



УДК 538.915

© 2011

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

### **Електронний, зарядовий та магнітний стани точкових дефектів в монокристалах кремнію**

*Розраховано електронні спектри надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить точковий дефект — власний дефект (вакансію та міжвузловий атом), кисень та вуглець в міжвузловому положенні та стані заміщення. Розрахунок проведено методом LMTO. Обговорюються зміни густини електронних станів монокристалів кремнію, а також можливість формування магнітних моментів на дефектах. Показано, що частково заповнена домішкова підзона, яка спостерігається для вакансії, атомів кисню та вуглецю в міжвузловому положенні може призводити до формування магнітного моменту. Аналізується зарядовий стан точкових дефектів в монокристалах кремнію.*

Власні дефекти (вакансії та міжвузлові атоми), кисень та вуглець є домінуючими точковими дефектами в монокристалах кремнію — основи сучасного приладобудування. Саме це з розвитком обчислювальних методів та розрахункових можливостей періодично привертає увагу дослідників до всебічного вивчення стану (атомного, зарядового, магнітного, електронного) таких точкових дефектів та їх впливу на фізичні властивості кремнієвих матеріалів.

В останні роки з'являються дані про незвичні магнітні (навіть феромагнітні) властивості кремнієвих матеріалів при відсутності іонів перехідних металів, які пов'язують з комплексами структурних дефектів. У роботах [1, 2] зафіксовано феромагнітний сигнал від зразків поруватого кремнію (аж до температури 570 К) 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.

Автори роботи [3] спостерігали феромагнітну петлю гістерезису при кімнатній температурі на монокристалах кремнію, опромінених потоком атомів Si, Ar та нейтронів. Спеціальний термін “квазіферомагнетизм” введений в [3] для феромагнітної поведінки *sp*-матеріалу, що не містить магнітних іонів. Спираючись на дослідження методом електронного парамагнітного резонансу, автори висувають припущення, що за спостережувану магнітну петлю гістерезису відповідальні обірвані зв'язки на дефектах. Перевірці цього припущення була

також присвячена робота [4], в якій різними методами досліджувалися зразки монокристалічного кремнію, опромінені потоком іонів Si. Для цих зразків спостерігалось магнітне впорядкування, яке зникало після відпалу зразків. Автори пов'язують останнє з різким зменшенням кількості обірваних зв'язків після відпалу матеріалу. В роботі [5] показано, що магнітна сприйнятливості Si при деформації змінює знак та виявляє залежність від поля — з'являється феромагнітний характер поведінки. В [6] були отримані нелінійні польові залежності магнітної сприйнятливості  $\chi(H)$  монокристалів кремнію при  $T = 80$  К, які до того ж корелюють з концентрацією кисневмісних дефектів. Автори пояснюють таку феромагнітну поведінку магнітної сприйнятливості прямою обмінною взаємодією між кисневмісними дефектами в областях так званих мікрофлуктуацій концентрації кисню з концентрацією кисневмісних дефектів  $10^{18}$ – $10^{21}$  см<sup>-3</sup>. Феромагнетизм при кімнатній температурі спостерігається також в Si-SiO<sub>2</sub> композитних плівках [7], автори роблять висновок про те, що феромагнетизм виникає за рахунок прямого обміну між дефектами.

Питання наявності чи відсутності магнітних моментів на точкових дефектах у кристалах кремнію також цікаве з точки зору нещодавно відкритого магнітопластичного ефекту на монокристалах Si [8]. 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 [8].

Таким чином, на сьогодні накопичена велика кількість експериментальних даних про магнітні властивості кремнієвих матеріалів, що містять різного роду дефекти, але не встановлено, які саме дефекти можуть призводити до виникнення феромагнітного сигналу і як може формуватися магнітне впорядкування. Саме теоретичному дослідженню цього питання і присвячена дана робота.

Зараз вже не викликає подиву наявність феромагнітних властивостей в *sp*-матеріалах. Надійно встановлено наявність феромагнетизму у фулеренах та графітових системах [9]. Більшість дослідників притримується думки, що магнітні моменти в *sp*-структурах створюються за рахунок дефектів. В одній з останніх статей [10] поєднання методу AFM (атомно-силової мікроскопії) та MFM (магнітно-силової мікроскопії) дозволило авторам надійно довести, що магнетизм формується саме на системах дефектів, локалізованих на границях зерен графіту. У роботі [9] висувається гіпотеза, що феромагнітні властивості графітових систем можуть бути пояснені на основі зонного магнетизму. Деякі дефекти графітових структур призводять до появи різкого асиметричного піку на рівні Фермі. З іншого боку, наявність у зонній структурі плоскої зони на рівні 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, з іншого боку, залежить від ступеня перекриття сусідніх локалізованих орбіталей. Автори [11] теоретично встановили можливість подібного роду магнетизму також в гексагональних VN площинах з різними типами дефектів.

Оскільки кремнієві матеріали мають багато спільного з вуглецевими, ми спробували застосувати критерій можливості виникнення магнітного упорядкування на дефектних структурах, запропонований в [9, 11], для аналізу магнітного стану точкових дефектів в кремнії. Отже, метою даної роботи було встановити особливості електронних спектрів та зарядового стану точкових дефектів (власні дефекти, кисень та вуглець) у монокристалах кремнію та проаналізувати можливість виникнення на них локалізованих магнітних моментів.

Для з'ясування електронного стану точкових дефектів в кремнії нами розраховано криві густини електронних станів надкомірки кремнію з 64 атомів. Домішки розглядалися

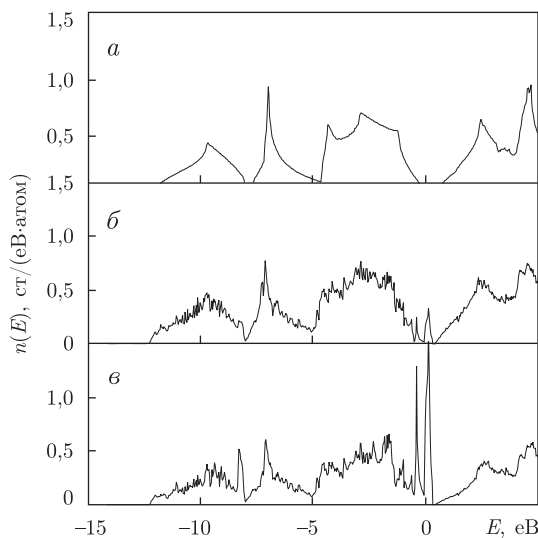


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів: *a* — кристалічного Si; *б* — надкомірки, що містить вакансію (усереднена на один атом); *в* — атомів Si, що є першими сусідами вакансії. Масштаб на всіх рисунках однаковий, енергія відраховується від рівня Фермі

в двох структурних станах — міжвузловий у відповідній порі та у стані заміщення одного атома Si. Відповідна концентрація домішки  $\sim 1,5\%$  ( $10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Розрахунок проводився методом linear muffin-tin orbital (LMTO) [12] за допомогою пакета програм Stuttgart-LMTO-ASA-program [13]. Енергію відраховували від рівня Фермі.

На рис. 1, *б* наведено енергетичну залежність густини електронних станів  $n(E)$  надкомірки Si з 64 атомів, що містить вакансію в розрахунку на один атом. В цілому отриманий усереднений спектр відповідає спектру чистого Si (рис. 1, *a*), що свідчить про адекватність розрахунку, оскільки вилучення одного з 64 атомів надкомірки не повинно значно змінювати електронний спектр. Єдиною якісною відмінністю є формування вузького додаткового піку в забороненій зоні безпосередньо над валентною зоною.

Аналіз локальних спектрів (рис. 1, *в*) дозволяє зв'язати цей пік саме із електронними спектрами обірваних зв'язків, що утворюються на сусідніх з вакансією атомах Si. Отже, в околі рівня Фермі формується вузький асиметричний пік, що, згідно з [9, 11], може призводити до виникнення зонного магнетизму, як це відбувається в графітових структурах. Відповідно вакансія, а точніше обірвані зв'язки, що утворюються, може брати участь у формуванні магнітного впорядкування в дефектних структурах кремнієвих матеріалів.

На рис. 2 наведена усереднена густина електронних станів надкомірки Si, що містить O у стані занурення (*a*) та у стані заміщення (*в*). Видно, що загальний спектр практично не відрізняється від спектра чистого Si, що знову ж таки підтверджує адекватність розрахунку — 1,5% домішок O не змінюють значно електронну структуру кристалів Si. Але у випадку, коли домішковий атом O перебуває у міжвузловому стані (рис. 2, *a*), спостерігається формування вузького додаткового піка в забороненій зоні безпосередньо над валентною зоною.

Аналіз локальних спектрів (рис. 2, *б*) дозволяє зв'язати цей пік саме зі станами домішкових атомів O в стані занурення. Таким чином, електронні стани зануреного домішкового атома O формують вузьку домішкову підзону (напівширина  $\sim 0,6 \text{ eV}$ ) в околі рівня Фермі. Формування домішкової підзони в забороненій зоні є типовим для напівпровідників. Прин-

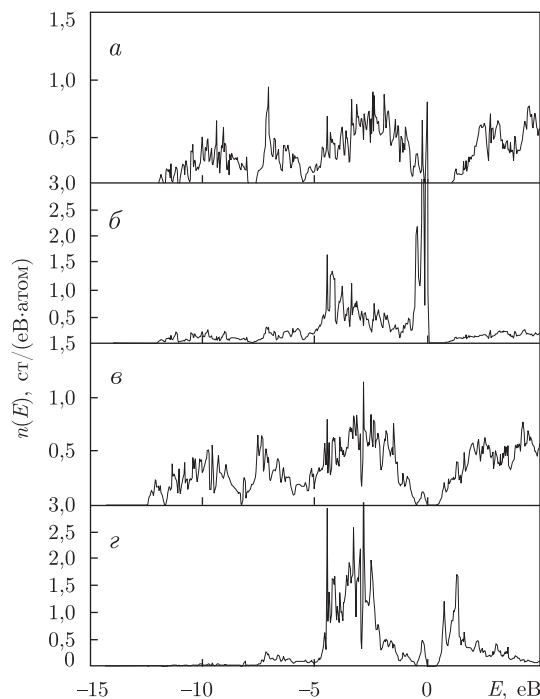


Рис. 2. Енергетична залежність густини електронних станів: *a* — надкомірки з 64 атомів Si та атома O в стані занурення (усереднена на один атом); *б* — атома O в стані занурення; *в* — надкомірки з 64 атомів Si та атома O в стані заміщення (усереднена на один атом); *г* — атома O в стані заміщення. Масштаб на рис. *б* та *г* змінений в два рази

циповим є те, що домішкова підзона електронних станів міжвузлового O є дуже вузькою (плоскою) і частково заповненою. Останнє, згідно з [9, 11], може призводити до виникнення магнітного моменту на атомах O в стані занурення.

А от електронний спектр атома O в стані заміщення (рис. 2, *г*) відрізняється від спектра атома O в міжвузловому стані. В стані заміщення основною особливістю електронного спектра O є утворення двох субпіків з потраплянням рівня Фермі в псевдощелину 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 орбіталями сусідніх атомів Si і, таким чином, не можуть мати магнітний момент. Вищезгадана вузька підзона на рівні Фермі (яку ми асоціюємо з ненасиченими, “обірваними” зв'язками) в даному випадку незначна (рис. 2, *в*).

Таким чином, отримані особливості електронного стану домішкового O дають можливість говорити про відсутність магнітних властивостей у атомів O в стані заміщення та принципову можливість виникнення магнітного моменту на атомах O в міжвузловому стані.

Аналогічні розрахунки проведені нами для домішкових атомів вуглецю. На рис. 3 наведено усереднений електронний спектр надкомірки, що містить C в стані занурення (*a*) та в стані заміщення (*б*), а також локальні електронні спектри домішкового атома в стані занурення (*б*) та заміщення (*г*). Видно, що у випадку зануреного атома C в околі рівня Фермі (нуль відліку енергії на рисунках) формується вузька домішкова підзона, яку ми асоціюємо з обірваними зв'язками. Згідно з [9, 11], така картина може приводити до виник-

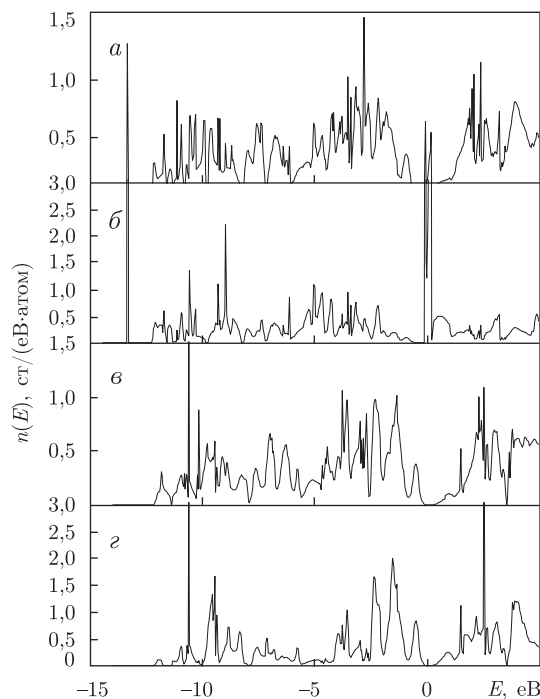


Рис. 3. Енергетична залежність густини електронних станів: *a* — надкомірки з 64 атомів Si та атома C в стані занурення (усереднена на один атом); *б* — атома C в стані занурення; *в* — надкомірки з 64 атомів Si та атома C в стані заміщення (усереднена на один атом); *г* — атома C в стані заміщення

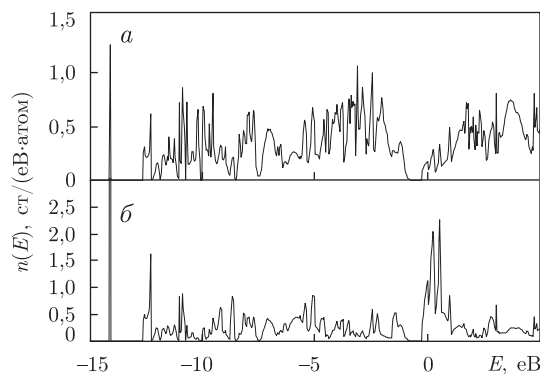


Рис. 4. Енергетична залежність густини електронних станів надкомірки, що містить занурений атом Si (усереднена на один атом), *б* — атома Si в стані занурення

нення локального магнітного впорядкування в місцях збільшеної концентрації відповідних дефектів.

Якщо ж атом C знаходиться у стані заміщення, то подібної вузької домішкової підзони не спостерігається (рис. 3 *в, г*). Останнє є цілком зрозумілим із загальних міркувань: оскільки в даному випадку всі чотири валентні електрони вуглецю беруть участь у ковалентному зв'язку, то обірвані зв'язки не формуються. Відповідно вуглець в стані заміщення, зрозуміло, не буде парамагнітним центром.

На рис. 4 наведено енергетичну залежність густини електронних станів надкомірки з 64 атомів Si, що містить додатковий занурений атом Si. Видно, що, незважаючи на наявність

локального максимуму в електронному спектрі зануреного атома в околі рівня Фермі (*b*), в усередненому загальному спектрі цей пік практично не проявляється (*a*). Отже, ми не можемо застосовувати критерій, запропонований в [9, 11], для аналізу магнітного стану зануреного атома Si.

Також цікавими є дані про вплив магнітної обробки в низькочастотному та високочастотному магнітному полі на концентрації кисню та вуглецю в поверхневих шарах монокристалів кремнію [14]. При цьому кисень і вуглець поведуть себе по-різному: концентрація вуглецю значно зростає (практично на порядок), в той час як концентрація кисню в межах похибки експерименту практично не змінюється. Відповідно цікавим є питання про стан (перш за все, зарядовий) домішкових атомів O та C в кремнієвій матриці.

Перевагою використаного нами методу розрахунку (LMTO) можна вважати саме можливість адекватно обчислити локальні електронні спектри та встановити парціальний заряд (зарядовий стан) різних атомів. В більшості інших методів для розрахунку локальних спектрів необхідно з якихось додаткових міркувань обирати радіус локальної сфери, всередині якої розглядаються електронні стани, при цьому різні підходи (ковалентний радіус, напіввідстань між найближчими сусідами тощо) для структур, які не є щільними упаковками, дають дещо різні результати. В методі LMTO визначення локальних радіусів є частиною методу і виконується автоматично.

Зарядовий стан дефектів визначався таким чином: розраховувалась загальна кількість електронів всередині локальної сфери (за локальними спектрами електронів) та віднімалась рівноважна кількість електронів для атома даного сорту. Так, наприклад, для ізоелектронної домішки C в стані заміщення: загальна кількість електронів всередині локальної сфери 4,16, віднімаємо рівноважну кількість валентних електронів 4 і отримуємо, що відбувається частковий перерозподіл електронної густини від Si до ізовалентного C ( $0,16e$ ). Останнє не викликає подиву, оскільки енергія іонізації атома C — 11,26 eV, а атома Si — 8,15 eV. Отже зарядовий стан домішкового атома вуглецю в стані заміщення становить  $-0,16|e|$ . Зарядовий стан атома вуглецю в монокристалі кремнію в стані занурення, згідно з нашими розрахунками, становить  $-0,67|e|$ .

Аналогічні розрахунки для атомів кисню дають:  $+1,7|e|$  — в стані заміщення та  $+0,18|e|$  — в стані занурення. Очевидно, що такий зарядовий стан атомів кисню зумовлений тим, що коли ми ставимо 6-валентний атом на місце 4-валентного, відбувається частковий перерозподіл “зайвих” електронів.

Отже, можна зробити висновок, що домішкові атоми вуглецю та кисню в монокристалах кремнію мають протилежні зарядові стани. Саме це, на нашу думку, і призводить до того, що польова обробка по-різному впливає на концентрацію цих елементів в приповерхневих шарах монокристала кремнію [14].

Відмінність у зарядовому стані домішкових атомів у стані заміщення та занурення цілком зрозуміла з таких міркувань. Як відомо, в алмазоподібній структурі монокристалічного кремнію є тетраедричні пори. Отже, часткове розповсюдження електронної густини в область пор повинно призводити до виникнення локального перерозподілу зарядів, що підтверджується нашими розрахунками: локальний заряд атомів Si становить  $\sim +0,8|e|$ , а локальний заряд тетраедричної пори  $\sim -0,77|e|$ . Саме цей “початковий” перерозподіл електронної густини в алмазоподібній структурі і призводить, на нашу думку, до різниці в зарядовому стані домішкових атомів в стані заміщення та стані занурення.

Зарядовий стан власних дефектів також корелює з вищезазначеним. Міжвузловий атом Si (в стані занурення) має локальний заряд  $+0,25|e|$ . Визначення ж зарядового стану вакан-

сії дещо ускладнене, оскільки локальна сфера в цьому випадку заховає частково і області тетраедричних пор. Тому ми лише приблизно можемо оцінити локальний заряд, що відповідає вакансії в монокристалі кремнію  $\sim -1,25|e|$ .

Підсумовуючи, можна відзначити, що аналіз локальних електронних спектрів монокристалів кремнію з найбільш розповсюдженими точковими дефектами дозволив встановити зарядовий стан різного типу точкових дефектів і проаналізувати можливість виникнення магнітних моментів на системах таких дефектів. З огляду на критерії [9, 11] магнітні моменти можуть формуватися тоді, коли є частково заповнена вузька домішкова зона (асоціюється з обірваними зв'язками). Ми показали, що такі точкові дефекти в кремнії, як вакансія та занурені атоми О та С, забезпечують необхідні неспарені електрони, що може призводити до виникнення квазіферомагнітної поведінки.

1. *Laiho R., Lähderanta E., Vlasenko L. et al.* Magnetic Properties of Light-Emitting Porous Silicon // *J. of Luminescence*. – 1993. – **57**. – P. 197–201.
2. *Hack J., Ludwig M. H., Geerts W., Hummel R. E.* Ferromagnetic Properties of Spark-Processed Photoluminescing Silicon // *MRS Proceedings, Advances in Micro-Crystalline and Nano-Crystalline Semiconductors*. – 1997. – **452**. – P. 147–152.
3. *Dubroca T., Hummel R. E., Angerhofer A.* Quasiferromagnetism in semiconductors // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – **88**. – P. 182504–182508.
4. *Chow L., Gonzalez-Pons J. C., Barco E. et al.* Structures and magnetization of defect-associated sites in silicon // *AIP Conference Proceedings “Magnetic Materials: Int. Conf. on Magnetic Materials (ICMM – 2007)”*. – 2008. – **1003**. – P. 248–251.
5. *Бродовий О. М.* Магнітні властивості структурно-невпорядкованих слабомагнітних твердих тіл: Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук. – Київ, 2006. – 35 с.
6. *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.
7. *Congmian Z., Yuanbo L., Yongjin Z. et al.* Room-temperature ferromagnetism in Si-SiO<sub>2</sub> composite film on glass substrate // *J. of Alloys and Comp.* – 2010. – **503**. – P. 6–9.
8. *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.
9. *Макарова Т. Л.* Магнитные свойства углеродных структур // *Физ. и тех. полупров.* – 2004. – **38**, вып. 6. – С. 641–664.
10. *Iervenska J., Katsnelson M. I., Flipse C. F. J.* Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects // *Nat. Phys.* – 2009. – **5**. – P. 840–844.
11. *Liu R.-F., Cheng C.* Ab initio Studies of the possible magnetism in BN sheet by non-magnetic impurities and vacancies // *Phys. Rev. B*. – 2007. – **76**. – P. 014405–014411.
12. *Andersen O. K.* Linear methods in band theory // *Ibid.* – 1975. – **12**. – P. 3060–3084.
13. <http://www.fkf.mpg.de/andersen/>.
14. *Куримок А. М.* Закономірності впливу магнітних полів на структуру та структурно-чутливі властивості кристалів кремнію: Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. – Київ, 2011. – 21 с.

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

## **Electronic, charge, and magnetic states of point defects in Si monocrystals**

*The electronic spectra of a supercell composed of 64 Si atoms with point defects (vacancy, interstitial atom, oxygen and carbon impurity in the interstitial and substitution positions) are 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 point defects, are discussed. It is demonstrated that the partially-filled defect band which is observed for a vacancy and O and C atoms in the interstitial position can lead to the formation of a magnetic moment. The charge state of the point defects in Si monocrystals is analyzed.*