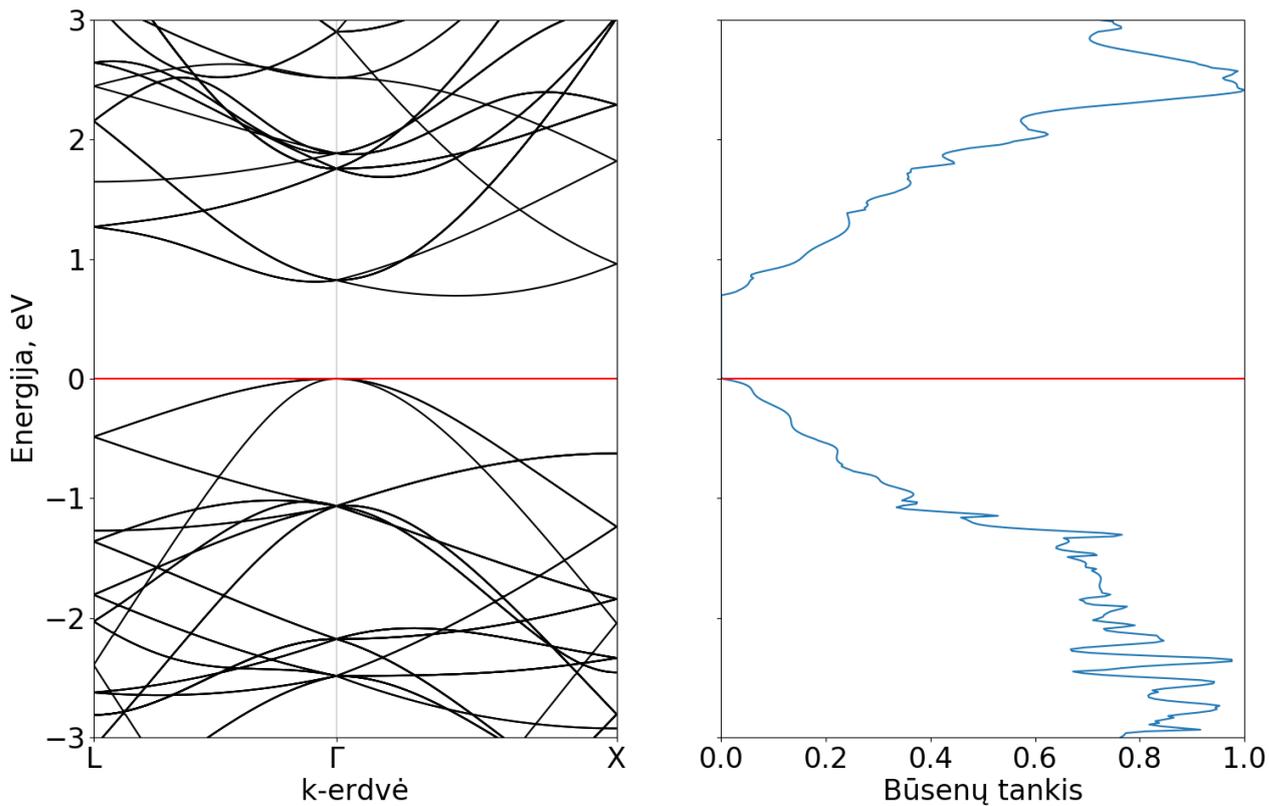
trikampis defektas turi žemiausią energiją iš visų defektų, o vakansijos energija kitų defektų atžvilgiu didesnėje gardelėje pakinta ženkliai – jos pilnoji energija yra didžiausia. Didesnėje gardelėje taip pat ženkliai pakinta tetraedrinio defekto formavimosi energija – ji sumažėja labiausiai, lyginant su kitais defektais. Nepriklausomai nuo gardelės dydžio, trikampis defektas turi žemiausią energiją tarp visų tarpmazginių atomų, todėl galima teigti, jog migruojantys tarpmazginiai atomai rinksis užimti trikampio defekto pozicijas, todėl šių defektų koncentracija gardelėje ilgainiui didės.

1 lentelė. Fermi energijos vertės gryname silicyje ir silicyje su defektais skirtingo dydžio gardelėse. Atomų skaičiaus stulpelis nurodo atomų skaičių gardelėje be defekto; gardelė su vakansija turi vienu atomu mažiau; gardelė su tarpmazginiais atomais turi vienu atomu daugiau. 54 atomų gardelės skaičiavimai gauti praeitame darbe [49]

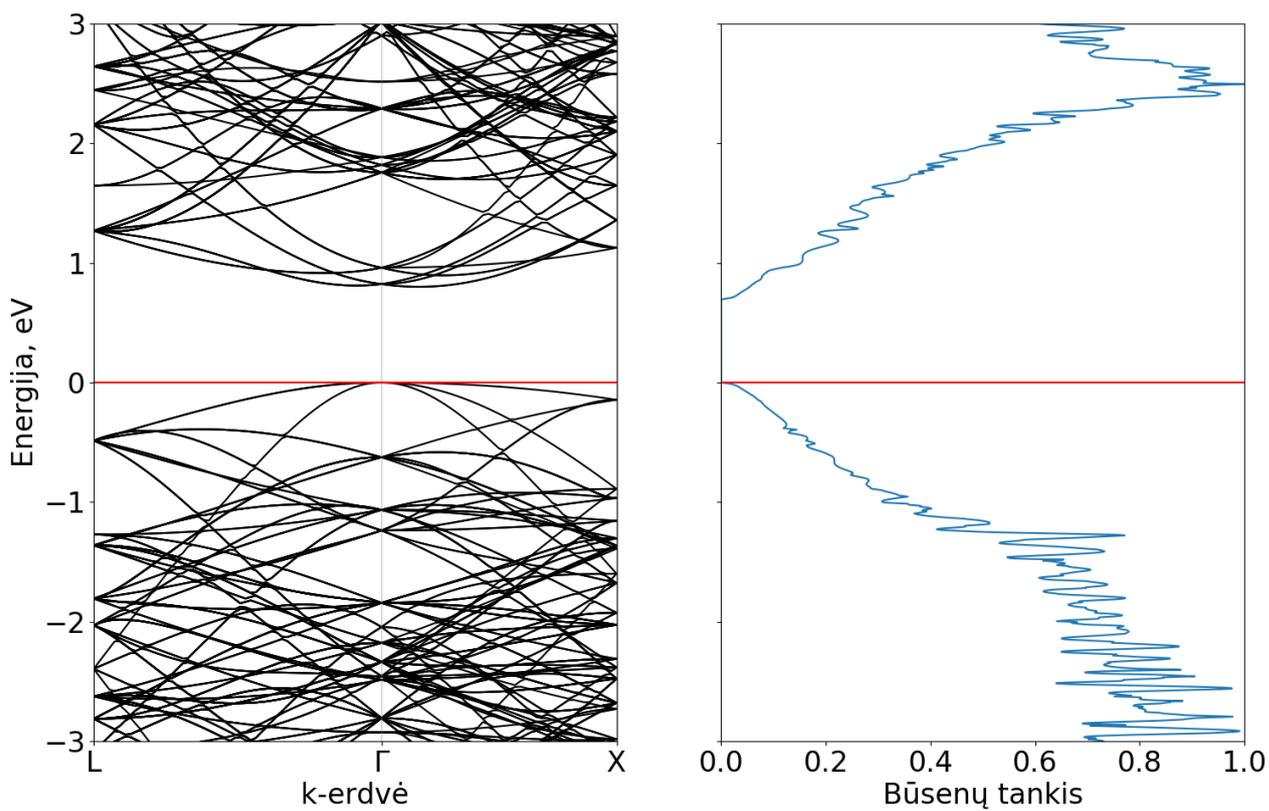
Atomų skaičius	Fermi energija, eV				
	Gardelė be defektų	Vakansija	Šešiakampis	Trikampis	Tetraedrinis
54	-4.163	-3.911	-3.586	-3.727	-3.230
216	-4.163	-3.813	-	-4.141	-3.343

2 lentelė. Defektų formavimosi energija po geometrijos optimizavimo. Energija sunormuota atomų skaičiui. Atomų skaičiaus stulpelis nurodo atomų skaičių gardelėje be defekto; gardelė su vakansija turi vienu atomu mažiau; gardelė su tarpmazginiais atomais turi vienu atomu daugiau. 54 atomų gardelės skaičiavimai gauti praeitame darbe [49]

Atomų skaičius	Formavimosi energija, eV			
	Vakansija	Šešiakampis	Trikampis	Tetraedrinis
54	0.06927	0.07525	0.06976	0.07459
216	0.01963	-	0.01748	0.01950



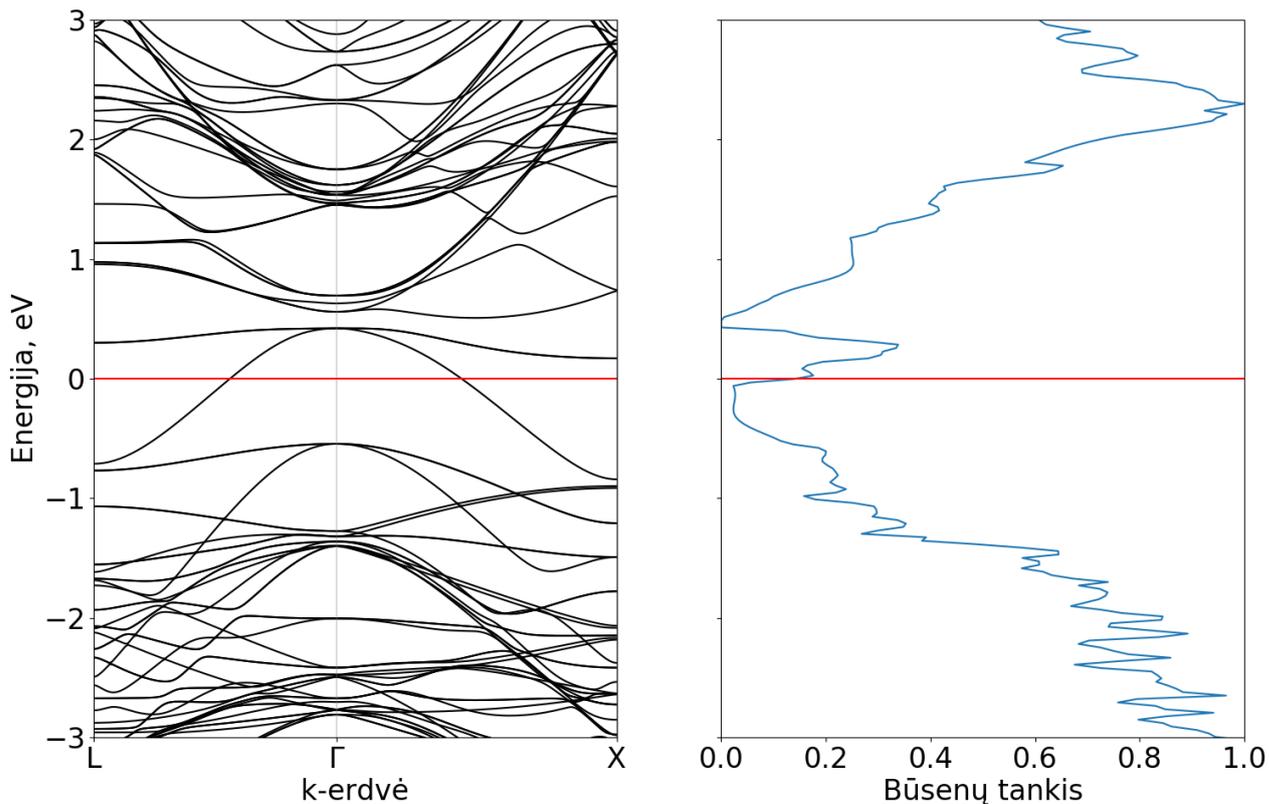
3 pav. 54 atomų silicio gardelės juostinė struktūra ir būsenų tankis. Raudona linija žymi Fermi lygmenį



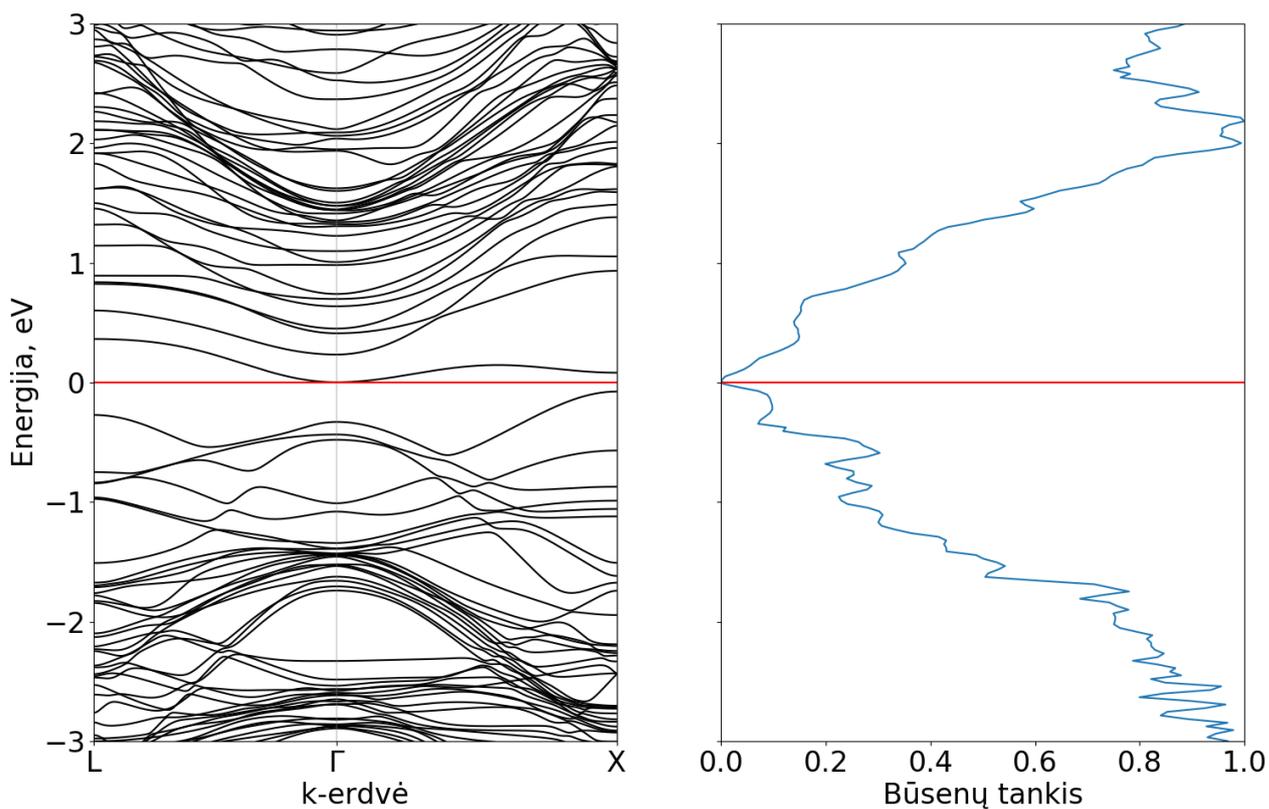
4 pav. 216 atomų silicio gardelės juostinė struktūra ir būsenų tankis. Raudona linija žymi Fermi lygmenį

Praeitame darbe defektai buvo sugeneruoti 54 atomų gardelėje. Vakansijos defekto rezultatai pavaizduoti 5 pav. Kaip matoma, juostinėje diagramoje atsiranda papildomos juostos draustinių energijų tarpe, kurias kerta Fermi lygmuo. Draustinių energijų tarpo nebelieka, išskyrus siaurą sritį ties 0.5 eV riba nuo Fermi lygmens į didesnių energijų pusę, kaip matoma būsenų tankio priklausomybėje 5 pav. dešinėje. DOS priklausomybėje taip pat matoma, jog būsenų tankis turi lokalų maksimumą tarp Fermi energijos ir laidumo lygmens apačios, ir šis maksimumas yra atskirtas dviem mažais intervalais kur juostinių būsenų beveik nėra. Dėl šios priežasties atsiranda palankios sąlygos krūvininkų migracijai tarp laidumo ir valentinio lygmenų. Trikampio defekto atveju (6 pav.), panašiai kaip silicyje su vakansija, draustinių energijų tarpe susiformuoja papildomos energijos juostos. Fermi energija sutampa su vienos juostos minimumu, kuris yra defekto suformuotas lygmuo netoli laidumo lygmens apačios. Draustinių energijų tarpas yra labai siauras arba jo nėra, ir tą parodo defekto DOS priklausomybė – elektroninių būsenų nėra tik labai siaurame intervale arti Fermi energijos lygmens. Draustinių energijų tarpo plotis, kai į 54 atomų sistemą įterpiamas tetraedrinis defektas, išlieka toks pats kaip ir gryno silicio atveju (7 pav.). Fermi lygmuo šiuo atveju kerta laidumo lygmens juostas ir yra aukščiau nei laidumo juostos apačia, kadangi būsenų tankis ties laidumo lygmeniu yra didesnis, kaip matoma iš smailės DOS priklausomybėje ties 0 riba (7 pav. dešinėje). Fermi lygmens pozicija nurodo, jog tetraedrinis defektas turi savybių, panašių į metalo savybes. Šešiakampio defekto (8 pav.) Fermi lygmuo beveik liečia laidumo juostos apačią. Šešiakampio defekto DOS priklausomybė rodo, jog draustinių energijų tarpas yra labai siauras ir jo pozicija yra arti Fermi energijos, tuo tarpu juostinėje diagramoje draustinių energijų tarpas yra platesnis, ir didžioji jo intervalo dalis yra žemiau Fermi lygmens. Kadangi juostinė struktūra yra skaičiuojama per $L - \Gamma - X$ simetrijos taškų pjūvį, neįvertinamos juostos, einančios per kitus siliciui aktualius simetrijos taškus. Tuo tarpu DOS įvertina visos sistemos juostų tankį, todėl nenulinis juostų tankis apie Fermi lygmenį yra nepavaizduotų juostinėje struktūroje juostų pasekmė. Šešiakampio defekto valentinės juostos viršus pakinta nuo gryno silicio juostinės diagramos – valentinės juostos maksimumas nebėra ties Γ tašku, bet L taške arba arčiau X taško padėties, pozicijoje esančioje kryptimi $\Gamma - X$.

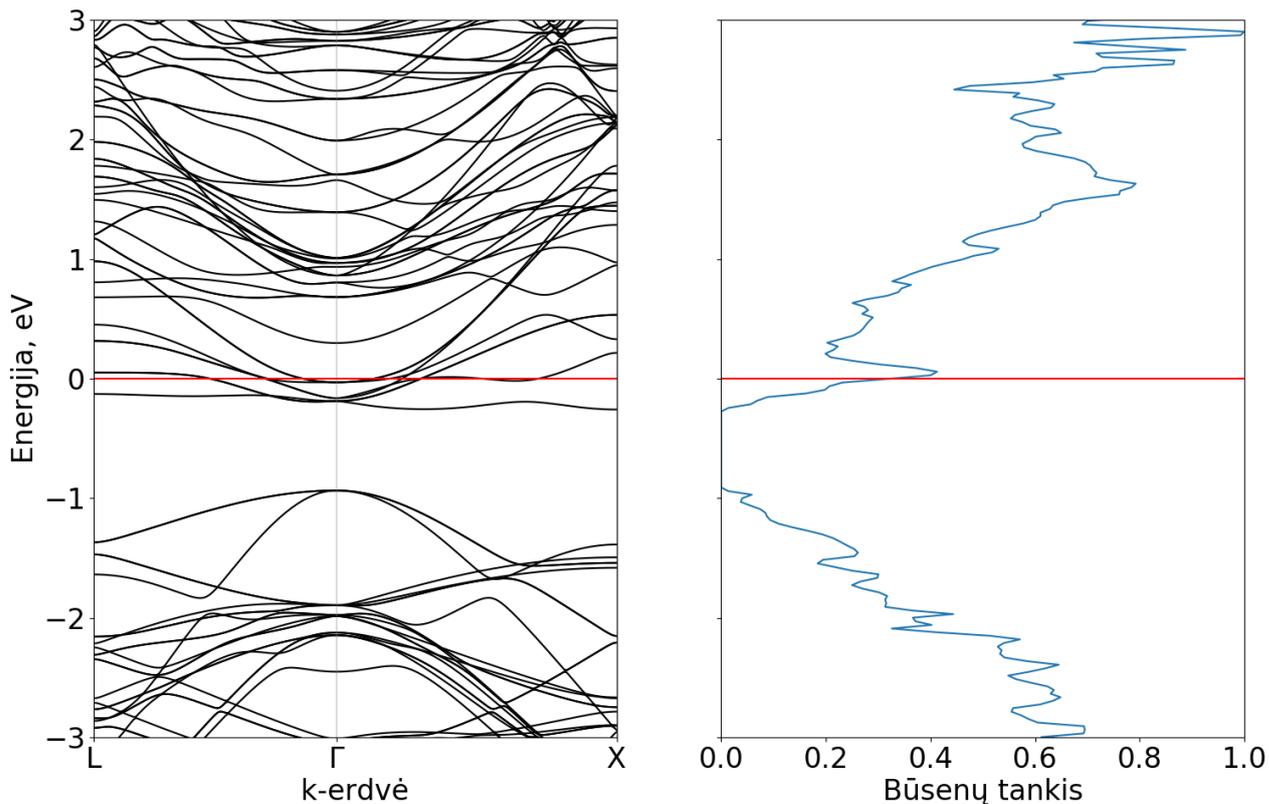
Visų keturių tipų defektai 54 atomų gardelėje patiria valentinės ir laidumo juostų išplitimą. Tai itin gerai iliustruoja tetraedrinio defekto laidumo juostos apačia – tampa sunku nustatyti laidumo juostos minimumą. Valentinės juostos viršaus išplitimą iliustruoja šešiakampio defekto juostinė diagrama. Taigi, dėl taškinių defektų draustinių energijų tarpe atsiranda papildomų juostų, kurios gali nulemti pakitusį silicio laidumą.



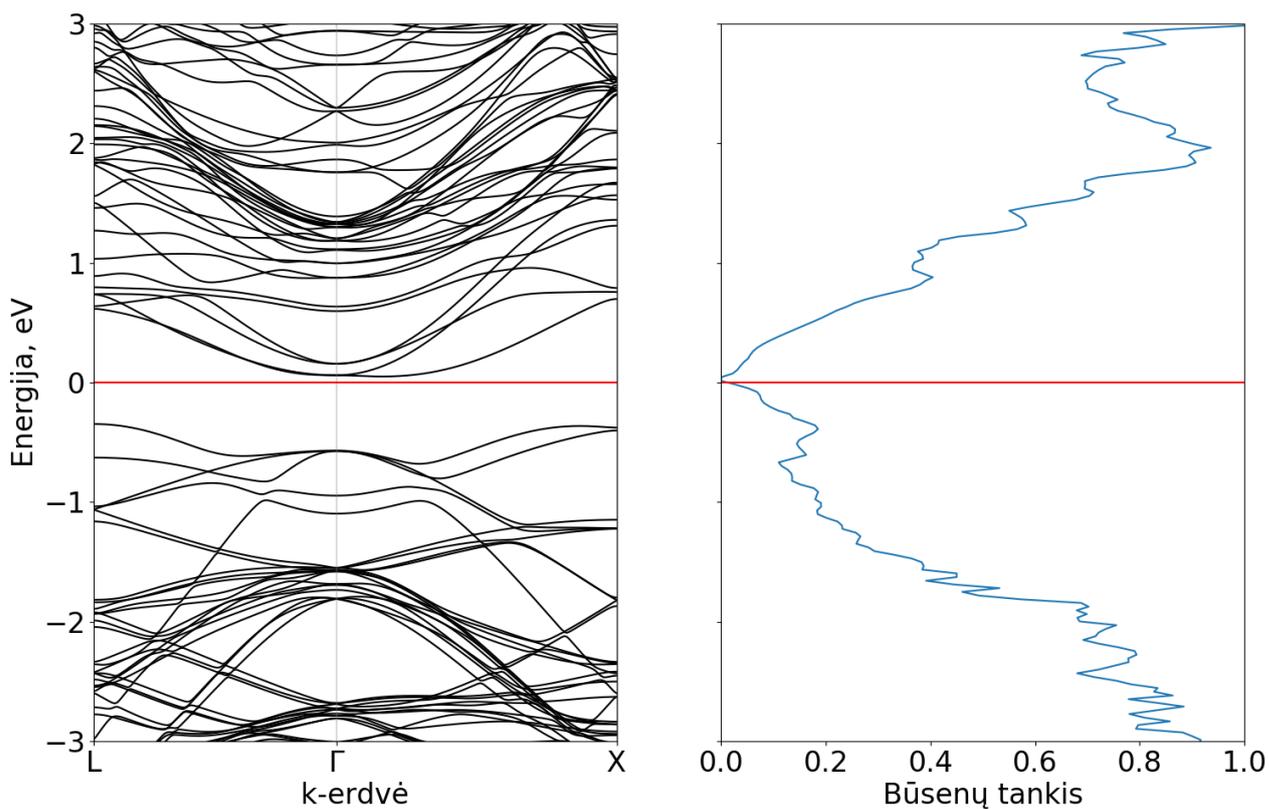
5 pav. 53 atomų silicio gardelės juostinė struktūra ir būsenų tankis, kai sistemoje yra vakansija. Raudona linija žymi Fermi lygmenį. Rezultatai paimti iš praeito darbo [49]



6 pav. 55 atomų silicio gardelės juostinė struktūra ir būsenų tankis, kai sistemoje yra trikampis defektas. Raudona linija žymi Fermi lygmenį. Rezultatai paimti iš praeito darbo [49]



7 pav. 55 atomų silicio gardelės juostinė struktūra ir būsenų tankis, kai sistemoje yra tetraedrinis defektas. Raudona linija žymi Fermi lygmenį. Rezultatai paimti iš praeito darbo [49]

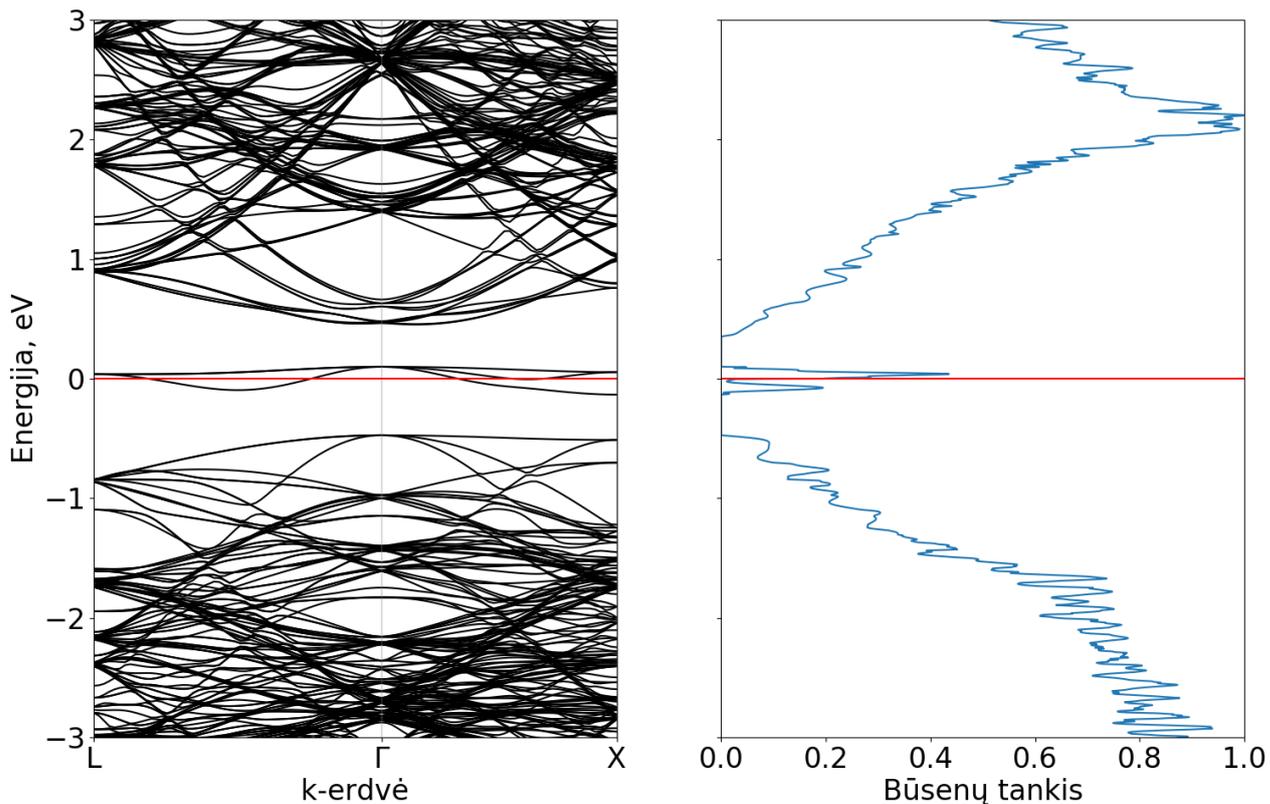


8 pav. 55 atomų silicio gardelės juostinė struktūra ir būsenų tankis, kai sistemoje yra šešiakampis defektas. Raudona linija žymi Fermi lygmenį. Rezultatai paimti iš praeito darbo [49]

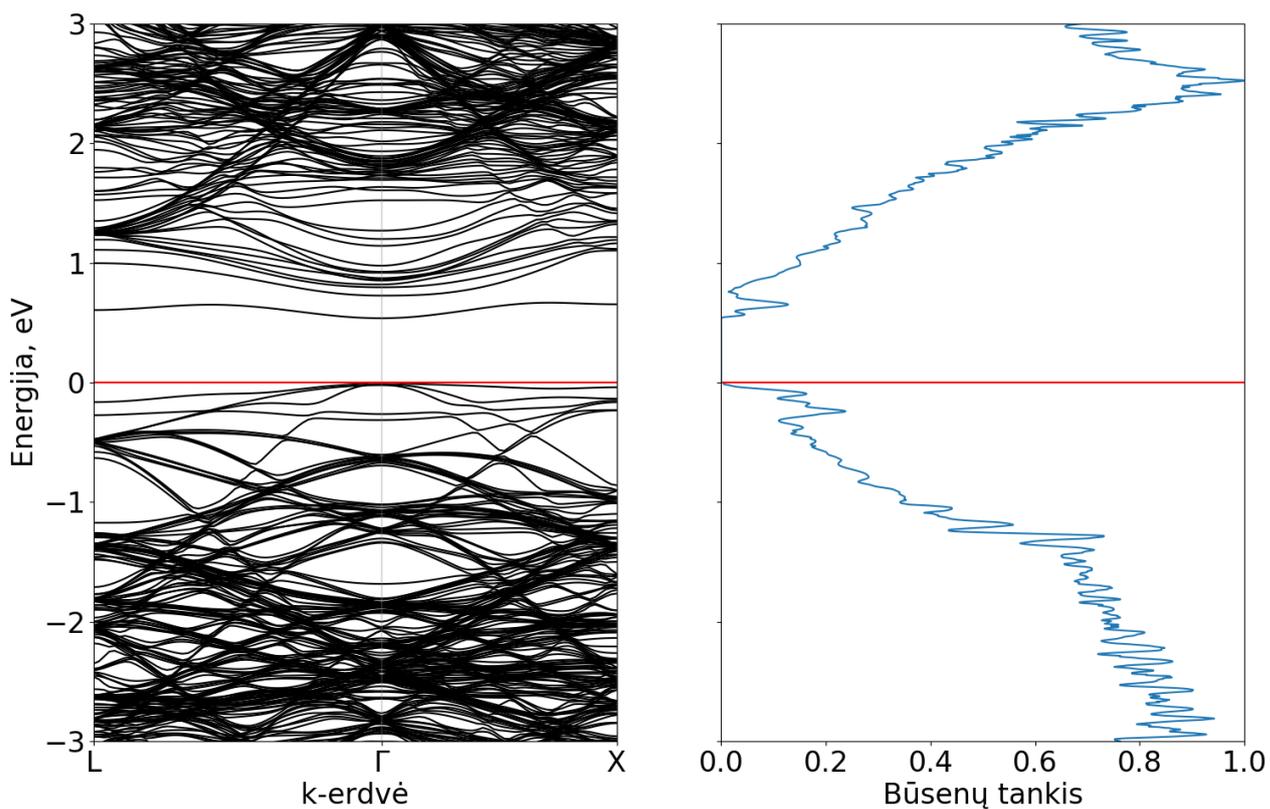
Šiame darbe sumodeliuota didesnė silicio gardelė, sudaryta iš 216 atomų. Silicio elektroninės savybės, kai 216 atomų gardelėje yra vakansijos defektas parodytos 9 pav. Kaip matoma, Fermi juosta yra draustinių energijų tarpo viduryje ir ties šia vieta susidaro papildomos elektroninės juostos. Šios juostos gali tapti krūvininkų rekombinacijos centrais. Kadangi Fermi lygmuo yra ties draustinių energijų tarpo viduriu, absoliutaus nulio temperatūroje šie lygmenys gali būti užimti elektronų. Vienas iš šių elektronų gali peršokti į valentinę juostą, savo vietoje palikdamas skylę, kuri savo ruožtu gali būti užimta elektrono iš laidumo lygmens. Įvykus šiam procesui, elektronų skaičius draustinių energijų tarpo viduryje esančiose juostose išlieka toks pats, tuo tarpu skylės (valentinėje juostoje) ir elektrono (laidumo juostoje) pora išnyksta – įvyksta rekombinacijos procesas.

Silicio gardelės elektroninės savybės su trikampių defektu pavaizduotos 10 pav. Fermi lygmuo yra ties valentinės juostos viršumi ir kaip matoma 1 lentelėje, Fermi lygmens energija yra artima silicio be defektų vertei. Trikampis defektas suformuoja žemos energijos juostas, kertančias valentinės juostos viršutinius lygmenis. Šis defektas lemia valentinės juostos išplitimą – valentinės juostos viršaus forma pasižymi mažu kreivumu, ir nors juostos maksimumas išlieka ties Γ simetrijos tašku, jis nėra toks apibrėžtas. Tokiu būdu trikampis defektas smarkiai iškraipo valentinės juostos viršų, kas lemia sunkiųjų skylių juostų susidarymą. Trikampis defektas taip pat sukuria juostas draustinių energijų tarpe, kurios yra arčiau laidumo juostos apačios. Dėl papildomų juostų ties laidumo lygmens apačia sumažėja draustinių energijų tarpas, kurio plotis šiuo atveju lygus 0.53 eV. Šiuose lygmenyse netoli laidumo juostos gali įstrigti elektronai iš laidumo lygmens – susidaro elektronų gaudyklės, kuriose elektronai gali išbūti kurį laiką, kol grįžta į savo stabilią poziciją.

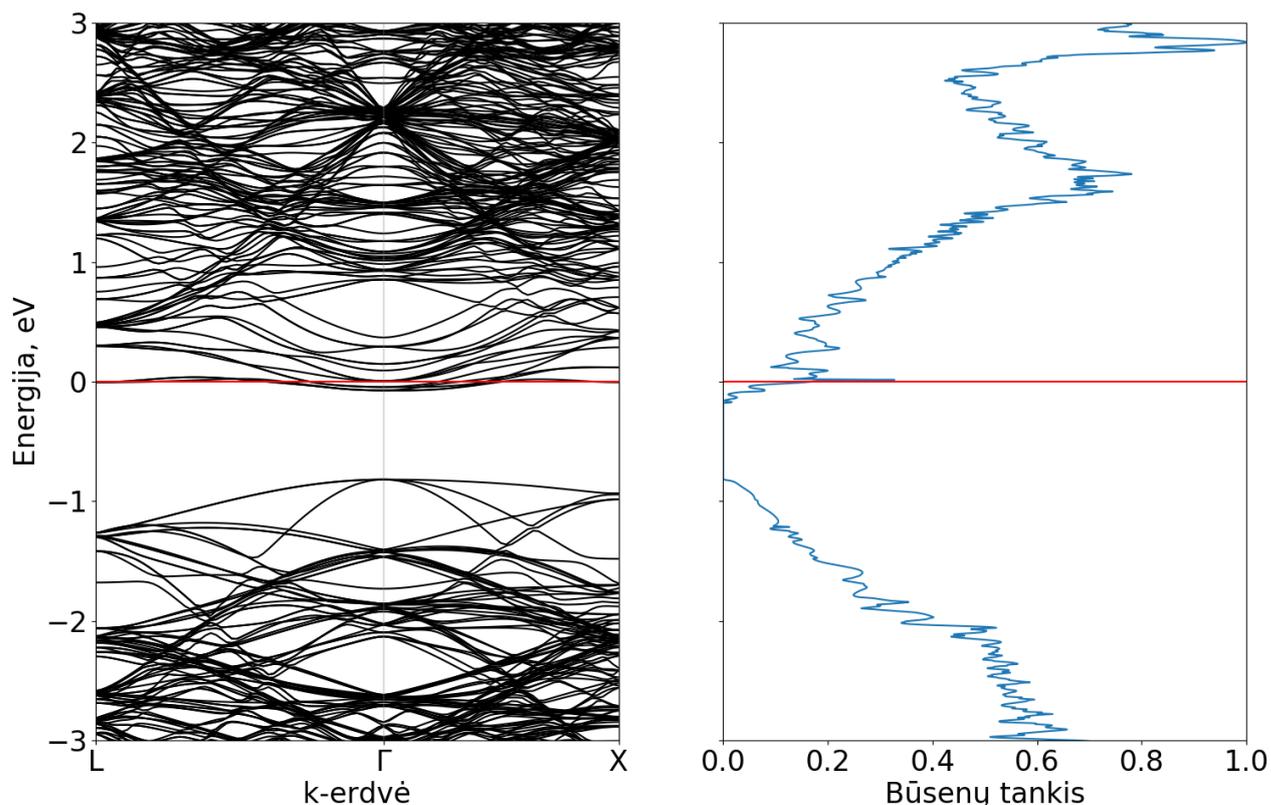
11 pav. pavaizduotos tetraedrinio defekto elektroninės savybės. Tetraedrinis defektas lemia Fermi lygmens poslinkį į aukštesnių energijų sritį, kadangi kaip matoma juostinėje struktūroje, defektas sukuria daugiau juostų ties laidumo lygmens apačia. Panašiai kaip ir trikampio defekto atveju, pasireiškia juostų išplitimas, tačiau šiuo atveju šis reiškinys būdingas tik laidumo lygmens apačiai. Tuo tarpu valentinės juostos viršus išlieka nepakitęs nuo tvarkingo silicio juostinės struktūros (žr. 4 pav.). Fermi lygmens padėtis laidumo juostos apačioje lemia savybes, artimas metalams – tikėtina, jog laidumo juostos apačia yra iš dalies užpildyta absoliutaus nulio temperatūros sąlygomis, o krūvininkų migracija tarp laidumo ir valentinio lygmenų gali dar labiau paspartėti temperatūrai kylant.



9 pav. 215 atomų silicio gardelės juostinė struktūra ir būsenų tankis, kai sistemoje yra vakansija. Raudona linija žymi Fermi lygmenį



10 pav. 217 atomų silicio gardelės juostinė struktūra ir būsenų tankis, kai sistemoje yra trikampis defektas. Raudona linija žymi Fermi lygmenį



11 pav. 217 atomų silicio gardelės juostinė struktūra ir būsenų tankis, kai sistemoje yra tetraedrinis defektas. Raudona linija žymi Fermi lygmenį

Lyginant šiame darbe gautus rezultatus su praeito darbo [49] rezultatais, matomi ženklūs skirtumai, nulemti modeliuojamos supergardelės dydžio. Vakansijos sugeneruojamos juostos draustinių energijų tarpe yra labiau sukonzentruotos ties Fermi lygmeniu didesnėje gardelėje (9 pav.), kai tuo tarpu mažoje gardelėje jos užima visą draustinių energijų plotį (5 pav.). Trikampio defekto lemiamas draustinių energijų tarpo plotis sumažėja abiem atvejais, tačiau mažoje gardelėje jis sumažėja smarkiau (6 pav.). Tetraedrinis defektas lemia panašų draustinių energijų tarpo plotį abiejų gardelių atvejais (7, 11 pav.), o Fermi energija yra šiek tiek žemiau ir arčiau laidumo juostos apačios 217 atomų gardelėje. Apibendrinant visus rezultatus, 216 silicio supergardelės juostinėje struktūroje sukuriama defektų lygmenys yra aiškiai atsiskyre, o draustinių energijų tarpas yra geriau apibrėžtas. Pagrindinis veiksnys, lėmęs ženkliai pakitusius rezultatus yra skaičiavimuose taikomos Born-von Karman'o periodinės sąlygos. Jei remiantis periodinėmis sąlygomis būtų konstruojama sistema iš čia aptartų gardelių, viena po kitos išdėliotose 54 atomų gardelėse, kurių kiekviena turi po defektą, atstumas tarp defektų būtų palyginti mažas, kas galėtų lemti defektų tarpusavio sąveiką. 216 atomų gardelė jau yra pakankamai didelė sistema, kurioje defektų sąveika nėra rezultatus ženkliai lemiantis veiksnys, nepriklausomai nuo defekto tipo.

Išvados

1. Vakansijos defektas lemia rekombinacijos centrų susidarymą.
2. Trikampis defektas sukuria elektronų gaudyklių lygmenis.
3. Tetraedrinis defektas pasižymi metalui būdingomis savybėmis.
4. Gardelės dydis daro ženklų įtaką modeliuotų sistemų elektroninėms savybėms, dėl galimai mažoje (54 atomų) gardelėje pasireiškiančios defektų tarpusavio sąveikos.

Literatūros sąrašas

- [1] E. G. Seebauer, M. C. Kratzer. Charged point defects in semiconductors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 55, 57–149, 2006
- [2] A. R. Peaker, V. P. Markevich, B. Hamilton, G. Parada, A. Dudas, A. Pap, E. Don, B. Lim, J. Schmidt, L. Yu, Y. Yoon, G. Rozgonyi. *Recombination via point defects and their complexes in solar silicon*. *Phys. Status Solidi A*, 209, 10, 2012
- [3] J. Wang, Y. Zhou, X. Zhang, F. Liu, Y. Li, K. Li, Zh. Liu, G. Wang, W. Gao. *Efficient Generation of an Array of Single Silicon-Vacancy Defects in Silicon Carbide*. *Phys. Rev. App.*, 7, 064021, 2017
- [4] G. Lindström. *Radiation damage in silicon detectors*. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 512, 30-43, 2003
- [5] P. Petroff, R. L. Hartman. *Defect structure introduced during operation of heteroijunction GaAs lasers*. *Appl. Phys. Lett.*, 23, 8, 1973
- [6] A. P. Zhang, L. B. Rowland, E. B. Kaminsky, V. Tilak, J. C. Grande, J. Teetsov, A. Vertiatchikh, L. F. Eastman. *Correlation of device performance and defects in AlGaIn/GaN high-electron mobility transistors*. *Journ. Elec. Mat.*, 32, 388–394, 2003
- [7] E. G. Seebauer, K. W. Noh. *Trends in semiconductor defect engineering at the nanoscale*. *Mat Sci. Engineer. R*, 70, 151-168, 2010
- [8] <https://home.cern/news/news/accelerators/new-schedule-lhc-and-its-successor>
- [9] G. Apollinari, I. Béjar Alonso, O. Brüning, P. Fessia, M. Lamont, L. Rossi, L. Taviani. *High-Luminosity Large Hadron Collider (HL-LHC) : Technical Design Report V. 0.1*. CERN Yell. Rep: Monogr., 4, 2017
- [10] W.-K. Leung, R. J. Needs, G. Rajagopal, S. Itoh, S. Ihara. *Calculations of Silicon Self-Interstitial Defects*. *Phys. Rev. Lett.* 83, 12, 1999
- [11] M. D. McCluskey, E. E. Haller. *Dopants and Defects in Semiconductors*. Boca Raton: CRC Press, 2018
- [12] A. Macchiolo. *The CERN RD50 Collaboration: Development of Radiation-Hard Semiconductor Detectors for Super-LHC*. *AIP Conf. Proc.*, 794, 302, 2005
- [13] W. Adam. *P-Type Silicon Strip Sensors for the new CMS Tracker at HL-LHC*. *J. Instrum.*, 12, 6, 2017
- [14] M. Moll. *Displacement Damage in Silicon Detectors for High Energy Physics*. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 65, 8, 2018

- [15] J. Härkönen, J. Ott, A. Gädda, M. Bezak, E. Brücken, E. Tuovinen, S. Bharthuar, P. Luukka, E. Tuominen. *Processing and Interconnections of Finely Segmented Semiconductor Pixel Detectors for Applications in Particle Physics and Photon Detection*. Front. Phys., 9, 601730, 2021
- [16] G. Lindström. *Developments for radiation hard silicon detectors by defect engineering – results by the CERN RD48 (ROSE) Collaboration*. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A, 465, 60-69, 2001
- [17] G. Lindström. *Radiation hard silicon detectors – developments by the RD48 (ROSE) collaboration*. Nucl. Instr. and Meth. Phys. A, 466, 308-326, 2001
- [18] T. Szumlak. *Silicon detectors for the LHC Phase-II upgrade and beyond. RD50 Status report*. Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A, 958, 162187, 2019
- [19] G. Pellegrini, P. Fernández-Martínez, M. Baselga, C. Fleta, D. Flores, V Greco, S. Hidalgo, I. Mandić, G. Kramberger, D. Quirion, M. Ullan. *Technology developments and first measurements of Low Gain Avalanche Detectors (LGAD) for high energy physics applications*. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, 765, 12-16, 2014
- [20] G. Pellegrini, M. Baselga, M. Carulla, V. Fadeyev, P. Fernández-Martínez, M. Fernández García, D. Flores, Z. Galloway, C. Gallrapp, S. Hidalgo, Z. Liang, A. Merlos, M. Moll, D. Quirion, H. Sadrozinski, M. Stricker, I. Vila. *Recent technological developments on LGAD and iLGAD detectors for tracking and timing applications*. Nucl. Inst. and Meth. Phys. Res. A, 831, 24-28, 2016
- [21] I. Perić. *A novel monolithic pixelated particle detector implemented in high-voltage CMOS technology*. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, 582, 876-885, 2007
- [22] M. Mandurrino. *Silicon detectors for the LHC Phase-II upgrade and beyond. RD50 status report*. Proc. CTD/WIT, 2019
- [23] M. Meschini, A. Cassese, R. Ceccarelli, L. Vilianni, M. Dinardo, S. Gennai, D. Zuolo, A. Messineo, S. Parolia, A. Ebrahimi, D. Pitzl, G. Steinbrück, G. F. Dalla Betta, R. Mendicino, G. Alimonti, C. Gemme, M. Boscardin, S. Ronchin. *Radiation resistant innovative 3D pixel sensors for the CMS upgrade at the High Luminosity LHC*. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, 978, 164429, 2020
- [24] I. Pintilie, G. Lindström, A. Junkes, E. Fretwurst. *Radiation Induced Point and Cluster-Related Defects with Strong Impact to Damage Properties of Silicon Detectors*. Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A, 611, 52-68, 2009
- [25] R. Radu, I. Pintilie, L. C. Nistor, E. Fretwurst, G. Lindstroem, L. F. Makarenko. *Investigation of Point and Extended Defects in Electron Irradiated Silicon – Dependence on the Particle Energy*. Journ. App. Phys., 117, 164503, 2015

- [26] R. Radu, I. Pintilie, L. F. Makarenko, E. Fretwurst, G. Lindstroem. *Kinetics of Cluster-related Defects in Silicon Sensors Irradiated with Monoenergetic Electrons*. Journ. App. Phys., 123, 161402, 2018
- [27] J. Coutinho, V. P. Markevich, A. R. Peaker, and B. Hamilton, S. B. Lastovskii and L. I. Murin, B. J. Svensson, M. J. Rayson, P. R. Briddon. *Electronic and dynamical properties of the silicon trivacancy*. Phys. Rev. B, 86, 174101, 2012
- [28] V. P. Markevich, A. R. Peaker, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, J. Coutinho, V. J. B. Torres, P. R. Briddon, L. Dobaczewski, E. V. Monakhov, B. G. Svensson. *Trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon: Experiments and ab initio modeling*. Phys. Rev. B, 80, 235207, 2009
- [29] V. P. Markevich, A. R. Peaker, B. Hamilton, S. B. Lastovskii, L. I. Murin, J. Coutinho, V. J. B. Torres, L. Dobaczewski, B. G. Svensson. *Structure and electronic properties of trivacancy and trivacancy-oxygen complexes in silicon*. Phys. Stat. Sol. A, 208, 3, 2011
- [30] N. Mardirossian, M. Head-Gordon. *Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals*. Mol. Phys., 115, 19, 2017
- [31] W. Koch, M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Second edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001
- [32] A. D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Phys. Rev. A, 38, 6, 1988
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77, 18, 1996
- [34] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch. *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*. J. Phys. Chem., 98, 45, 1994
- [35] M. G. Ganchenkova, I. A. Supryadkina, K. K. Abgaryan, D. I. Bazhanov, I. V. Mutigullin, V. A. Borodin. *Influence of the ab-initio calculation parameters on prediction of energy of point defects in silicon*. Mod. El. Mat., 1, 103-108, 2015
- [36] A. F. Wright. *Density-functional-theory calculations for the silicon vacancy*. Phys. Rev. B 74, 165116, 2006
- [37] P. Rinke, A. Janotti, M. Scheffler, C. G. Van de Walle. *Defect Formation Energies without the Band-Gap Problem: Combining Density-Functional Theory and the GW Approach for the Silicon Self-Interstitial*. Phys. Rev. Lett., 102, 026402, 2009
- [38] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Orlando: Harcourt College Publishing, 1997

- [39] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti. *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*. Berlin: Springer-Verlag, 1988
- [40] V. Ivády, I. A. Abrikosov, A. Gali. *First principles calculation of spin-related quantities for point defect qubit research*. npj Comput. Mater., 4, 76, 2018
- [41] A. Platonenko, F. S. Gentile, F. Pascale, A. M. Ferrari, M. D'Amore, R. Dovesi. *Nitrogen substitutional defects in silicon. A quantum mechanical investigation of the structural, electronic and vibrational properties*. Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 20939-20950, 2019
- [42] A. Platonenko, F. S. Gentile, J. Maul, F. Pascale, E. A. Kotomin, R. Dovesi. *Nitrogen interstitial defects in silicon. A quantum mechanical investigation of the structural, electronic and vibrational properties*. Mat. Tod. Comm., 21, 100616, 2019
- [43] F. S. Gentile, A. Difalco, F. Pascale, S. Salustro, W. Mackrodt, R. Dovesi. *The spectroscopic characterization of interstitial oxygen in bulk silicon: A quantum mechanical simulation*. J. Chem. Phys., 152, 5, 2020
- [44] M. Jiang, H. Xiao, Sh. Peng, L. Qiao, G. Yang, Z. Liu, X. Zu. *First-Principles Study of Point Defects in GaAs/AlAs Superlattice: the Phase Stability and the Effects on the Band Structure and Carrier Mobility*. Nan. Res. Lett. 13, 301, 2018
- [45] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL*. WIREs Comput. Mol. Sci. 8, 4, 2018
- [46] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat, S. Casassa. *CRYSTAL17 User's Manual*. Torino: University of Torino, 2017
- [47] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. *Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces*. Phys. Rev. Lett., 100, 136406, 2008
- [48] D. V. Oliveira, J. Laun, M. F. Peintinger, Th. Bredow. *BSSE-Correction Scheme for Consistent Gaussian Basis Sets of Double- and Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations*. Jour. of Comp. Chem., 40, 2364-2376, 2019
- [49] I. Guigaitė. *Elektronų ir skylių savybės netvarkiamame Si kristale, magistrantūros studijų mokslo tiriamasis darbas*, Vilniaus universitetas, 2021
- [50] The Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/>
- [51] W. H. Strehlow, E. L. Cook. *Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators*. Journ. Phys. Chem. Ref. Data, 2, 163, 1973

Characterization of Electronic Properties of Silicon in Vicinity of Point Defects

Ieva Guigaitė

Summary

Defects in crystalline semiconductors introduce an array of effects which greatly impact the electronic properties of the solids. Defects modify the width of the bandgap, create carrier traps and recombination centers, change impurity concentration and so on. The generation of defects is a process that is often undesirable – defects create non-luminescent areas in GaAs lasers [5], worsen the longevity of the microwave transmitters [6]. Silicon detectors used in high radiation environments are vulnerable to the changes introduced by the generation of defects as well – strong radiation can reduce the efficiency of the sensors or even permanently damage them. Silicon detectors are widely used in CERN projects and with upcoming HL-LHC upgrade the necessity for detectors that can withstand high radiation is increasing. The aim of this paper is to analyze electronic properties of intrinsic point defects in silicon lattice.

The electronic properties calculations were performed using CRYSTAL17 program [45]. Defects were modeled in a 216-atom lattice. Three types of point defects were modeled: a vacancy and two interstitial atoms with tetrahedral and split- $\langle 110 \rangle$ geometry. The wavefunction calculations were performed using density functional theory (DFT) with PBEsol functional [47]. Electronic properties were determined by analyzing the change introduced by defects in silicon band structure and density of states (DOS). Vacancy creates additional bands in the middle of the bandgap, thus enabling creation of the recombination centers. Split- $\langle 110 \rangle$ defect is responsible for several new bands inside the bandgap, located near the bottom of the conduction band as well as bands inside the valence band, while Fermi level is near the valence band maximum as is the case with a lattice without defects. Tetrahedral defect insertion results in Fermi level shift to energies coinciding with the lower part of the conduction band. Tetrahedral defect electronic properties have some metallic properties. 216-atom defective lattice was compared to a 54-atom lattice with defects obtained in the previous work [49]. In overall, 216-atom lattice provide better results which can be attributed to the lack of defect interaction with each other considering the boundary conditions which proves crucial in a 54-atom lattice.

In conclusion, vacancy generate deep levels in the bandgap which can act as recombination centers, split- $\langle 110 \rangle$ interstitial creates electron traps, tetrahedral interstitial have metallic qualities and the electronic properties of a defective system are greatly influenced by the size of the lattice which can be attributed to a stronger interaction between defects in a smaller (54-atom) lattice.

Padėka

Darbe buvo naudotas Vilniaus universiteto aukšto našumo superkompiuteris „VU HPC“ Fizikos fakulteto dalyje.