



УДК 538.915

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

Електронний стан атомів кисню в ядрі дислокації в кремнії

Електронний спектр надкомірки з 64 атомів Si, що містить домішковий атом O в міжвузловому положенні, розрахований методом функціоналу густини в узагальненому градієнтному наближенні. Атомні позиції в надкомірці моделюються шляхом числового відпалу. Розраховано атомну структуру та електронні спектри ядра крайової дислокації, що містить домішковий кисень. Обговорюються зміни густини електронних станів, а також можливість формування магнітних моментів на дислокаційних обірваних зв'язках. Розглядається можливість виникнення магнітної взаємодії між дислокацією та домішкою кисню в кремнії. Аналізуються парціальні електронні спектри домішки кисню в міжвузловому положенні та в ядрі дислокації.

Електронні процеси в напівпровідникових структурах значною мірою визначаються дефектами та їх взаємодією між собою. Кисень — домінуюча домішка в монокристалах кремнію, вирощених методом Чохральського, яка в основному обумовлює їх електрофізичні та механічні властивості. Домішкові атоми O визначають поведінку термодонорів, термостабільність часу життя носіїв струму, утворення мікрodefektів [1]. За певних умов кисень може бути джерелом зародження дислокаційних колон, які слугують центрами захоплення для атомів важких металів. Таке явище, що отримало назву внутрішнього гетерування, є прикладом позитивного впливу домішок на якість кремнієвих пластин [1]. Відомо, що взаємодія дислокацій з точковими домішками, зокрема киснем, визначає швидкість руху дислокацій, а отже, і механічні властивості вказаних пластин. Останнім часом з'явилися нові експериментальні дані про вплив магнітного поля на взаємодію між домішковим киснем та дислокацією в кремнії [2].

Зважаючи на вищесказане, мета даної роботи полягала в установленні особливостей електронних станів домішок кисню в монокристалах кремнію в міжвузловому положенні та в околі ядра дислокації, а також в аналізі можливості виникнення магнітної взаємодії між дислокацією та домішкою атома O в кристалі кремнію.

Для з'ясування електронного стану домішок кисню в кремнії нами було розраховано криві густини електронних станів надкомірки з 64 атомів Si, яка містила домішковий атом

© І. В. Плющай, В. А. Макара, О. І. Плющай, Т. В. Волкова, 2013

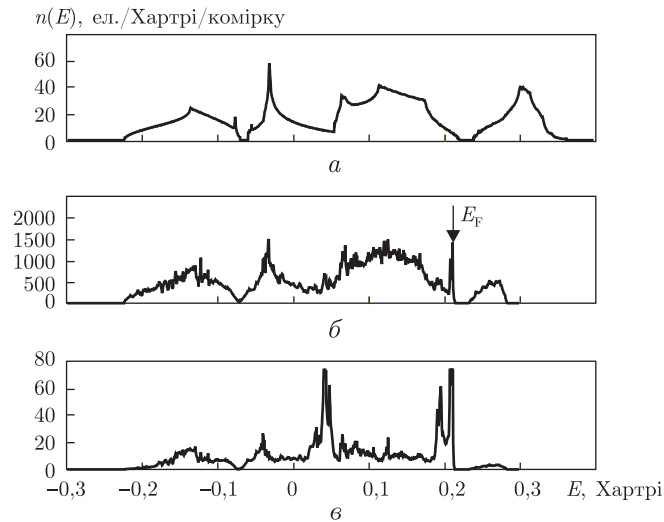


Рис. 1. Енергетична залежність густини електронних станів: *a* — кристалічного кремнію, *б* — надкомірки з 64 атомів Si та атома O в міжвузловому положенні; *в* — атома O в міжвузловому положенні. Рівень Фермі позначений стрілкою

O в міжвузловому положенні. Відповідна концентрація домішки $\sim 1,5\%$ (10^{20} см^{-3}). Розрахунок проводили методом функціоналу густини [3] в узагальненому градієнтному наближенні [4] за допомогою пакета програм ABINIT [5].

Попередніми дослідженнями [6, 7] особливостей електронного стану домішок кисню в кремнії доведено, що домінуючим станом кисню в кремнії є міжвузлове положення; спостерігається перерозподіл електронної густини від атома O до оточуючих атомів Si (домішковий атом набуває локального позитивного заряду); згідно з критерієм Стонера, на домішковому атомі O в міжвузловому положенні може формуватися магнітний момент. Однак слід відзначити, що попередні дослідження були проведені без врахування можливості зміни положення атомів Si навколо домішки атома, тобто без розгляду деформації ґратки навколо домішки. В представленому повідомленні проведено числовий відпал положень атомів за алгоритмом, наведеним у статті [8]. Положення атомів Si навколо домішкового атома O змінювались у відповідності з силами, розрахованими з перших принципів. Відповідно проведених розрахунків, атоми першої координаційної сфери навколо кисню в міжвузловому положенні зміщуються до домішкового атома на 6,9%, атоми ж другої і третьої координаційних сфер, навпаки, зміщуються від домішкового атома на 3,1 і 0,9% відповідно. Зміщення атомів подальших координаційних сфер (всього наша надкомірка містить атоми до 9 координаційної сфери включно) незначні та затухають у міру віддалення від домішкового атома. Виграш енергії електронної підсистеми надкомірки за рахунок релаксації атомних позицій навколо зануреного кисню становить 0,2 eV ($7 \cdot 10^{-3}$ Hartree).

Енергетичну залежність густини електронних станів $n(E)$ надкомірки з 64 атомів Si, яка містить один міжвузловий атом O, ілюструє рис. 1, б. Для порівняння на рисунку *a* наведений електронний спектр монокристала кремнію без домішок. У цілому отримані спектри підтверджують наші попередні результати, але без урахування релаксації ґратки [6]. У спектрі спостерігається формування вузького додаткового піка в забороненій зоні безпосередньо над валентною зоною. Аналіз локального спектра атома O (див. *в* на рис. 1)

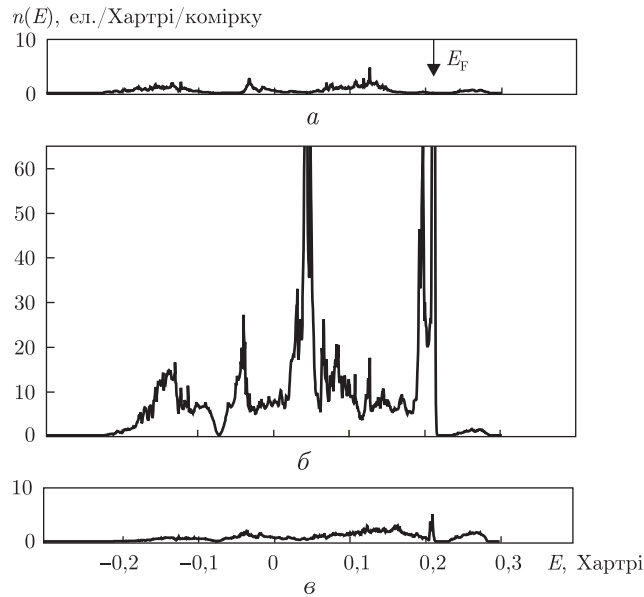


Рис. 2. Парціальні електронні спектри атома О в міжвузловому положенні (*a* — s-, *б* — p- та *в* — d-електрони).

Тут і на рис. 4 — масштаб на всіх графіках однаковий

дозволяє зв'язати пік, що обговорюється, саме з електронними станами домішкового атома О. Принциповим є те, що домішкова підзона електронних станів кисню в міжвузловому стані дуже вузька (плоска) і частково заповнена. Останнє, згідно з критерієм Стонера, може привести до виникнення магнітного моменту на домішковому атомі.

Парціальні електронні спектри атома О в міжвузловому положенні демонструє рис. 2. Валентна орбіталь ізольованого атома О складається з 6 електронів — $2s^2 2p^4$. У випадку атома О, поміщеного у міжвузлове положення монокристала кремнію, по-перше, майже всі електрони перебувають в р-стані і, по-друге, їх загальна кількість становить приблизно 5 ($2p^5$). Останнє збігається з нашими попередніми результатами [7], згідно яких атом О в кристалі кремнію набуває локального позитивного заряду, тобто електронна густина зміщується до атомів Si.

За попередніми спин-поляризованими розрахунками [6], магнітний момент розглянутої системи становить $0,5 \mu_B$ на атом О, що добре узгоджується з даними результатами, оскільки валентний стан $2p^5$ передбачає один неспарений електрон.

Раніше нами були розраховані електронні спектри та магнітний момент крайової дислокації в кристалічному кремнії [9, 10]. Особливості розрахунку та вибору надкомірки докладно розглянуто в статті [9]. На рис. 3, *a* представлено електронний спектр надкомірки, що містить дислокаційний диполь. Основною відмінністю розрахованого електронного спектра надкомірки, що містить дислокаційний диполь у порівнянні зі спектром монокристалічного кремнію (див. *a* на рис. 1), є наявність гострого асиметричного піка в забороненій області під зоною провідності. Рівень Фермі, позначений на рисунках стрілками, потрапляє в область вказаного піка. Аналіз локальних електронних спектрів дозволяє зв'язати цей субпік з обірваними ненасиченими зв'язками на атомах Si в ядрі дислокації.

Наявність частково заповненого гострого піка (дислокаційної підзони) в електронному спектрі надкомірки, згідно з критерієм Стонера, може приводити до виникнення магнітного

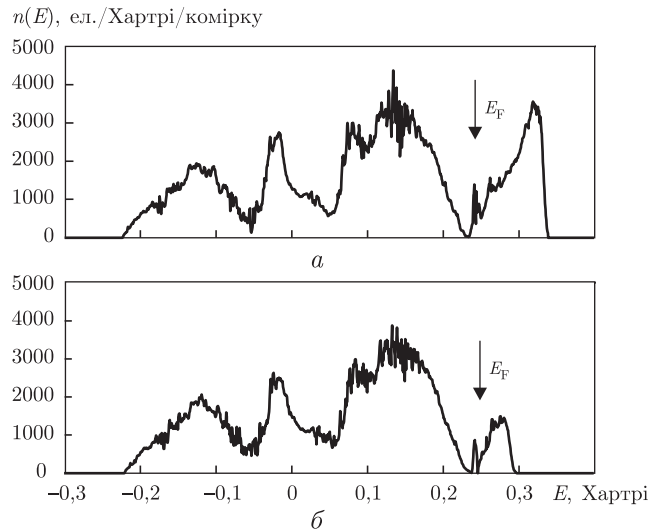


Рис. 3. Енергетична залежність густини електронних станів: *а* — надкомірки кремнію, що містить дислокаційний диполь; *б* — надкомірки кремнію, що містить дислокаційний диполь та два атоми О в ядрі дислокації

впорядкування за зонною схемою. Для перевірки цього припущення нами був проведений *ab initio* спін-поляризований розрахунок дислокаційної надкомірки [10], яким підтверджено, що основним буде дійсно спін-поляризований стан електронної підсистеми з виграшем по енергії 0,015 еВ ($5 \cdot 10^{-4}$ Хартрі) на надкомірку та магнітним моментом $1,25 \mu_B$ на надкомірку, що містить два відрізки (диполь) крайової дислокації одиничної довжини.

Таким чином, нами теоретично показано можливість формування магнітних моментів на обірваних зв'язках крайової дислокації в кремнії та на домішковому атомі О в міжвузловому положенні, що може спричинити додаткові магнітні взаємодії між дислокацією та домішковими атомами О. Останнє, як вже відзначалося, має експериментальне підтвердження [2].

Для з'ясування особливостей електронного стану атомів О в ядрі крайової дислокації в кремнії нами проведено моделювання надкомірки з 180 атомів Si, що містила диполь з двох крайових дислокацій та два атоми О, поміщених в область ядра дислокації. Попередньо був проведений числовий відпал атомних положень за алгоритмом [8], що дозволило атомам О зайняти стабільне положення в ядрі дислокації.

Електронний спектр указаної надкомірки представлений на рис. 3, б. Можна зазначити, що додавання атомів О та релаксація структури спричинює часткове відокремлення дислокаційної підзони біля дна зони провідності з потраплянням рівня Фермі в утворену локальну псевдощілину. Останнє є досить характерною поведінкою. Релаксація атомних позицій, як правило, призводить до формування локальної псевдощілини в околі рівня Фермі, що відповідає зменшенню енергії електронної підсистеми.

Парціальні електронні спектри атома О в ядрі крайової дислокації демонструє рис. 4. Як і у випадку кисню у міжвузловому положенні, можна бачити, що майже всі електрони перебувають в р-стані, кількість s- й d-електронів незначна. Електронний спектр атома кисню в цілому якісно збігається з попереднім випадком, але має іншу форму. Кількість р-електронів 4,4, що дещо менше, ніж у випадку міжвузлового положення, але якісно ми все одно маємо локальний позитивний заряд на атомі О.

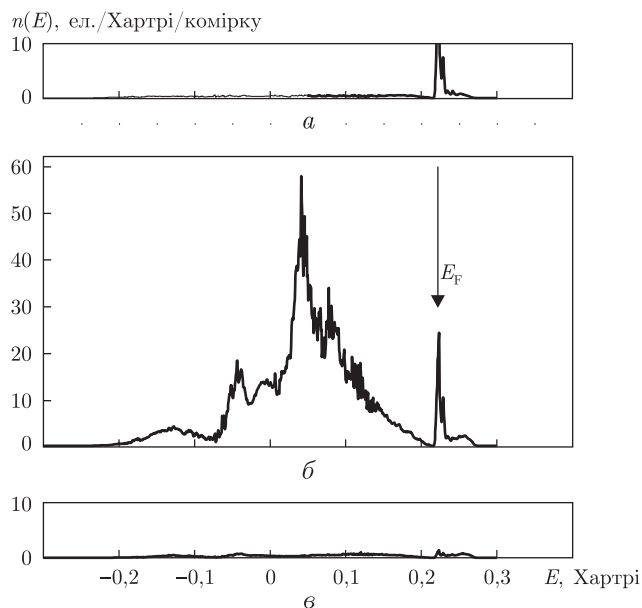


Рис. 4. Парціальні електронні спектри атома О в ядрі крайової дислокації (*а* – s-, *б* – p- та *в* – d-електрони)

Таким чином, проведені нами першопринципні розрахунки електронних спектрів атомів О в міжвузловому положенні та в ядрі крайової дислокації в кремнії виявили такі спільні риси: в обох випадках домішковий атом О набуває локального позитивного заряду та майже всі електрони перебувають в р-стані. Електронний спектр атома О, поміщеного в ядро крайової дислокації, відрізняється по формі. Останнє, очевидно, пов'язане зі зміною симетрії локального оточення домішкового атома О.

Магнітні моменти, що можуть формуватися як на міжвузлових атомах О, так і на обірваних зв'язках в ядрі крайової дислокації в кремнії, згідно з критерієм Стонера, повинні спричиняти додаткові магнітні взаємодії між цими дефектами, тобто появу так званого магнітомеханічного ефекту [11].

1. Бабич В. М., Блецкан М. І., Венгер Є. Ф. Кисень в монокристалах кремнію. – Київ: Інтерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.
2. Yonenaga I., Takahashi K. Effect of magnetic field on dislocation-oxygen impurity interaction in silicon // J. Appl. Phys. – 2007. – **101**. – P. 053528–053531.
3. Gonze X., Amadon B. et al. ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties // Comp. Phys. Com. – 2009. – **180**. – P. 2582–2615.
4. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **77**. – P. 3865–3868.
5. <http://www.abinit.org/>.
6. Плющай І. В., Макара В. А. Електронний та магнітний стан атомів кисню в монокристалах кремнію // Доп. НАН України. – 2009. – № 3. – С. 110–114.
7. Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І. Електронний, зарядовий та магнітний стани точкових дефектів у монокристалах кремнію // Там само. – 2011. – № 9. – С. 82–89.
8. Schlegel H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures // J. Comp. Chem. – 1982. – **3**. – P. 214–218.
9. Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І. Електронні спектри та атомова структура крайової дислокації в кремнії // Металлофиз. новейш. технологии. – 2011. – **33**, спецвып. – С. 157–163.
10. Плющай І. В., Макара В. А., Плющай О. І. Магнітний стан крайової дислокації в кремнії // Доп. НАН України. – 2013. – № 1. – С. 83–87.

11. 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.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 19.06.2013

И. В. Плющай, член-корреспондент НАН Украины **В. А. Макара**,
А. И. Плющай, **Т. В. Волкова**

Электронное состояние атомов кислорода в ядре дислокации в кремнии

Электронный спектр суперячейки из 64 атомов Si содержащей примесный атом O в межузловом положении рассчитан методом функционала плотности в обобщенном градиентном приближении. Атомные позиции в суперячейке моделируются путем числового отжига. Рассчитаны атомная структура и электронные спектры ядра краевой дислокации, содержащего примеси кислорода. Обсуждаются изменения плотности электронных состояний, а также возможность образования магнитного упорядочения на дислокационных оборванных связях. Рассматривается возможность возникновения магнитного взаимодействия между дислокацией и примесью кислорода в кремнии. Анализируются парциальные электронные спектры примеси кислорода в межузловом положении и в ядре дислокации.

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

Electronic state of oxygen atoms in a dislocation core in silicon

The electronic spectrum of a supercell with 64 Si atoms and the oxygen impurity in the interstitial position is calculated by the density functional theory in the generalized gradient approximation. The atomic positions of atoms in the supercell are modeled by simulating annealing. The atomic structure and the electronic spectra of an edge dislocation core containing the oxygen impurity are calculated. Changes in the density of electronic states, as well as the possible formation of a magnetic ordering on the dislocation core dangling bonds, are discussed. The possibility of the formation of a dislocation-oxygen impurity magnetic interaction in silicon is considered. The partial electronic spectra of the oxygen impurity in the interstitial position and in the dislocation core are analyzed.