



УДК 538.915

© 2009

І. В. Плющай, член-кореспондент НАН України В. А. Макара

Електронний та магнітний стани атомів кисню в монокристалах кремнію

Розраховано електронний спектр надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить домішковий атом кисню в міжвузловому положенні та стані заміщення. Розрахунок проведено методом ЛМТО. У повідомленні обговорюються зміни густини електронних станів монокристалів кремнію, а також можливість формування магнітних моментів на домішкових атомах. Показано, що частково заповнена домішкова підзона атомів кисню в міжвузловому положенні може призводити до формування магнітного моменту.

Кисень — домінуюча домішка в монокристалах кремнію як основи сучасного приладобудування. Саме це привертає увагу дослідників до всебічного вивчення впливу кисню на властивості кремнію. На сьогодні маємо дані про незвичні магнітні (навіть феромагнітні) властивості монокристалів Si, які пов'язують з кисневмісними дефектами. Наприклад, у роботі [1] отримано нелінійні польові залежності магнітної сприйнятливості $\chi(H)$ монокристалів кремнію при $T = 80$ К, які корелюють з концентрацією цих дефектів. Таку феромагнітну поведінку магнітної сприйнятливості можна пояснити, за [1], прямою обмінною взаємодією між кисневмісними дефектами в областях так званих мікрофлуктуацій концентрації кисню з концентрацією тих самих дефектів — 10^{18} – 10^{21} см⁻³.

Питання наявності або відсутності магнітних моментів на домішках кисню також цікаве з точки зору нещодавно відкритого магнітопластичного ефекту на монокристалах Si [2, 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 [3].

Феромагнетизм, який включає лише *s*- й *p*-електрони, становить інтерес для дослідників. Так, експериментально встановлено наявність феромагнетизму у фулеренах [4–6] та графітових системах [7]; теоретичного обґрунтування цих явищ поки що немає. Але більшість дослідників дотримується думки, що магнітні моменти в *sp*-структурах створюються за рахунок дефектів [8–11]. Так, наприклад, у роботі [12] висувається гіпотеза, що феромагнітні властивості графітових систем можуть бути пояснені на основі зонного магнетизму. Дефекти графітових структур призводять до появи різкого асиметричного піку на рівні Фермі. З іншого боку, наявність у зонній структурі плоскої зони на рівні Фермі

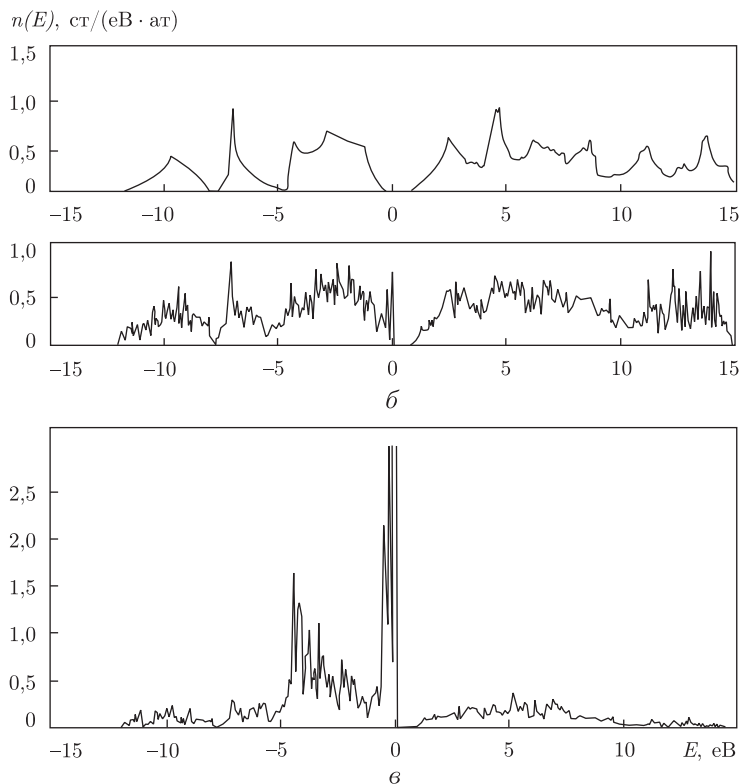


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів: кристалічного Si (а), надкомірки з 64 атомів Si та атома O у міжвузловому стані (усереднена на один атом) (б), атома O у міжвузловому стані (в). Масштаб на всіх рисунках однаковий; енергія відраховується від рівня Фермі

є передумовою для виникнення зонного магнетизму. Якщо плоска зона напівзаповнена, то відштовхувальна електрон-електронна взаємодія призводить до спін-поляризованого основного стану. Реалізація такого стану залежить від ступеня перекриття сусідніх локалізованих орбіталей. Автори статті [13] теоретично встановили можливість подібного роду магнетизму також у гексагональних BN площинах з різними типами дефектів.

Метою даної роботи було встановити особливості електронних станів домішок кисню в монокристалах кремнію та проаналізувати можливість виникнення на них локалізованих магнітних моментів. Для з'ясування електронного стану домішок кисню в кремнії нами було розраховано криві густини електронних станів надкомірки з 64 атомів кремнію. Кисень розглядався в двох структурних станах — міжвузловий у відповідній порі та у стані заміщення одного атома Si. Концентрація кисню $\sim 1,5\%$ (10^{20} см^{-3}). Розрахунок проводили методом linear muffin-tin orbital (LMTO) [14] за допомогою пакета програм Stuttgart-TV-LMTO-ASA-program [15]. Енергію відраховували від рівня Фермі. Згідно з результатами розрахунку, повна енергія атома O у міжвузловому стані на $\sim 0,2$ eV менша за енергію атома O у стані заміщення. Останнє ще раз підтверджує відомий факт, що домінуючий стан атомів O у кристалах Si є міжвузловим і підтверджує коректність проведених розрахунків.

Енергетичну залежність густини електронних станів $n(E)$ надкомірки з 64 атомів Si, що містить один міжвузловий атом O у розрахунку на один атом, демонструє рис. 1, б. У цілому, отриманий усереднений спектр відповідає спектру чистого Si (див. рис. 1, а), що

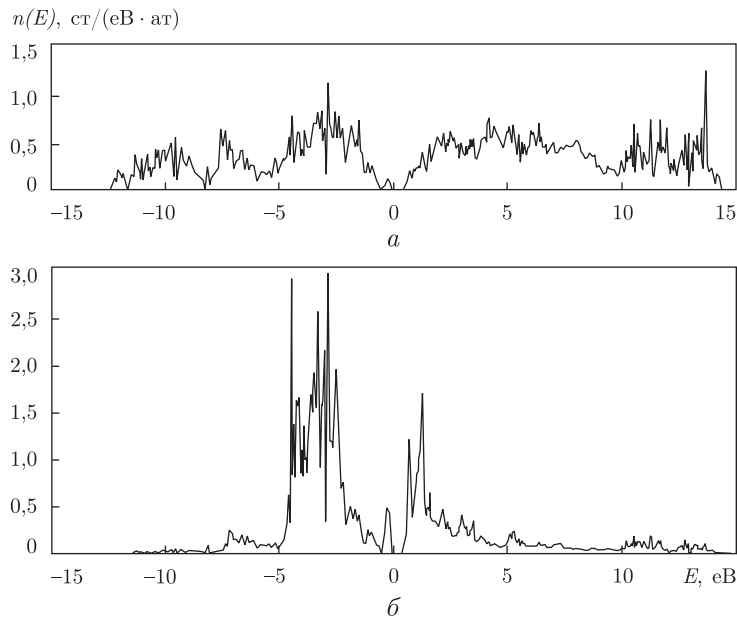


Рис. 2. Енергетична залежність густини електронних станів: надкомірки з 64 атомів Si та атома O у стані заміщення (усереднена на один атом) (а), атома O у стані заміщення (б)

свідчить про адекватність розрахунку. Єдиною якісною відмінністю є формування вузького додаткового піка в забороненій зоні безпосередньо над валентною зоною. Аналіз локальних спектрів (див. рис. 1, в) дозволяє зв'язати цей пік саме зі станами домішкових атомів O. Таким чином, електронні стани домішкового атома O у міжвузловому стані формують вузьку домішкову підзону (напівширина $\sim 0,6$ eV) в околі рівня Фермі. Утворення домішкової підзони в околі забороненої зони є типовим для напівпровідників. Принциповим є те, що домішкова підзона електронних станів O у міжвузловому стані дуже вузька (плоска) і частково заповнена. Останнє, згідно з роботами [12, 13], може призвести до виникнення зонного магнетизму, як це відбувається в графітових структурах.

Залишається питання про ступінь делокалізації таких домішкових станів. Ми прослідкували, який внесок у домішкову зону дають атоми кремнію, що знаходяться на різних координаційних сферах навколо домішки O ($Si_1 - Si_9$). Навіть атоми Si_9 (дев'ята координаційна сфера) дають невеликий, але помітний внесок у домішкову зону, що дає змогу зробити висновок про відносну делокалізацію відповідних домішкових станів.

Усереднену густину електронних станів надкомірки Si, що містить O у стані заміщення (а), та спектр електронних станів домішкового O (б) наведено на рис. 2. Видно, що загальний спектр практично не відрізняється від спектра чистого Si, що знову таки підтверджує адекватність розрахунку: 1,5% домішок O не змінюють значно електронну структуру кристалів Si; а електронний спектр атома O у даному випадку відрізняється від спектра атома O у міжвузловому стані. В стані заміщення основною особливістю електронного спектра O є утворення двох субпіків з потраплянням рівня Фермі в псевдощілину між ними. Така картина є характерною при утворенні ковалентного (локалізованого) зв'язку. Відповідно, можна зробити висновок, що електронні орбіталі атома O у стані заміщення утворюють зв'язуючі та антизв'язуючі локалізовані молекулярні орбіталі з електронними орбіталами сусідніх атомів Si і, отже, не можуть мати магнітний момент. Вищезгадана вузька підзо-

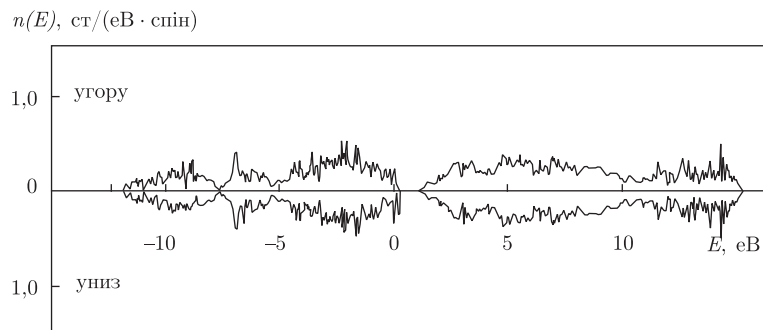


Рис. 3. Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки з 64 атомів Si та атома O у міжвузловому стані (усереднена на один атом) — для спіну вгору й вниз

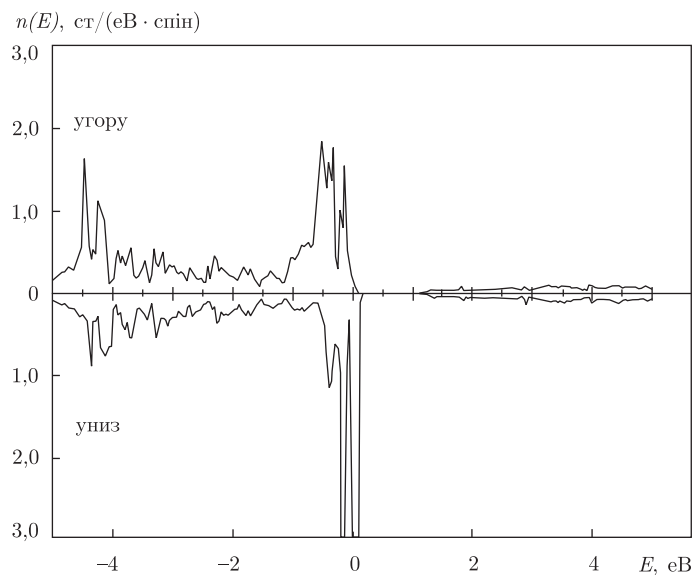


Рис. 4. Енергетична залежність густини електронних станів атома O у міжвузловому стані для спіну вгору й вниз.

Масштаб по осі Ox змінено; енергія відраховується від рівня Фермі

на рівні Фермі (яку ми асоціюємо з ненасиченими, “обірваними” зв’язками) у даному випадку незначна (див. рис. 2, б).

Таким чином, отримані особливості електронного стану домішкового O дають змогу говорити про відсутність магнітних властивостей у атомах O у стані заміщення та можливість виникнення магнітного моменту на атомах O у міжвузловому стані. Для з’ясування величини магнітного моменту на домішкових атомах O у міжвузловому стані нами був проведений спін-поляризований розрахунок електронної структури надкомірки з 64 атомів Si, що містить один атом O. На рис. 3 наведено відповідні усереднені по надкомірці електронні спектри в проекції на напрям спіну вгору та вниз. Видно, що спектри в цілому однакові, за виключенням області вказаної вузької підзони біля рівня Фермі.

На рис. 4 у збільшеному по осі енергії масштабі наведено електронний спектр міжвузлових атомів O у проекції на напрям спіну вгору та вниз. Одразу помітно, що домішкові підзони не є однаковими. Електронні стани, що відповідають напрямку спіну, вгору запов-

нені, а підзона спіну — униз частково незаповнена. Отже, ми маємо некомпенсований магнітний момент на міжвузлових атомах О у кристалічному Si. Згідно з нашою оцінкою, цей момент становить $0,5\mu_B$ на атом О. Нагадаємо, що це значення отримане при концентрації домішкових атомів кисню $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$; розрахунок проводили без урахування термічних збурень.

1. *Нейман В. Б.* Процеси трансформації станів домішки кисню в монокристалах кремнію при високоенергетичному опроміненні та термообробках: Дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. — Київ, 2007. — 325 с.
2. *Makara V. A., Steblenko L. P. et al.* Effect of weak magnetic field on structural arrangement of extrinsic oxygen atoms and mechanical properties of silicon monocrystals // *Semicond. Phys., Quantum Electron. and Optoelectron.* — 2006. — **9**, No 2. — P. 1–3.
3. *Головин Ю. И., Моргунов Р. Б.* Магниторезонансное разупрочнение кристаллов // *Природа.* — 2002. — № 8. — С. 49–57.
4. *Makarova T. L.* Magnetic carbon // *Nature (London).* — 2001. — **413**. — P. 716–718.
5. *Makarova T. L.* Retraction: Magnetic carbon // *Ibid.* — 2006. — **440**. — P. 707.
6. *Kvyatkovskii O. E.* Spin-transfer mechanism of ferromagnetism in polymerized fullerenes: Ab initio calculations // *Phys. Rev. B.* — 2005. — **72**. — P. 214426–214434.
7. *Esquinazi P.* Induced Magnetic Ordering by Proton Irradiation in Graphite // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — **91**. — P. 227201–227205.
8. *Osorio-Guillén J.* Magnetism without Magnetic Ions: Percolation, Exchange, and Formation Energies of Magnetism-Promoting Intrinsic Defects in CaO // *Ibid.* — 2006. — **96**. — P. 107203–107400.
9. *Edwards D. M.* High-temperature ferromagnetism of sp electrons in narrow impurity bands: application to CaB_6 // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2006. — **18**. — P. 7209–7226.
10. *Andriotis A. N.* Are s-, p- and d-ferromagnetism of the same origin? // *Ibid.* — 2005. — **17**. — P. L35–L38.
11. *Andriotis A. N.* Defect-originated magnetism in carbon-based and non-traditional inorganic compounds: A new class of magnetic materials // *Europhys. Lett.* — 2005. — **72**. — P. 658–663.
12. *Макарова Т. Л.* Магнитные свойства углеродных структур // *Физика и техника полупроводников.* — 2004. — **38**, вып. 6. — С. 641–664.
13. *Ru-Fen Liu, Ching Cheng.* Ab initio studies of the possible magnetism in BN sheet by non-magnetic impurities and vacancies // *Phys. Rev. B.* — 2007. — **76**. — P. 014405–014411.
14. *Andersen O. K.* Linear methods in band theory // *Ibid.* — 1975. — **12**. — P. 3060–3084.
15. <http://www.fkf.mpg.de/andersen/>.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 25.09.2008

I. V. Plyushchay, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. A. Makara**

Electronic and magnetic states of oxygen atoms in Si monocrystals

The electronic spectrum of a 64-Si-atom supercell with oxygen impurity in the interstitial and substitution positions is calculated by the linear muffin-tin orbital (LMTO) method. Changes in the density of electronic states, as well as the possible formation of magnetic moments on impurity atoms, are discussed. We have demonstrated that the partially filled defect band of O atoms in the interstitial position can lead to the formation of a magnetic moment.