



<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.06.065>

УДК 538.915

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

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

*E-mail:* tvgoroka@gmail.com, innapl@univ.kiev.ua, inna.plyushchay@gmail.com

## Першопринципний розрахунок рівноважного положення та електронних спектрів домішок кисню і вуглецю в кремнії

*Проведено ab initio розрахунок рівноважного положення домішкових атомів кисню та вуглецю в надкомірці з 64 атомів кремнію методом функціонала густини в узагальненому градієнтному наближенні за допомогою пакета програм ABINIT. Показано, що домішковий атом вуглецю в кремнії, на відміну від кисню, може існувати в стабільному та метастабільному станах. Розрахований кут квазімолекули Si–O–Si дорівнює  $\sim 136^\circ$ , а кут квазімолекули Si–C–Si становить  $\sim 155^\circ$ . Наведено та проаналізовано електронні спектри надкоміррки з 64 атомів кремнію, що містить домішкові атоми кисню та вуглецю при різних положеннях домішок. Результати розрахунків проаналізовано з точки зору можливості виникнення зонного магнетизму.*

**Ключові слова:** електронна структура, кремній, домішка кисню, домішка вуглецю.

Відомо, що наявність точкових дефектів значною мірою впливає на фізичні властивості напівпровідникових матеріалів. Цей вплив, у свою чергу, залежить від розташування дефектів у кристалі. Для кремнію — матеріалу, що найбільш широко використовується в мікроелектроніці та приладобудуванні, домінуючими точковими дефектами є кисень та вуглець. Саме тому за мету дослідження ставилося вивчення зміни енергетичного стану та еволюції електронних спектрів домішкових атомів кисню і вуглецю залежно від особливостей їх розташування в кристалі кремнію.

У дослідженні було проведено *ab initio* розрахунок повної енергії та електронних спектрів надкоміррки з 64 атомів кремнію з міжвузловим киснем та вуглецем. Концентрація домішок  $\sim 1,5\%$  ( $10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Розрахунок виконано методом функціонала густини [1] в узагальненому градієнтному наближенні [2] за допомогою пакета програм ABINIT [3].

© Т. В. Горкавенко, І. В. Плющай, В. А. Макара, 2016

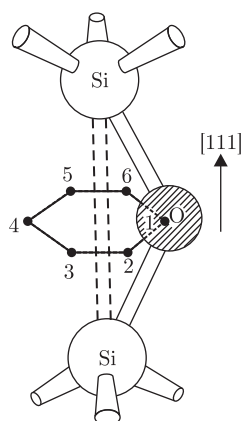


Рис. 1. Структурна модель квазімолекули Si–O–Si

При відсутності вакансій домішкові атоми вуглецю та кисню розташовуються в міжвузлях кристалічної ґратки кремнію. В роботі [4] за результатами систематичного дослідження властивостей кисню в кремнії було встановлено, що атоми кисню займають у кристалічній ґратці кремнію міжвузлове положення, утворюючи з найближчими атомами кремнію ланцюг Si–O–Si. Було відмічено, що квазімолекула Si–O–Si паралельна напрямку [111] і є дещо вигнутою, утворюючи кут приблизно  $150^\circ$  (рис. 1). Внаслідок симетрії 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 температурі атом кисню досить швидко змінює своє розташування. Зміна положення атома кисню не пов'язана з його дифузійним стрибком, що вимагає розриву зв'язку Si–O–Si, як це відбувається при дифузії.

Зважаючи на висновки про розташування домішкового атома кисню в кремнії з роботи [4], ми спочатку розмістили атом кисню (вуглецю) в центрі тетраедричного міжвузля в середині надкомірки з 64 атомів кремнію. В цьому положенні атом кисню (вуглецю) мав координати (000). Потім ми зміщували домішку кисню (вуглецю), рухаючи даний домішковий атом з кроком 0,01 ат.од. до найближчих двох атомів кремнію, перпендикулярно напрямку [111]. Проаналізувавши значення повної енергії в кожному з цих положень, ми встановили рівноважне положення домішкового атома кисню та вуглецю в надкомірці кремнію з 64 атомів.

На рис. 2 наведено залежність зміни повної енергії ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ) надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить кисень (1) або вуглець (2) у міжвузловому положенні, від зміщення домішкового атома. Зміщення домішки ми відраховували від центра тетраедричної пори, тобто від початкового положення дефекту. Мінімум кривої зміни повної енергії для надкомірки з 64 атомів кремнію з домішковим атомом кисню знаходиться на відстані 0,05 ат. од. від центра тетраедричного міжвузля, або 0,066 ат. од. від двох найближчих атомів кремнію. Згідно з результатами розрахунку, повна енергія атома кисню в рівноважному положенні на  $\sim 0,05$  еВ менша за енергію атома кисню в тетраедричній порі. Останнє підтверджує, що атоми кисню в кристалічній ґратці кремнію займають міжвузлове положення, утворюючи з сусідніми атомами кремнію ланцюг Si–O–Si [4]. За нашими розрахунками, кут квазімолекули Si–O–Si дорівнює  $\sim 136^\circ$ , отримане значення є дещо меншим від раніше передбаченого  $\alpha(\text{Si–O–Si}) = 150^\circ$  [4] на основі модельних уявлень.

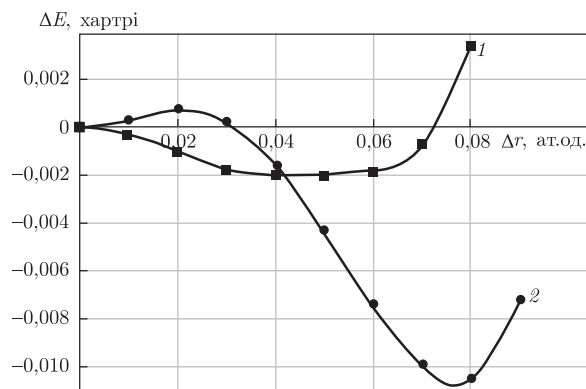


Рис. 2. Залежність зміни повної енергії надкомірки з 64 атомів кремнію із зануреним дефектом від положення дефекту: 1 — атома кисню, 2 — атома вуглецю

Крива зміни повної енергії для надкомірки з 64 атомів кремнію з домішковим атомом вуглецю характеризується іншими цікавими особливостями: вона має два мінімуми, різні за величиною енергії, що свідчить про наявність стабільного та метастабільного положення вуглецю в кремнії. Метастабільний стан вуглецю спостерігається в середині тетраедричної пори, а стабільний — на відстані 0,08 ат. од. від центра тетраедричного міжвузля, або 0,036 ат. од. від двох найближчих атомів кремнію. Різниця значень енергії стабільного та метастабільного станів дорівнює 0,286 еВ. Енергія активації переходу з метастабільного в стабільний стан дефекту  $E_a$ , що визначається як різниця повної енергії надкомірки з домішковим атомом у точці екстремуму (перехідному стані) та в стабільному стані, дорівнює 0,305 еВ. При подальшому зміщенні атома вуглецю від центра тетраедричної пори повна енергія системи закономірно збільшується, досягаючи значення  $\Delta E \sim 0,05$  хартрі при розташуванні атома вуглецю в середині відрізка, що з'єднує два найближчі сусідні атоми кремнію. Було встановлено, що кут квазімолекули Si–C–Si дорівнює  $\sim 155^\circ$  при розташуванні атома вуглецю в стабільному положенні.

Також нами досліджено, як змінюється електронна структура надкомірки з 64 атомів кремнію при зануренні та послідовному зміщенні домішкових атомів кисню та вуглецю відповідно. На рис. 3 наведено розраховану нами енергетичну залежність густини електронних станів чистого кремнію (а), надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить занурений атом кисню в центрі тетраедричної пори (б) та в рівноважному положенні (в). У цілому, отримані спектри відповідають спектру чистого кремнію, що свідчить про адекватність розрахунку — 1,5% домішок атомів кисню не змінюють значно електронну структуру кристалів кремнію. Єдиною якісною відмінністю є формування вузького додаткового піка в забороненій зоні в околі рівня Фермі безпосередньо над валентною зоною. Напівширина цього піка для положення атома кисню в центрі тетраедричної пори дорівнює  $\sim 0,11$  еВ, для рівноважного положення —  $\sim 0,07$  еВ. Висота домішкового піка для випадку розташування кисню в рівноважному положенні в  $\sim 1,6$  раза менша, ніж для випадку розташування кисню в тетраедричній порі. Рівень Фермі у міру досягнення рівноважного положення дещо підвищується.

При зануренні атома вуглецю в комірку з 64 атомів кремнію електронна структура системи змінюється по-іншому. На рис. 4 наведено енергетичну залежність густини електронних станів надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить домішковий атом вуглецю в центрі тетраедричної пори, тобто в метастабільному стані (а), на відстані 0,02 ат. од.

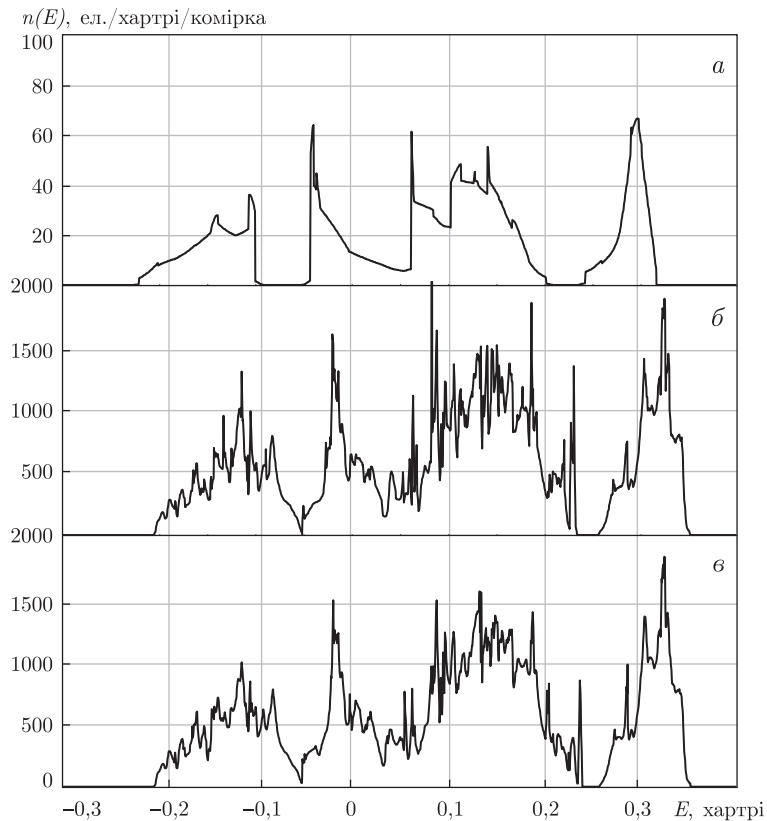


Рис. 3. Енергетична залежність густини електронних станів: *a* — кристалічного кремнію; *b* — надкомірки з 64 атомів кремнію та атома кисню в тетраедричній порі; *в* — надкомірки з 64 атомів кремнію та атома кисню в рівноважному положенні

від тетраедричного міжвузля, тобто в перехідному стані (*b*), та на відстані 0,08 ат. од. від тетраедричного міжвузля, тобто в стабільному стані (*в*). Спільною особливістю всіх цих спектрів є формування домішкової підзони в області забороненої зони під зоною провідності. Домішкова підзона має тонку структуру, що складається з двох субпіків. Рівень Фермі потрапляє в мінімум між ними, що відповідає зменшенню загальної енергії системи. Така картина спостерігається для випадку стабільного та метастабільного станів вуглецю. Причому висота домішкових субпіків у метастабільному стані вуглецю в  $\sim 2,3$  раза більша, ніж у стабільному. В перехідному стані вуглецю змінюється тонка структура домішкової підзони (див. рис. 4, *b*), що виражається в розщепленні субпіка над рівнем Фермі. В наступному мінімумі, тобто в стабільному стані, структура домішкової підзони аналогічна метастабільному стану, рівень Фермі знову потрапляє в мінімум між субпіками, що відповідає мінімуму енергії.

У дослідженні також були обраховані та проаналізовані локальні електронні спектри домішкових атомів кисню та вуглецю. Аналіз локальних спектрів свідчить про зв'язок вузького піка в околі рівня Фермі для випадку надкомірки з 64 атомів кремнію та зануреним киснем саме зі станами домішкових атомів кисню, а субпіків в області забороненої зони для випадку надкомірки з 64 атомів кремнію та зануреним вуглецем — зі станами домішкових атомів вуглецю. Вказані домішкові субпіки в локальних спектрах усіх інших атомів розглянутих надкомірок виявляються в десятки разів меншими.

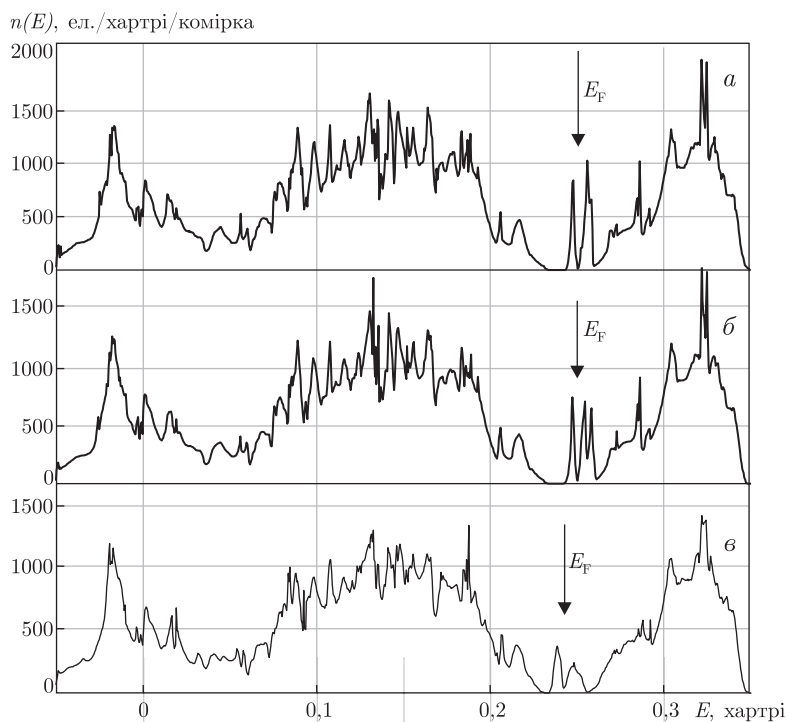


Рис. 4. Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки з 64 атомів кремнію та вуглецю, що розташований: *a* — в центрі тетраедричної пори; *б* — на відстані 0,02 ат. од. від тетраедричного міжвузля; *в* — на відстані 0,08 ат. од. від тетраедричного міжвузля

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 вузької напівзаповненої підзони в області рівня Фермі [5]. Якраз такими є домішкові субпіки (див. рис. 3 (*б*, *в*) та рис. 4), пов'язані з наявністю домішкових атомів кисню та вуглецю відповідно. Отже, занурення домішкових атомів кисню та вуглецю в надкомірку з 64 атомів кремнію може приводити до виникнення локального магнітного впорядкування в місцях збільшеної концентрації відповідних дефектів, як це обговорювалося раніше [5, 6].

Проведений нами першопринципний розрахунок рівноважного положення домішкових атомів кисню та вуглецю в кремнії показав, що кут квазімолекули Si–O–Si становить  $\sim 136^\circ$ , тоді як кут квазімолекули Si–C–Si дорівнює  $\sim 155^\circ$ . Аналіз електронних спектрів надкомірки кремнію з домішками кисню та вуглецю в стані занурення виявив можливість формування магнітних моментів на відповідних домішках.

## Цитована література

1. Gonze X., Amadond B., Anglade P.-M. et al. ABINIT: First-principles approach of materials and nano-system properties // *Comput. Phys. Commun.* – 2009. – **180**. – P. 2582–2615.
2. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – **77**. – P. 3865–3868.
3. *Abinit* (2014) [Online] Application. Available from: <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004. – 2015].
4. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. – Киев: Интерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.

5. Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І. Електронний, зарядовий та магнітний стани точкових дефектів в монокристалах кремнію // Доп. НАН України. – 2011. – № 9. – С. 82–89.
6. Плющай І. В., Плющай А. І., Макара В. А. Ab initio расчет магнитного взаимодействия краевой дислокации и примеси кислорода в кремнии // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – **36**, вып. 5. – С. 589–596.

## References

1. Gonze X., Amadond B., Anglade P.-M. et al. Comput. Phys. Commun., 2009, **180**: 2582–2615.
2. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett., 1996, **77**: 3865–3868.
3. Abinit (2014) [Online] Application. Available from: <http://www.abinit.org> [Accessed: 2004–2015].
4. Babyich V. M., Bletska N. I., Venger E. F. Oxygen in the silicon single crystals, Kiev: Interpress LTD, 1997 (in Russian).
5. Plyushchay I. V., Makara V. A., Plyushchay O. I. Dopov. NAN Ukraine, 2011, No 9: 82–89
6. Plyushchay I. V., Plyushchay O. I., Makara V. A. Metallofizika i Noveishie Tekhnologii, 2014, **36**, Iss. 5: 589–596.

Надійшло до редакції 01.11.2015

**Т. В. Горкавенко, І. В. Плющай,**  
член-корреспондент НАН України **В. А. Макара**

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченка

E-mail: tvgoroka@gmail.com, innapl@univ.kiev.ua, inna.plyushchay@gmail.com

## Первопринципный расчет равновесного положения и электронных спектров примесей кислорода и углерода в кремнии

*Проведен ab initio расчет равновесного положения примесных атомов кислорода и углерода в сверхъядерке из 64 атомов кремния методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении с помощью пакета программ ABINIT. Показано, что примесный атом углерода в кремнии, в отличие от кислорода, может находиться в стабильном и метастабильном состояниях. Рассчитанный угол квазимолекулы Si–O–Si равен  $\sim 136^\circ$ , а угол квазимолекулы Si–C–Si составляет  $\sim 155^\circ$ . Представлены и проанализированы электронные спектры сверхъядерки из 64 атомов кремния, которая содержит примесные атомы кислорода и углерода при разных положениях примесей. Результаты расчетов проанализированы с точки зрения возможности возникновения зонного магнетизма.*

**Ключевые слова:** электронная структура, кремний, примесь кислорода, примесь углерода.

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

Taras Shevchenko National University of Kiev

E-mail: tvgoroka@gmail.com, innapl@univ.kiev.ua, inna.plyushchay@gmail.com

## Ab initio calculation of the equilibrium positions and electronic spectra of oxygen and carbon impurities in silicon

*Ab initio calculation of the equilibrium positions of oxygen and carbon impurities in a supercell composed of 64 Si atoms are presented. The density functional theory in the general gradient approximation and the software package ABINIT are used in numerical calculations. It is shown*

that the carbon impurity, as opposed to oxygen, can be in stable and metastable states. We have obtained that the angle of Si–O–Si quasimolecules is  $\sim 136^\circ$ , and the angle of Si–C–Si quasimolecules is  $\sim 136^\circ$ . The electronic spectra of a supercell composed of 64 Si atoms with oxygen and carbon impurities in different positions are presented and analyzed. The calculation results are analyzed in terms of the possible formation of the band magnetism.

**Keywords:** electronic structure, silicon, oxygen impurity, carbon impurity.