

Aktivierungsenergien für die Diffusion von Defekten in Silicium: die Rolle des Austauschkorrelationsfunktionals**

Stefan K. Estreicher,* Daniel J. Backlund, Christian Carbogno und Matthias Scheffler

Dem Fritz-Haber-Institut zum 100-jährigen Bestehen gewidmet

Die elektrischen, optischen und magnetischen Eigenschaften von Halbleitern werden von den in ihnen enthaltenen Defekten und Verunreinigungen bestimmt.^[1–4] Bei der Halbleiterproduktion müssen spezifische Verunreinigungen an bestimmten Gitterplätzen im Kristall bevorzugt erzeugt werden; ihre weitere Ausbreitung muss dabei vermieden werden, um eine ungewollte Kontaminierung zu verhindern. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Halbleiterverarbeitung auch Ausheizschritte umfasst und dass Defekte während der Ausheizdauer diffundieren können. Viele Defekte haben ein Donorniveau und/oder ein Akzeptorniveau in der Bandlücke; ihr Diffusionsvermögen hängt dann von ihrem Ladungszustand ab, d.h. vom Fermi-Niveau oder davon, ob eingestrahlte Photonen die Bandlücke überbrücken können. Ein Zustand in der Bandlücke, der auf einen Defekt zurückzuführen ist, kann während der Diffusion auch von der Bandlücke in ein Band wandern (oder umgekehrt). Dies kann zu Veränderungen im Ladungszustand des Defekts während der Diffusion führen.

Hier konzentrieren wir uns auf die simple Diffusion von Defekten durch thermisch angeregtes Überwinden der Energiebarrieren. Wir vergleichen die Aktivierungsenergien E_a , die sich aus Rechnungen mit der gleichen Superzellengröße, den gleichen Pseudopotentialen, dem gleichen Satz an Basisfunktionen und dem gleichen Gitter im reziproken Raum, jedoch mit verschiedenen Austauschkorrelationsfunktionalen E_{xc} ergeben. Die Gesamtladung und der Gesamtspin sind in den jeweiligen Rechnungen ebenfalls unveränderlich.

In der harmonischen Theorie des Übergangszustandes (transition-state theory) ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten eines Defekts $D(T) = D_0 \exp\{-E_a/k_B T\}$ [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]; dabei enthält der Vorfaktor D_0 die Versuchshäufigkeit,^[5] E_a ist die gesamte Energiedifferenz zwischen dem Sattelpunkt

und dem Minimum der Potentialoberfläche des Defekts und k_B die Boltzmann-Konstante.

Experimentell bestimmte Arrhenius-Graphen ($\log D$ gegen T^{-1}) kommen einer geraden Linie oft sehr nahe. Lineare Extrapolation liefert E_a (die negative Steigung) und D_0 (y-Achsenabschnitt für $T^{-1} \rightarrow 0$). Bei Defekten in Halbleitern gibt die beinahe perfekt konstante Steigung der Arrhenius-Graphen über weite Temperaturspannen^[6–8] hinweg Grund zur Annahme, dass die Temperaturabhängigkeit der Schwingungsfrequenzen, die in den Vorfaktor D_0 eingehen, im Allgemeinen vernachlässigt werden kann.

Ab-initio-Moleküldynamik(MD)-Simulationen von $D(T)$ erfordern sehr lange Simulationszeiten.^[9] Die direkte Berechnung der Aktivierungsenergien ist numerisch effizienter, doch braucht man hierfür Kenntnisse zum Diffusionspfad, insbesondere zur Lage des Sattelpunkts. Unabhängig von der verwendeten Methode gibt es jedoch Unterschiede in der Genauigkeit, mit der sich die elektronische Struktur an den Minima- und Sattelpunktkonfigurationen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie beschreiben lässt. Die Verwendung von lokalen und semi-lokalen Austauschkorrelationsfunktionalen kann zu einer fehlerhaften Delokalisierung der Kohn-Sham-Orbitale^[10] und damit zu einer Unterschätzung von E_a führen.

Wir haben Nudged-Elastic-Band(NEB)-Rechnungen^[11–13] mit verschiedenen E_{xc} -Funktionalen durchgeführt, um diese Aussagen quantitativ zu überprüfen. In der Kohn-Sham-Formulierung der DFT wird das (elektronische) Vielteilchenproblem (im Prinzip exakt) auf einen Einteilchen-Hamilton-Operator abgebildet. Alle Vielteilcheneffekte werden dabei im Austauschkorrelationspotential zusammengefasst. Wäre dieses Funktional bekannt, würde die Lösung der Einteilchengleichungen die exakte Grundzustands-Elektronendichte n des Vielteilchensystems ergeben. Das exakte $E_{xc}[n]$ (und $V_{xc}[n] = \delta E_{xc}/\delta n$) sind jedoch nicht bekannt. Im Lauf der Jahre wurden hierfür aber nützliche Näherungen vorgeschlagen.

Die Lokale-Dichte-Näherung (local-density approximation, LDA)^[14] wird vom exakten E_{xc} eines homogenen Elektronengases abgeleitet. Im Rahmen dieser Näherung ist es möglich, die grundlegenden geometrischen Eigenschaften von Kristallstrukturen zufriedenstellend, mit Fehlermargen von wenigen Prozent, zu reproduzieren.^[15] Fehler in der Größenordnung von 20 % für kohäsive Energien von Festkörpern sind jedoch nicht unüblich, während die Adsorptionsenergien von Molekülen auf Oberflächen nur mit begrenzter Genauigkeit bestimmt werden können.^[16,17]

Funktionale, die auf der allgemeinen Gradientennäherung (generalized gradient approximation, GGA) basieren,

[*] Prof. Dr. S. K. Estreicher
Physics Department, Texas Tech University
Lubbock, TX 79409-1051 (USA)
E-Mail: Stefan.Estreicher@ttu.edu

Dr. D. J. Backlund
Texas Tech University Health Sciences Center, IT-Raum 1C384
Lubbock, TX 79409 (USA)

Dr. C. Carbogno, Prof. Dr. M. Scheffler
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin-Dahlem (Deutschland)

[**] Die Arbeit von S.K.E. wird teilweise vom Stipendium D-1126 der R. A. Welch Foundation und dem Silicon Solar Consortium unterstützt.

beheben diese Mängel teilweise,^[15–17] da sie die Veränderungen in der Elektronendichte auf eine semi-lokale Weise berücksichtigen. Das weitestverbreitete Funktional, das Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)-Funktional,^[18] ist ausschließlich von grundlegenden physikalischen Gesetzen abgeleitet. Alle verwendeten Parameter sind fundamentale Konstanten, dennoch bleibt bei der Formulierung des Austauschterms aber Raum für Flexibilität. So wurde als Austauschverstärkungsfaktor der einfachste Ausdruck, der in sich konsistent ist (simplest conceivable dimensionally consistent expression) ausgewählt, wie schon von Becke vorgeschlagen.^[19] Der zugehörige Parameter κ wurde so gewählt, dass die Austauschwechselwirkung die lokale Lieb-Oxford-Ungleichung erfüllt, die sicherstellt, dass auch die integrierte Lieb-Oxford-Bedingung^[20] erfüllt ist.

Zhang und Yang^[21] wiesen darauf hin, dass die lokale Lieb-Oxford-Ungleichung eine ausreichende, jedoch nicht notwendige Bedingung zur Erfüllung der integrierten Lieb-Oxford-Bedingung ist. Sie schlugen daher ein verbessertes PBE-Funktional (revised PBE, revPBE) vor, das nicht auf der lokalen Lieb-Oxford-Ungleichung beruht. Der Parameter κ wurde dabei so gewählt, dass die Gesamtenergien für isolierte Atome aus OEP-Simulationen (optimized exchange potential simulations)^[22] möglichst exakt reproduziert werden. Dabei erfüllt das revPBE-Funktional die integrierte Lieb-Oxford-Bedingung in der Praxis dennoch, wenngleich nicht a priori.

Das RPBE-Funktional^[17] verwendet eine leicht abweichende Funktionalform für den Austauschverstärkungsfaktor, ist jedoch hinsichtlich aller anderen Aspekte mit dem revPBE-Funktional identisch. Sowohl revPBE als auch RPBE erzielen in der Regel signifikant bessere Atomisierungs- und Adsorptionsenergien für Moleküle als PBE,^[16,17] besonders bei Systemen, die Sauerstoff enthalten (Lit. [23] gibt einen Überblick über diese Elektronenstrukturmethoden).

Hier untersuchen wir den Einfluss von E_{xc} auf die E_a -Werte zweier Arten von Defekten in Si. Atomähnliche Unreinheiten zeigen wenig kovalenten Überlapp mit dem Wirtkristall und erzeugen nur sehr geringe Verzerrungen der Struktur: tetragonaler Wasserstoff auf dem Zwischengitterplatz (H_T^0 oder H_T^-), Eisen auf dem Zwischengitterplatz (Fe_i^+ oder Fe_i^0) oder Nickel (Ni_i^0). Stark gebundene Verunreinigungen zeigen kovalente Wechselwirkungen mit dem Wirtkristall, dessen Struktur oft beträchtlich verzerrt wird: bindungszentrierter Wasserstoff (H_{BC}^+ oder H_{BC}^0), Sauerstoff auf dem Zwischengitterplatz (O_i^0) oder Si selbst (Selbstdiffusion).

Die Diffusionspfade und Sattelpunkte erhält man mithilfe der NEB-Methode für jeden Ladungszustand eines jeden Defekts und für jedes E_{xc} . Wenn der Pfad a priori nicht klar ist, werden die NEB-Rechnungen mit unterschiedlichen Anfangsbedingungen, d. h. mit anderen Übergangskonfigurationen auf verschiedenen Netzebenen, wiederholt. Bei allen Beispielen, die hier berücksichtigt wurden, konvergierten diese Rechnungen jeweils gegen denselben energetisch optimalen Pfad.

Bei unseren Elektronenstruktur- und Ab-initio-Moleküldynamiksimulationen^[24] wird der SIESTA-Code verwendet.^[25,26] Der Wirtkristall wird durch eine periodische Super-

zelle mit 64 Si-Atomen modelliert. Diese relativ kleine Zellgröße wurde gewählt, da NEB-Rechnungen^[11–13] eine beträchtliche Menge an Rechenzeit benötigen. Die Gitterkonstante a_L der perfekten Zelle wird für jeden Ladungszustand und für jedes E_{xc} optimiert. Zum Beispiel betragen im neutralen Ladungszustand die Gitterkonstanten 5.383647 (LDA), 5.465318 (PBE), 5.491275 (revPBE) und 5.499234 Å (RPBE). Hierbei muss man beachten, dass Supercellen mit einer nur wenig optimierten Gitterkonstante eine Restspannung aufweisen, die eine schlechte Konvergenz der NEB-Rechnungen zur Folge hat. Die Defektgeometrien werden mit einem konjugierten Gradientenalgorithmus optimiert, bis die maximale Kraftkomponente kleiner als 0.005 eV Å^{-1} ist. Ein $2 \times 2 \times 2$ -Monkhorst-Pack-Netz^[27] wird verwendet, um die Brillouin-Zone abzutasten. Die kernnahen Elektronen werden mit (optimierten^{[28])} Ab-initio-Pseudopotentialen beschrieben,^[29,30] und für jedes V_{xc} neu optimiert.

Die Valenzelektronen werden innerhalb der LDA,^[31,32] PBE,^[18] revPBE^[22] und RPBE-Näherung^[17] mit parameterfreien (Spin-)DFT-Rechnungen simuliert. Die Basissätze für die Zustände der Valenzelektronen sind lineare Kombinationen numerischer Atomorbitale.^[33,34] Ein so genannter Double-Zeta-Satz für die Elemente in der ersten und zweiten Reihe des Periodensystems und zusätzlich Polarisationsfunktionen im Falle von Si. Der Basissatz für Fe enthält jeweils zwei Sätze von s- und d-Valenzwellenfunktionen und einen Satz von p-Valenzwellenfunktionen. Diese Basissätze haben sich bei der Berechnung vieler Eigenschaften von Defekten als verlässlich erwiesen.^[35–38] Die Ladungsdichte wird im Ortsraum auf ein Gitter (Cut-off-Radius 350 Ryd) projiziert, um die Austauschkorrelation und das Hartree-Potential zu berechnen.

Bei unserer Implementierung der NEB-Methode wurde die Climbing-Image-Methode^[12] zur Bestimmung der Sattelpunkte verwendet. Der „Verbesserte-Tangenten“-Formalismus^[13] wurde zur Berechnung der lokalen Tangenten verwendet. Für die Federn, die die einzelnen Abbildungen verbinden, wurde eine Federkonstante von 0.1 eV Å^{-1} gewählt. Die Zahl der notwendigen Abbildungen wird zum Teil durch die Länge des Diffusionspfades, zum Teil durch die Zahl der anfänglich erforderlichen Zwischenkonfigurationen und teilweise durch Erfahrung bestimmt. Manche Rechnungen benötigen lediglich 7 Abbildungen, doch für die Selbstdiffusion von Si werden 15 Abbildungen verwendet. Der konvergierte Diffusionspfad ist derjenige Pfad, bei dem die senkrecht zum Pfad stehende maximale Kraftkomponente bei jeder Abbildung kleiner als 0.04 eV Å^{-1} ist.

Diese Verunreinigungen weisen einen geringen kovalenten Überlapp mit dem Wirtkristall auf, wie sehr kleine Überlapppopulationen^[39] zwischen H_T^0 , H_T^- , Fe_i^+ , Fe_i^0 oder Ni_i^0 und dem Wirtkristall zeigen. Es kommen lediglich kleine Relaxationen (in der Größenordnung von 0.1 Å) bei den nächsten Nachbarn (NNs) von Si vor. Alle Verunreinigungen in diesem Bereich sind auf dem tetragonalen Zwischengitterplatz (T) stabil und diffundieren entlang einer geraden Linie von einem T-Platz zum nächsten, wobei der Sattelpunkt auf dem hexagonalen Zwischengitterplatz liegt.

Die stabilen Zustände von Wasserstoff in Si sind H_{BC}^+ (in p-Si) und H_T^- (in n-Si);^[50] die neutralen Verunreinigungen

H_T^0 und H_{BC}^0 sind nur metastabil.^[51] Die Aktivierungsenergie für die Diffusion von H_T^0 wurde bisher nicht experimentell gemessen. Die vorliegenden Rechnungen ergeben den sehr kleinen Wert 0.18 eV. H hat drei Schwingungsmoden im Übergangszustand (in der Größenordnung von 800 cm^{-1}), jedoch nur zwei am Sattelpunkt. Berücksichtigt man die Differenz der Nullpunktenergien zwischen den Minimum- und Sattelpunktkonfigurationen (ca. 0.1 eV), so sinkt die tatsächliche Barriere auf ca. 0.08 eV.^[52] Zwei experimentelle Studien^[40,41] im Bereich von 65 K bis Raumtemperatur sprechen für einen derart geringen Wert.

Die Extrapolation des Diffusionsvermögens von D_T^- in P-dotiertem Si im engen Temperaturintervall zwischen 300 und 320 K ergab $E_a = 0.7\text{ eV}$,^[43] also einen beträchtlich höheren als den von uns errechneten Wert (Tabelle 1). Dies könnte auf

Tabelle 1: Berechnete und experimentelle E_a -Werte [eV] für „atomähnliche“ Verunreinigungen auf dem Zwischengitterplatz in Si.

Verunreinigung	LDA	PBE	revPBE	RPBE	Experiment
H_T^0	0.16	0.17	0.18	0.18	siehe Text ^[40–42]
H_T^-	0.37	0.41	0.43	0.43	0.7 ^[43]
Fe_i^+	0.82	0.71	0.74	0.69	0.69 ^[44–47]
Fe_i^0	0.88	0.85	0.83	0.86	0.84 ^[44–47]
Ni_i^0	0.27	0.23	0.21	0.21	siehe Text ^[48,49]

ein unerwartetes Rechenproblem zurückzuführen sein. Möglich ist aber auch, dass in diesen Experimenten statt einer freien eher eine durch Störstellen eingeschränkte Diffusion gemessen wird, da D_T^- in den Schottky-Dioden von P^+ - zu P^+ -Verunreinigungen wandert. Dann wäre 0.7 eV die Dissoziationsenergie des Pairs $\{D^-P^+\}$ und nicht die Aktivierungsenergie für die Diffusion von D_T^- in von Verunreinigungen freiem Si.

Fe ist eine weitverbreitete Verunreinigung in Si, und seine Eigenschaften waren Gegenstand umfangreicher Untersuchungen.^[44] Fe hat ein tiefes Donorniveau in der Bandlücke und liegt deshalb als Fe_i^+ in p-Si und als Fe_i^0 in n-Si vor, mit einem Spin von $3/2$ bzw. 1. E_a ist abhängig vom Ladungszustand,^[45–47] und die Literaturwerte^[44] stimmen am besten mit denen der RPBE-Rechnungen überein. PBE und revPBE prognostizieren jedoch ähnliche Werte.

LDA- und GGA-Rechnungen zufolge liegt das Donorniveau (Akzeptorniveau) von Ni_i ^[48] knapp unter dem obersten Rand (über dem unteren Rand) des Valenzbands (Leitungsbands). Daher ist Ni_i diesen Rechnungen zufolge unabhängig von der Fermi-Energie neutral. Sein E_a -Wert ist schwierig zu messen, und die veröffentlichten experimentellen Werte schwanken zwischen 0.13 und 4.24 eV!^[49] Unsere RPBE-Prognosen sind mit 0.21 eV nur geringfügig höher als die Werte für Cu_i^+ , die bei 0.18 eV liegen,^[48] was dem experimentellen Wert entspricht.^[53]

Die E_a -Werte von atomähnlichen Verunreinigungen sind selbst auf dem LDA-Niveau relativ gut beschrieben. Bei Fe_i , das nur annähernd „atomähnlich“ ist, da es mehr kovalenten Überlapp mit dem Wirtkristall zeigt als die anderen hier behandelten Verunreinigungen, sind die schlechtesten LDA-Werte zu verzeichnen. Üblicherweise beträgt die Differenz zwischen LDA und RPBE weniger als 0.1 eV.

Diese Verunreinigungen wechselwirken beträchtlich mit dem Wirtkristall, der sogar am Minimum der Potentialoberfläche stark durch die Dotierung verzerrt wird. Bindungszentrierte Zwischengitterplätze umfassen beispielsweise Si-NN-Verformungen von 0.5 bis 0.7 Å; substitutionelle Verunreinigungen weisen einen ausgesprochen starken kovalenten Überlapp mit ihren Si-NNs auf. Die Kristallverzerrungen sind am Sattelpunkt stärker ausgeprägt, wobei auch ungewöhnliche Koordinationszahlen auftreten. Für NEB-Rechnungen wird mindestens eine Zwischenkonfiguration benötigt. Bei allen hier untersuchten Defekten konvergieren die NEB-Rechnungen unabhängig von den anfänglichen Zwischenkonfigurationen gegen den gleichen Pfad.

Die Diffusion von H_{BC}^+ in Si wird seit 1956^[54] untersucht, wenngleich die Art und Beschaffenheit der diffundierenden Spezies damals noch nicht erkannt wurde. Die damaligen Messungen ergaben eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0.48\text{ eV}$ in der Nähe des Schmelzpunktes von Si. Bei niedrigeren Temperaturen macht das Einfangen von H an Defekten^[55] die Messungen komplizierter, doch unabhängige EPR-Messungen bei 80 K bestätigten, dass die Aktivierungsenergie selbst für einzelne Sprünge 0.48 eV beträgt.^[56] Für die Aktivierungsenergie bei metastabilem H_{BC}^0 liegen keine experimentellen Nachweise vor. Unseren Untersuchungen zufolge ist sie niedriger als bei H_{BC}^+ , da das zusätzliche Elektron die Sattelpunktkonfiguration stabilisiert.

Der Fall O_i^0 ist wegen der beachtlichen Stärke der Si-O-Bindung von besonderem Interesse. Die Parametrisierung des RPBE-Funktional selbst wurde zum Teil entwickelt, um die Adsorption von O auf verschiedenen Oberflächen besser beschreiben zu können.^[17] O_i befindet sich in einem leicht verschobenen bindungszentrierten Zustand und ist fest an zwei Si-Nachbarn gebunden. Der experimentelle E_a -Wert beträgt beinahe 2.5 eV.^[57,59] Zahlreiche Autoren haben eine große Bandbreite an E_a -Werten^[59] mit verschiedensten Theorien prognostiziert. Ein vorsichtiger Versuch, den Sattelpunkt mit Ab-initio-LDA-Simulationen zu identifizieren,^[61] ergab eine Aktivierungsenergie von 1.6 eV, die unserem LDA-Wert in Tabelle 2 nahe kommt. Diese Rechnungen^[61] wurden in einer Supercelle mit 32 Si-Atomen und mit einem einzelnen K-Punkt durchgeführt. Die Geometrien wurden bis zu einer maximalen Kraftkomponente von 0.5 eV Å^{-1} optimiert.

Die substanzielle Diskrepanz zwischen diesem LDA-Ergebnis und der experimentellen Aktivierungsenergie wird zum Großteil, jedoch nicht gänzlich, durch das RPBE-Funktional behoben. Die Anfangs-, Sattelpunkt- und Endkonfigurationen für die Diffusion von O_i^0 werden in Abbildung 1 dargestellt, und die Potentialoberfläche findet sich in Abbildung 2.

Tabelle 2: Berechnete und experimentelle E_a -Werte [eV] für stark gebundene Verunreinigungen in Si.

Verunreinigung	LDA	PBE	revPBE	RPBE	Experiment
H_{BC}^+	0.22	0.39	0.45	0.47	0.48 ^[54–56]
H_T^0	0.19	0.31	0.35	0.38	–
O_i^0	1.79	2.01	2.12	2.18	2.44–2.56 ^[57–59]
Si^0 selbst	4.31	4.49	4.56	4.58	4.56 ^[60]

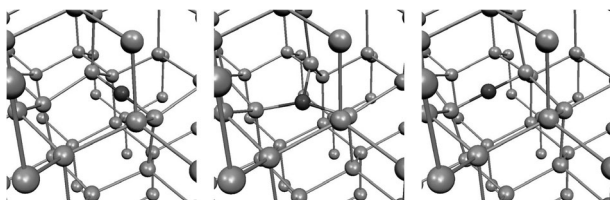


Abbildung 1. Anfangskonfiguration (links), Sattelpunktkonfiguration (Mitte) und Endkonfiguration (rechts) für die Diffusion von O_i^0 .

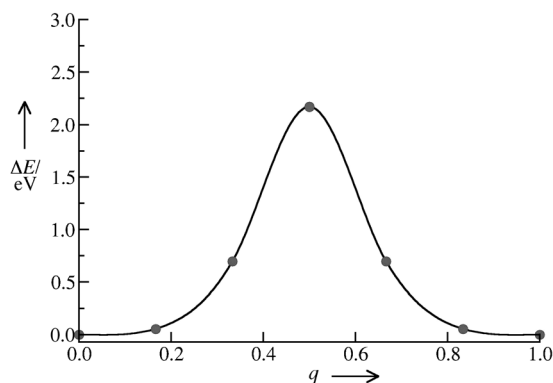


Abbildung 2. Potentialoberfläche für die Diffusion von O_i^0 , die mit dem RPBE-Funktional entlang einer verallgemeinerten Koordinate q berechnet wurde. Die Punkte stellen die in den NEB-Rechnungen verwendeten Abbildungen dar.

Im Falle der Selbstdiffusion von Si^0 tauschen zwei direkt benachbarte Si-Atome ihren Platz. NEB-Rechnungen mit anfänglichen Zwischenkonfigurationen mit einer Symmetrie von $\langle 110 \rangle$ oder $\langle 100 \rangle$ konvergierten gegen denselben Pfad und Sattelpunkt, bei dem die beiden Si-Atome sich entlang der Richtung $\langle 110 \rangle$ ausrichten (Abbildung 3).

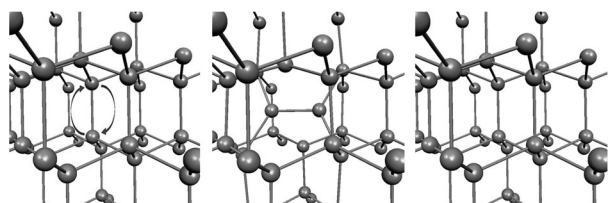


Abbildung 3. Anfangs- oder Endkonfigurationen (links und rechts) und Sattelpunktkonfigurationen (Mitte) für die Selbstdiffusion von Si^0 . Die beiden Si-Atome, die ihren Platz tauschen, richten sich am Sattelpunkt entlang der Richtung $\langle 110 \rangle$ aus.

Die Experimente zur Selbstdiffusion^[60] umfassten Si-Schichten von hoch angereichertem ^{28}Si , die durch Schichten aus ^{nat}Si (Si mit natürlichem Isotopengemisch) getrennt wurden. Die Diffusion verschiedener in der Probe enthaltener Verunreinigungen, einschließlich Si-Isotope, wurde nach Ausheizen bei verschiedenen Temperaturen durch Sekundärionenmassenspektrometrie überwacht. Der experimentelle E_a -Wert für die Selbstdiffusion, 4.56 eV, wird durch die revPBE- wie auch die RPBE-Rechnungen akkurat reproduziert (Abbildung 4).

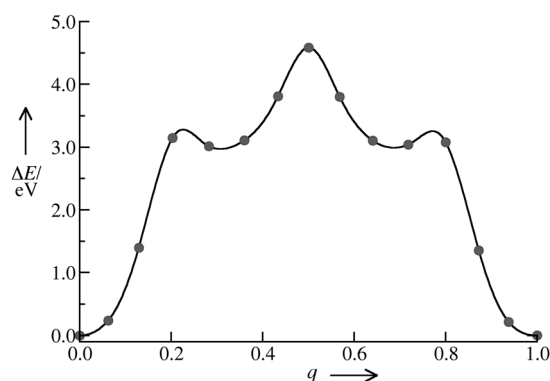


Abbildung 4. Die Potentialoberfläche entlang einer verallgemeinerten Koordinate q für die Selbstdiffusion in Si, berechnet mit dem RPBE-Funktional. Die Punkte stellen die in den NEB-Rechnungen verwendeten Abbildungen dar.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie für die Diffusion eines Defekts in kovalentem Material, wie Si, setzt die Kenntnis des Migrationspfads und die Berechnung der Gesamtenergien am Minimum sowie an den Sattelpunktkonfigurationen mit dem gleichen Maße an Genauigkeit voraus. In den untersuchten Beispielen können die Pfade, die mit verschiedenen Austauschkorrelationsfunktionalen berechnet wurden, beinahe nicht voneinander unterschieden werden. Die theoretischen Fehler in den Gesamtenergien unterscheiden sich jedoch am Minimum und Sattelpunkt und führen so zu Unterschieden in den Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von den Austauschkorrelationsfunktionalen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die GGA-Funktionale bei der Beschreibung des Diffusionsprozesses den LDA-Funktionalen überlegen sind. RPBE liefert systematisch die genauesten (und LDA die ungenauesten) E_a -Werte. Allerdings erzielen alle GGA-Funktionale vergleichbare Resultate, wie auch wegen der sehr feinen Unterschiede zwischen PBE, revPBE und RPBE zu erwarten.

Die Fehler hängen davon ab, in welchem Maße die kovalenten Bindungen am Sattelpunkt gedehnt werden, wie stark die Bindungen sind und wie weit die Sattelpunktkonfiguration von der chemischen Gleichgewichtskonfiguration entfernt ist. Die ausgewählten Beispiele verdeutlichen, dass die E_a -Werte von atomähnlichen Zwischengitterplätzen bei unterschiedlichen Austauschkorrelationsfunktionalen wenig schwanken (ca. 0.06 eV), dass jedoch diejenigen von stark gebundenen Verunreinigungen weitaus empfindlicher darauf reagieren (0.3–0.5 eV). Wenn starke Bindungen getrennt und neue gebildet werden, entsteht ein Genauigkeitsproblem; dann garantieren weder LDA- noch GGA-Funktionale eine verlässliche Beschreibung der Diffusion.

Es gilt zu beachten, dass viele Diffusionsexperimente bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, während unsere NEB-Rechnungen bei 0 K erfolgen. Der Wärmedehnungskoeffizient von Si ist jedoch sehr gering. Ein Beispiel hierfür wäre ein Anstieg von α_L von 5.430 auf 5.445 im Temperaturbereich von 0 bis 740 °C.^[62] Diese geringfügige Änderung beeinflusst die errechneten Aktivierungsenergien nicht und ist mit der beinahe perfekt konstanten Steigung der Arrhe-

nius-Graphen über weite Temperaturspannen hinweg konsistent.

Eingegangen am 28. Januar 2011

Online veröffentlicht am 20. Mai 2011

Stichwörter: Austauschkorrelationsfunktional · Dichtefunktionalrechnungen · Diffusion von Defekten · Halbleiter · Silicium

- [1] H. J. Queisser, E. E. Haller, *Science* **1998**, *281*, 945–950.
- [2] H. R. Huff, *Encyclopedia of Applied Physics*, Band 17, VCH Publ., New York, **1996**, S. 437–475.
- [3] H. Temkin, S. K. Estreicher in *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, Vol. III (Hrsg.: J. H. Moore, N. D. Spencer), IOP, Bristol, **2002**, S. 2567–2588.
- [4] E. E. Haller, *Science* **2006**, *311*, 547–553.
- [5] C. Ratsch, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 13163–13167.
- [6] Y. Fukai, H. Sugimoto, *Adv. Phys.* **1985**, *34*, 263–324.
- [7] S. J. Pearton, J. W. Corbett, M. Stavola, *Hydrogen in Crystalline Semiconductors*, Springer, Berlin, **1992**, Kap. 9.
- [8] E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **1983**, *30*, 1–22.
- [9] F. Buda, G. L. Chiarotti, R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 294–297.
- [10] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, *Science* **2008**, *321*, 792–794.
- [11] G. Mills, H. Jonsson, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 1124–1127.
- [12] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901–9904.
- [13] G. Henkelman, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9978–9985.
- [14] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1253–1266.
- [15] V. Staroverov, G. Scuseria, J. Tao, J. Perdew, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 075102.
- [16] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 889–894.
- [17] B. Hammer, L. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413–7421.
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [19] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524–4529.
- [20] E. Lieb, S. Oxford, *Int. J. Quantum Chem.* **1981**, *19*, 427–439.
- [21] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890–893.
- [22] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. A* **1993**, *47*, 2800–2811.
- [23] A. Tkatchenko, L. Romaner, O. T. Hofmann, E. Zojer, C. Ambrosch-Draxl, M. Scheffler, *Bull. Mater. Res. Soc.* **2010**, *35*, 435–442.
- [24] *Theory of Defects in Semiconductors* (Hrsg. D. A. Drabold, S. K. Estreicher), Springer, Berlin, **2007**.
- [25] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *65*, 453–461.
- [26] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, J. M. Soler, *Phys. Status Solidi B* **1999**, *215*, 809–817.
- [27] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188–5192.
- [28] V. L. Moruzzi, C. B. Sommers, *Calculated Electronic Properties of Ordered Alloys: A Handbook*, World Scientific, Singapur, **1995**.
- [29] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.
- [30] L. Kleinman, D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1425–1428.
- [31] D. M. Ceperley, B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566–569.
- [32] S. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079.
- [33] O. F. Sankey, D. J. Niklevski, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3979–3995.
- [34] O. F. Sankey, D. J. Niklevski, D. A. Drabold, J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 12750–12759.
- [35] D. West, S. K. Estreicher, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 115504.
- [36] S. K. Estreicher, M. Sanati, D. West, F. Ruymgaart, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 125209.
- [37] M. Sanati, S. K. Estreicher, M. Cardona, *Solid State Commun.* **2004**, *131*, 229–233.
- [38] D. J. Backlund, S. K. Estreicher, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235213.
- [39] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab-initio molecular orbital theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [40] C. Langpape, S. Fabian, C. Klatt, S. Kalbitzer, *Appl. Phys. A* **1997**, *64*, 207–210.
- [41] K. Bonde Nielsen, B. Bech Nielsen, J. Hansen, E. Andersen, J. U. Andersen, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1716–1728.
- [42] K. Bonde Nielsen, L. Dobaczewski, S. Søgård, B. Bech Nielsen, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 075205.
- [43] N. M. Johnson, C. Herring, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 15554–15557.
- [44] A. A. Istratov, H. Hieslmair, E. R. Weber, *Appl. Phys. A* **1999**, *69*, 13–44.
- [45] T. Heiser, A. Mesli, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 2240–2242.
- [46] T. Heiser, A. Mesli, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 978–981.
- [47] H. Takahashi, M. Suezawa, K. Sumino, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1882–1885.
- [48] D. J. Backlund, S. K. Estreicher, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235213.
- [49] F. H. M. Spit, D. Gupta, K. N. Tu, *Phys. Rev. B* **1988**, *39*, 1255–1260.
- [50] C. G. Van de Walle, Y. Bar-Yam, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 2761–2764.
- [51] T. L. Estle, S. K. Estreicher, D. S. Marynick, *Hyperfine Interact.* **1986**, *32*, 637–639; T. L. Estle, S. K. Estreicher, D. S. Marynick, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 1547–1550.
- [52] S. K. Estreicher, M. Sanati, *Physica B* **2006**, *374–375*, 363–367.
- [53] A. A. Istratov, C. Flink, H. Hieslmair, E. R. Weber, T. Heiser, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1243–1246.
- [54] A. Van Wieringen, N. Warmoltz, *Physica* **1956**, *22*, 849–865.
- [55] C. H. Seager, R. A. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 1181–1184.
- [56] Y. V. Gorelinskii, N. N. Nevinnii, *Physica B* **1991**, *170*, 155–167.
- [57] J. W. Corbett, R. S. McDonald, G. W. Watkins, *J. Phys. Chem. Solids* **1964**, *25*, 873–879.
- [58] U. Gösele, T. Y. Tan, *Appl. Phys. A* **1982**, *28*, 79–92.
- [59] *Oxygen in Silicon* (Hrsg.: F. Shimura), Academic, San Diego, **1994**.
- [60] H. Bracht, H. H. Silvestri, I. D. Sharp, E. E. Haller, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 035211.
- [61] M. Ramamoorthy, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 267–270.
- [62] *Data in Science and Technology: Semiconductors* (Hrsg.: O. Madelung), Springer, Berlin, **1991**, S. 16.