

УДК 538.915

Горкавенко Т. В.¹, к.ф.-м.н., м.н.с.,
Плющай І. В.², к.ф.-м.н., доц.,
Макара В. А.³, д.ф.-м.н., проф.

T. V. Gorkavenko¹, PhD,
I. V. Plyushchay², PhD
V. A. Makara³, Dr. Sci., Prof.,

Першопринципний розрахунок рівноважного положення домішки кисню в кремнії

Ab initio calculation of equilibrium position of oxygen impurity in silicon

^{1,2,3}Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13, e-mail: tvgorka@gmail.com

^{1,2,3}Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: tvgorka@gmail.com

Проведено *ab initio* розрахунок рівноважного положення домішкового атома кисню в надкомірці з 64 атомів кремнію. Розрахунок проведено методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакета програм ABINIT. Розрахований кут квазімолекули Si-O-Si дорівнює $\sim 136^\circ$. Представлені та проаналізовані електронні спектри надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить домішковий атом кисню в тетраедричній порі та у рівноважному положенні. Обговорюється можливість формування магнітних моментів на дефектах. Показано, що частково заповнена домішкова підзона, яка спостерігається для випадку кисню в центрі тетраедричної пори, може призводити до формування магнітного моменту.

Ключові слова: електронна структура, кремній, домішка кисню.

Ab initio calculation of the electronic spectra of a supercell composed of 64 Si atoms with point defect O are presented. The oxygen impurity is considered in the interstitial position. The concentration of oxygen is $\sim 1.5\%$ (10^{20} cm^{-3}). The density functional theory in the general gradient approximation using the software package ABINIT has been used for numerical calculation. The equilibrium position of oxygen in silicon has been investigated. We obtained that the angle of Si-O-Si quasimolecules is $\sim 136^\circ$. The electronic spectra of a supercell composed of 64 Si atoms with oxygen impurity in the tetrahedral pore and in the equilibrium position are presented and analyzed. In general, the obtained spectra corresponds to the spectra of pure Si, the main different is formation narrow impurity peak nearly Fermi level. Analysis of local spectra allows to associate a narrow peak in the vicinity of the Fermi level with the electronic states of impurity atoms O. The possible formation of magnetic moments on impurity atoms are discussed. It is shown that partially filled impurity subzone observed in the case of oxygen in the tetrahedral pore can lead to the formation of the magnetic moment.

Key Words: electronic structure, silicon, oxygen impurity.

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

Технологічною основою сучасної мікроелектроніки та приладобудування є монокристалічний кремній. Електрофізичні, механічні та технологічні властивості кристалічного кремнію значною мірою зумовлені наявністю домішок, зокрема кисню – домінуючої домішки в монокристалах кремнію. Саме тому вивчення впливу домішки кисню на властивості кремнію залишається актуальною проблемою та привертає увагу багатьох дослідників.

На даний час існують дані про незвичні магнітні (навіть феромагнітні) властивості монокристалів кремнія, які пов'язують з

кисневмісними дефектами. Наприклад, у роботі [1] отримано нелінійні польові залежності магнітної сприйнятливості $\chi(H)$ монокристалів кремнію при $T = 80 \text{ K}$, які корелюють з концентрацією цих дефектів. Згідно [1], таку феромагнітну поведінку магнітної сприйнятливості можна пояснити прямою обмінною взаємодією між кисневмісними дефектами в областях так званих мікрофлуктуацій концентрації кисню з концентрацією тих самих дефектів – $10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

У роботі [2] зафіксовано феромагнітний сигнал від зразків поруватого кремнію (аж до температури 570 K) і вперше, наскільки нам відомо, обговорювалася можливість виникнення

магнетизму в системах дефектів високої густини в кремнії. За допомогою електронного парамагнітного резонансу була зафіксована наявність парамагнітних центрів, пов'язаних з обірваними зв'язками.

Питання наявності або відсутності магнітних моментів на домішках кисню також цікаве з точки зору нещодавно відкритого магнітопластичного ефекту на монокристалах Si [3]. Послідовного пояснення цього ефекту досі не існує, але деякі дослідники пов'язують вплив магнітного поля на механічні характеристики кристалів Si саме через відповідні реакції дефектів, що мають магнітний момент.

Попередньо проведені розрахунки [4] показали можливість формування магнітних моментів на домішках кисню, але в цих роботах не було проведено дослідження рівноважного положення кисню.

З літературних джерел відомо, що атоми кисню займають в кристалічній ґратці кремнію міжвузлове положення, утворюючи з найближчими атомами кремнію ланцюг Si-O-Si [5]. Квазімолекула Si-O-Si паралельна напрямку [111] і є дещо вигнутою, утворюючи кут приблизно 150° (рис. 1). Беручи до уваги симетрію кристалічної ґратки, атом кисню може займати шість еквівалентних положень відносно двох найближчих атомів кремнію. Причому енергетичний бар'єр переорієнтації між цими положеннями настільки малий, що навіть при кімнатній температура атом кисню досить швидко змінює своє положення. Зміна положення атома кисню не пов'язана з його дифузійним стрибком, що вимагає розриву зв'язку Si-O-Si, як це відбувається при дифузії.

З огляду на вищезазначене метою даної роботи було встановити рівноважне положення кисню в монокристалах кремнію, а також

особливості електронних станів домішок кисню та проаналізувати можливість виникнення на них локалізованих магнітних моментів. Для цього було проведено *ab initio* розрахунок електронних спектрів надкомірки кремнію з 64 атомів, кисень розглядався у міжвузловому положенні. Концентрація кисню $\sim 1,5\%$ (10^{20} см^{-3}). Розрахунок проводився методом функціоналу густини [6] в узагальненому градієнтному наближенні [7] за допомогою пакета програм ABINIT [8].

Результати та обговорення

Спочатку атом кисню ми розташували в центрі тетраедричного міжвузля в середині надкомірки з 64 атомів кремнію. В даному положенні атом кисню мав координати (000). Після цього ми провели чисельний експеримент по розрахунку рівноважного положення домішкового атома кисню у надкомірці кремнію з 64 атомів, рухаючи його з кроком 0,01 ат.од. до найближчих двох атомів кремнію, перпендикулярно напрямку [111].

Залежність повної енергії (E_{tot}) надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить кисень у міжвузловому положенні, від зміщення кисню показано на рис. 2. Зміщення атома кисню ми відраховували від центра тетраедричної пори, тобто від початкового положення кисню. Мінімум цієї кривої знаходиться на відстані 0,05 ат.од. від центра тетраедричного міжвузля, або на відстані 0,066 ат.од. від двох найближчих атомів кремнію. Згідно з результатами розрахунку, повна енергія атома O у рівноважному положенні на $\sim 0,05$ eV менша за енергію атома O у тетраедричній порі. Останнє підтверджує, що атоми кисню в кристалічній ґратці кремнію займають міжвузлове положення, утворюючи з сусідніми атомами кремнію ланцюг

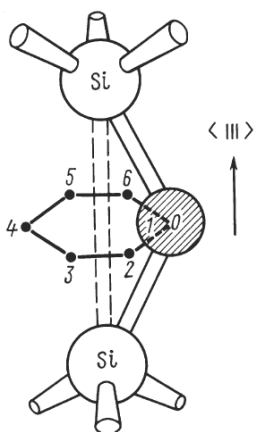


Рис.1. Структурна модель квазімолекули Si-O-Si.

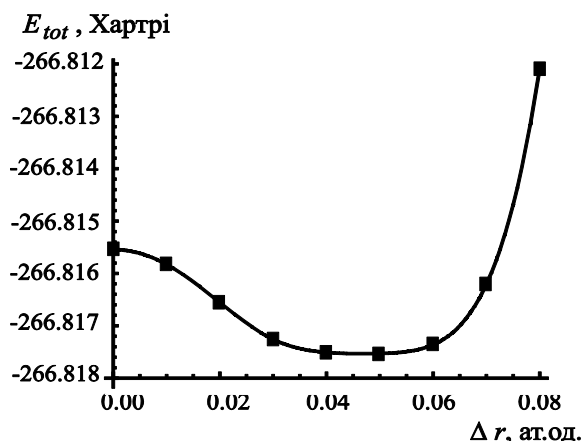


Рис. 2. Залежність повної енергії від положення атома кисню.

Si-O-Si. На основі першопринципних розрахунків ми встановили, що кут квазімолекули Si-O-Si дорівнює $\sim 136^\circ$, отримане значення є дещо меншим від раніше передбаченого $\alpha(\text{Si-O-Si}) = 150^\circ$ [5] на основі модельних уявлень.

На рис. 3 представлено розраховану нами енергетичну залежність густини електронних станів чистого кремнію (а), надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить один міжвузловий атом кисню в центрі тетраедричної пори (б), та у рівноважному положенні (в). Положення рівня Фермі показано вертикальною лінією. У цілому, отримані спектри відповідають спектру чистого Si, що свідчить про адекватність розрахунку – 1,5% домішок атомів O не змінюють значно електронну структуру кристалів Si. Єдиною якісною відмінністю є формування вузького додаткового піка в забороненій зоні безпосередньо над валентною зоною. Напівширина цього піка дорівнює $\sim 0,11$ eV для положення атома кисню в центрі тетраедричної пори та $\sim 0,07$ eV для рівноважного положення кисню. Висота домішкового піку для випадку розташування кисню в рівноважному положенні у $\sim 1,6$ рази менше, ніж для випадку кисню у

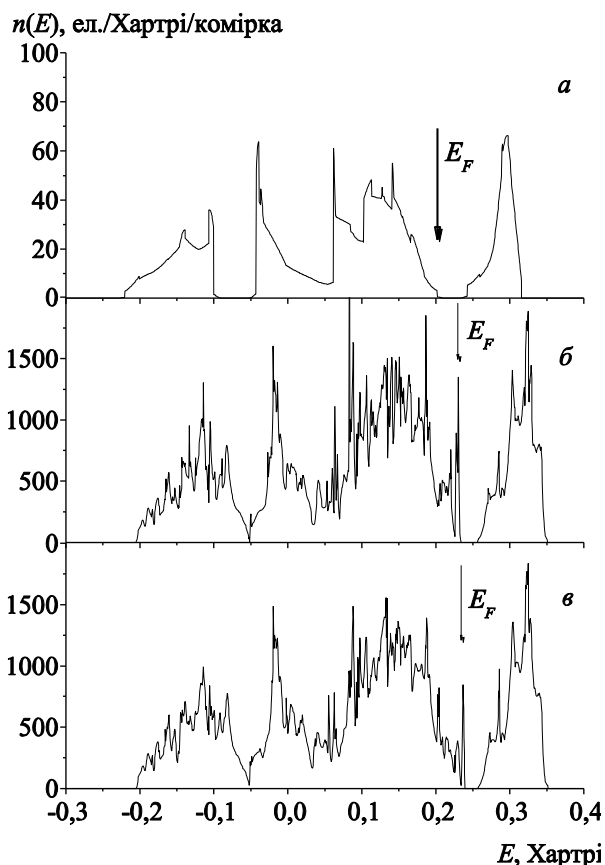


Рис. 3. Енергетична залежність густини електронних станів: а – кристалічний кремній; б – надкомірки з 64 атомів Si та атома кисню в тетраедричній порі; в – надкомірки з 64 атомів Si та атома кисню в рівноважному положенні.

тетраедричній порі. Рівень Фермі по мірі досягнення рівноважного положення дещо підвищується.

На рис. 4 наведено локальні електронні спектри домішкового атома O в центрі тетраедричної пори (а) надкомірки з 64 атомів Si та у рівноважному положенні (б), а також найближчого сусіднього атома Si у квазімолекулі Si-O-Si (в). Аналіз локальних спектрів дозволяє зв'язати вузький пік в околі рівня Фермі саме зі станами домішкових атомів O. Вказаний гострий пік в локальних спектрах усіх інших атомів розглянутої надкомірки виявляється у десятки разів меншим. Отже, частково заповнений гострий пік, який спостерігається в електронному спектрі надкомірки з 64 атомів Si з точковим дефектом O, пов'язаний з домішковими атомами O.

Проаналізуємо результати наших розрахунків з точки зору можливості виникнення зонного магнетизму. Утворення домішкової підзони в околі забороненої зони є типовим для напівпровідників. Згідно з критерієм Стонера, для виникнення магнітного впорядкування необхідна наявність вузького напівзаповненого

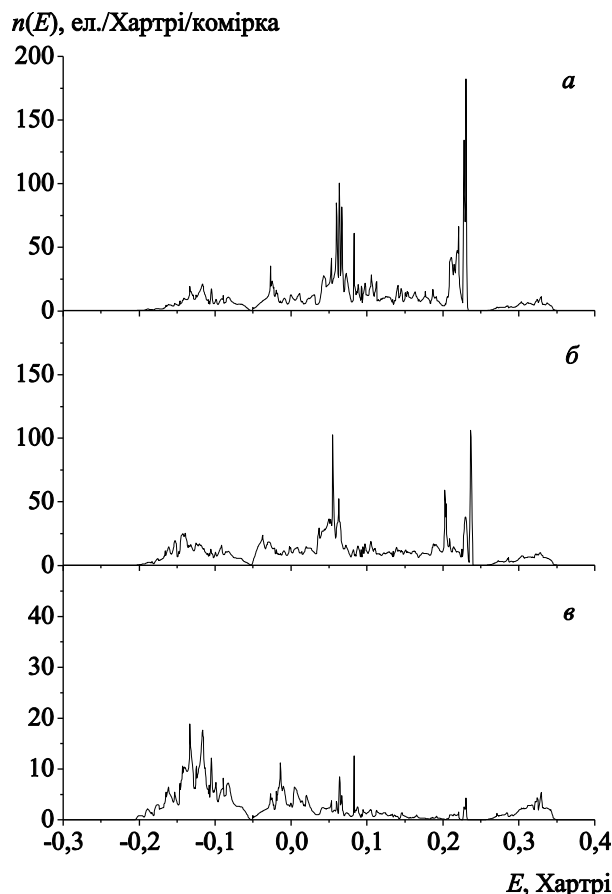


Рис. 4. Енергетична залежність густини електронних станів: а – атома кисню в центрі тетраедричної пори; б – атома кисню у рівноважному положенні; в – атома Si, що є першим сусідом домішки кисню.

піка поблизу рівня Фермі. Як раз таким і є домішковий субпік (див. б, в на рис. 3), пов'язаний з наявністю домішкових атомів О у центрі тетраедричної пори (б) та у рівноважному положенні (в). В обох випадках домішкова підзона електронних станів кисню у міжвузловому стані дуже вузька (плоска) і для випадку О у тетраедричній порі частково заповнена, а у випадку кисню в рівноважному положенні майже незаповнена, тобто рівень Фермі потряпляє в область початку цього домішкового піку. Частково заповнена вузька домішкова підзона у випадку розміщення атома кисню у тетраедричній порі, згідно з [4], може призвести до виникнення зонного магнетизму, як це відбувається в графітових структурах. Як показали проведені нами розрахунки, у випадку

коли домішковий кисень знаходиться точно у рівноважному положенні вищезазначений ефект стає менш виразним.

Висновки

Проведений нами першопринципний розрахунок рівноважного положення домішкового атома кисню в кремнії показав, що кут квазімолекули Si-O-Si становить $\sim 136^\circ$. Аналіз електронних спектрів надкомірки кремнію з домішкою кисню в центрі тетраедричної пори і в рівноважному положенні виявив можливість формування магнітних моментів на домішковому кисні.

Список використаних джерел

1. Неймаш В.Б. Процеси трансформації станів домішки кисню в монокристалах кремнію при високоенергетичному опроміненні та термообробках : дис. д-ра фіз.-мат. наук / В.Б. Неймаш – Київ, 2007. – 325 с.
2. Laiho R. Magnetic Properties of Light-Emitting Porous Silicon / R. Laiho, E. L'ahderanta, L. Vlasenko et al. // *J. of Luminescence*. – 1993. – V. 57. – P. 197–201.
3. Makara V.A. Effect of weak magnetic field on structural arrangement of extrinsic oxygen atoms and mechanical properties of silicon monocrystals / V.A. Makara, L.P. Steblenko, Yu.L. Kolchenko et al. // *Semicond. Phys., Quantum Electron. and Optoelectron.* – 2006. – V. 9, No 2. – P. 1–3.
4. Plyushchay I.V. Ab initio calculation of magnetic interaction between edge dislocation and oxygen impurity in silicon / I.V. Plyushchay, O.I. Plyushchay, V.A. Makara // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2014. – V. 36, No 5, P. 589–596.
5. Бабич В.М. Кислород в монокристаллах кремнія / В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. – Киев: Интерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.
6. Gonzea X. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties / X. Gonzea, B. Amadond, P.-M. Anglade et al. // *Comput. Phys. Com.* – 2009. – 180. – P. 2582–2615.
7. Perdew J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev.Lett.* – 1996. – 77. – P. 3865–3868.
8. Abinit (2014) [Online] Application. Available from: <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004-2015].

References

1. NEYMASH, V. B. (2007) Processes of oxygen impurity state transformation in the silicon single crystals under high energy irradiation and heat treatments (Doctoral dissertation).
2. LAIHO, R. et al. (1993) Magnetic Properties of Light-Emitting Porous Silicon. *Journal of Luminescence*. 57. p.197-201.
3. MAKARA, V. A. et al. (2006) Effect of weak magnetic field on structural arrangement of extrinsic oxygen atoms and mechanical properties of silicon monocrystals. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 9 (2). p.1-3.
4. PLYUSHCHAY, I. V., PLYUSHCHAY, O. I. and MAKARA, V. A. (2014) Ab initio calculation of magnetic interaction between edge dislocation and oxygen impurity in silicon. *Physics of Metals and Advanced Technologies*. 36 (5), p. 589-596.
5. BABYICH, V. M., BLETSKAN, N. I. and VENGER, E. F. (1997) Oxygen in the silicon single crystals. Kiev: Interpress LTD.
6. GONZEA, X. et al. (2009) ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*. 180. p.2582-2615.
7. PERDEW, J. P., BURKE, K. and ERNZERHOF, M. (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 77. p.3865-3868.
8. Abinit (2014) [Online] Application. Available from: <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004-2015].

Надійшла до редколегії 20.04.15