МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Першопринципне моделювання стану домішок кисню в кремнії

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Олександра ІЛЮКА

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, доцент кафедри фізики металів
Інна ПЛЮЩАЙ

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №9 від «17» червня 2022 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2022

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент Ілюк О. виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«____» _____ 2022 р.

АНОТАЦІЯ

Олександр ІЛЮК**.** Першопринципне моделювання стану домішок кисню в кремнії.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2022.

Проведено ab initio розрахунок рівноважного положення домішкових атомів 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 ~ 136°. Представлені та проаналізовані електронні спектри надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить домішкові атоми кисню при різних положеннях домішок. Результати розрахунків проаналізовано з точки зору можливості виникнення зонного магнетизму.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Інна ПЛЮЩАЙ, доцент кафедри фізики металів.

Ключові слова: кремній, домішковий кисень, електронна структура.

SUMMARY

Olexandr ILIUK. Ab initio modeling of oxygen impurities state in silicon.

Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. – 2022.

Ab initio calculation of the equilibrium position of impurity oxygen in supercell composed of 64 Si atoms are presented. The density functional theory in the general gradient approximation using the software package ABINIT has been used for numerical calculation. We obtained that the angle of Si-O-Si quasimolecules is ~ 136°. The electronic spectra of supercell composed of 64 Si atoms with oxygen

impurities in different positions are presented and analyzed. The calculation results are analyzed in terms of the possible formation of the band magnetism.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Inna PLYUSHCHAY, Associate Professor.

Key words: silicon, impurity oxygen, electronic structure.

ЗМІСТ

ВСТУП 3

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 4

1.1 Теоретичне основи розрахунків електронної структури монокристала з точковими дефектами 4

1.2 Дифузія кисню в кремнії 7

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 9

2.1 Можливості ABINIT 9

III. РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ НАДКОМІРКИ КРЕМНІЮ З ТОЧКОВИМИ ДЕФЕКТАМИ. 13

3.1 Розрахунки електронної структури надкомірки кремнію з киснем в міжвузловому положенні. 13

3.2 Розрахунки стаціонарного положення домішкового атома кисню в кристалічній гратці кремнію .14

ВИСНОВКИ 25

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 26

ВСТУП

Однією з найголовніших задач при виробництві елементів мікроелектроніки (мікротранзисторів, мікропроцесорів і т.д.) завжди була задача виготовлення кристалів кремнію з невеликою кількістю дефектів та домішок. У зв'язку з швидким прогресом в цій галузі в продовж декількох останніх десятиріч ця проблема не тільки не втратила, але навіть набула актуальності. Виготовлення напівпровідників зараз стало одним із найголовніших виробництв сьогодення, тому люди багато експериментували намагаючись вдосконалити цей процес на протязі другої половини двадцятого сторіччя, та усе двадцять перше, в тому числі і з іншими базовими напівпровідниками як галій або германій. Усі ці експерименти, а саме велика кількість експериментальних даних дозволили набагато точніше описувати напівпровідники на фундаментальному рівні базових принципів фізики твердого тіла. Зараз розмір робочого тіла напівпровідника може бути менше десятка нанометрів, тобто декілька десятків міжатомних відстаней, тому потрібно точно розраховувати такі кристали. З появою більш точних теоретичних відомостей, та досить швидких комп'ютерів з великою розрахунковою потужністю ми отримали можливість досить точно розраховувати над комірки кристалів з поперечними розмірами до десятка елементарних комірок з точки зору квантової механіки. Такі розрахунки надали можливість точно моделювати нанокристал, враховуючи вплив домішок на фізичні властивості цього кристалу. Тема цієї роботи пов'язана з моделюванням електронного стану домішок кисню в кремнії. Даний підхід дозволяє аналізувати розподіли енергії активації в надкомірці з домішками, електронної густини, та проводити аналіз магнітних властивостей атомів домішок. Можливість аналізу магнітних властивостей домішкових атомів має практичне використання, тому що зовнішнє магнітне поле може бути використане для отримання кремнію з невеликою кількістю домішок.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Теоретичне основи розрахунків електронної структури монокристала з точковими дефектами

Кисень в кремнії являється основною домішкою, впливає на термостабільність часу життя носіїв заряду, виникнення мікродефектів, ефективність гетерогування. Він має деякі особливі властивості, які характерезують його поведінку в кристалі кремнія: може знаходитися в кристалах кремнія в електронно нейтральному стані (в міжвузельному положенні), та залежність коєфіціента дифузії кисня в кремнії від температури при ≤ 600˚С носить аномальний характер [4].

Присутність домішки кисня в кремнії може мати як негативний так і позитивний вплив на його характеристики. Його позитивна роль складається з підвищенням міцносних характеристик монокристалів та можливість ініціювати гетеруючих ефектів. З іншого боку кисень погіршує стабільність електрофізичних властивостей кремнія також він сприяє виникнення дефектів при розпаді пересиченого твердого розчину кисню. При цьому виникють донорні та акцепторні центри з відповідними їм рівнями в забороненій зоні кремнія.

Прогрес останніх років у виготовленні швидкодіючих персональних компютерів дозволяє вирішувати такого рода задачі на рівні компютерного моделюиання. В [1] методика перехідної ємності була застосована для моделювання домішок кисню в кристалах Si_{1-x} Ge_x вирощеного методом Чохральського. Вперше метод Чохральського був застосован для вирощювання монокристалів кремнія в 1950р. Полікристалічний кремній розплавлявся та зберігався у тигелі. Для отримання кремнія використовувався кварцевий тигель. Зверху до дотику до розплаву треба було опустити монокристалічна затравка. Затравка та тигель обертаються в протилежних напрямках для забезпечення радіальної

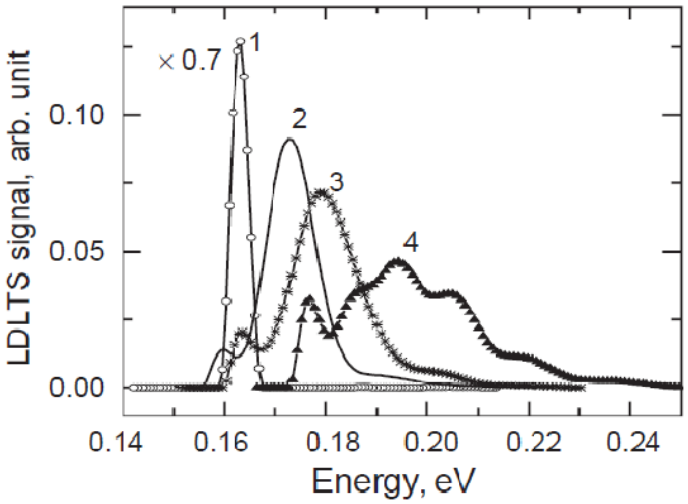


Рис.1 Спектр $Si_{1-x}Ge_x$

однорідності температурного поля, яке забезпечує однорідність параметрів зростаючого поля. Було ідентифіковано по крайній мірі три типи конфігурації кисневої вакансії в сплаві SiGe. Була знайдена найбільш стабільна конфігурація такого типу яка складається з Si–O–Si. Одна з двох знайдених стабільних конфігурацій це Ge в другій найближчий оболонці біля зміщеного відносно центрального положення рівноваги атома кисню. Одна з таких конфігурацій має акцепторний рівень в забороненій зоні яка на 15meV більш мілка в порівняні чим для вакансій на більшому віддалені від атомів Ge. На Рис.1. зображений спектр $Si_{1-x}Ge_x$ вирощеного методом Чехральського та опроміненого електронами з різним вмістом x (%): (1) -0; (2) -2; (3)-2.6; (4)-5.2. Доза опромінення складала 8×10^{14} cm^{-2} а інтенсивність опромінення 2×10^{12} cm^{-2} s^{-1}.

В дослідженнях проведених авторами в роботі [2] визначена повна енергія домішок кисню в кремнії при T=0 K. Розрахунки

проводилися методом ККР-функції Гріна в наближені атомних сфер. Розподіл дефектів у кристалі визначається енергіями розчину домішок та енергіями утворення власних дефектів. Визначено рівноважне положеня точкових дефектів при малих (10^{-3} -10^{-2} at.%) концентраціях. При наявності вакансій в кристалі кисень може знаходитися у вузлах кристалічної гратки.

В монографії [4] детально розглянуті різноманітні фізичні процеси повязані з домішковим киснем в кремнії. Бвзуючись на даних цих дослідженнях перспективними являються подальші теоретичні дослідження електронної структури кремнію з домішкою кисню. Так, наприклад цікаво було б розглянути анізотропію електронної густини яка призводить до розглянутої монографії анізотропію ліній поглинання домішкового кисню в інфрачервоній області

В [3] була розглянута взаємодія між комплексами міжвузельними домішками в кремнії та в тому числі атомами кисню в міжвузелі.

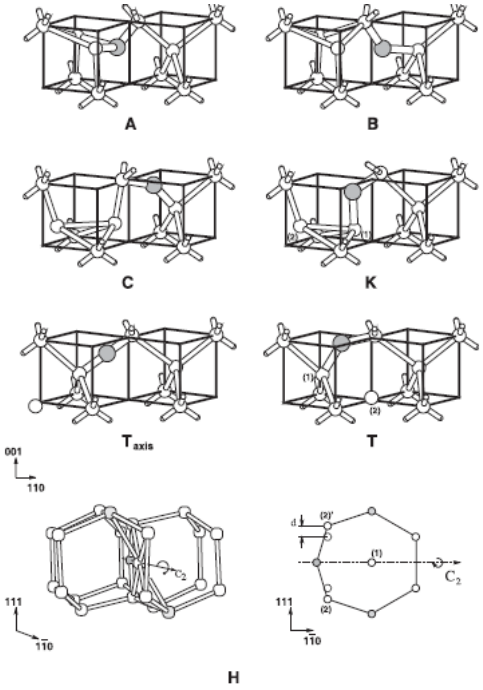


Fig. 1. The most stable relaxed structures of various tentative configurations. Models A–C are based on the 110 split silicon interstitial with a decorated O_i. The remaining structures are an O_i perturbed by a silicon interstitial in various neighboring H- and T-sites.

Рис.2 Стабільні конфігурації гратки з атомами кисню в міжвузлі.

В роботі теоретично моделювались такого роду дефекти. Теоретично отримані густини спінових станів та коливальних мод порівнювали з експерементальними даними. Була визначена симметрія дефектів C_{1h} які існували в станах з позитивним зарядом. Зображено на рис.4 найбільш стабільні структурні конфігурації. Моделі A, B, та C основані на розколу кремнія 110 з домішкою кисню. Теоретично отримані густини спінових

станів та коливальних мод порівнювали з експерементальними даними. Була визначена симметрія дефектів C_{1h} які існували в станах з позитивним зарядом.

1.2 Дифузія кисню в кремнії

Кристали кремнія які вирощені за методом Чехральського містять високу концентрацію домішок кисня який занурюється в кристал в процесі його вирощювання. При різних технологічних термообробок пересичений твердий розчин кисня переходить в другу фазу (перципітує) в результаті чого виникають різні кисневі кластери. Процес преципітації кисню визначається різними параметрами, степеню пересичення твердого розчину при температирі відпалу, коефіцієнтом дифузії, та концентрації центрів преципітації.

Дифузія кисня в кристалі кремнія являється важливою характеристикою прои розгляді явища розпаду перенасиченого твердого кисня та звязано з ним процесу виникнення електронно активних центрів. Механізм дифузії дозволяє керувати технологічним процесои окислення кремнієвих пластин та процесом внутрішнього гетерогування швидко дифундуючих домішок тяжких металів при виготовлені напівпровідникових приборів та інтегральних схем.

Коефіцієнт дифузії кисня в кремнії, залежить від температури та описується:

$$D_o = D^0 \exp(-E_{диф}/KT)$$

D^0- множник; $E_{диф}$-енергія активації дифузії.

До недавнва коефіцієнт дифузії кисня в кремнії був відомий лише в області високих температур (1100-1200˚C). За допомогою мас-спектроскопії вторинних іонів був досліджений процес дифузії кисня в кристалі кремнія в окисленої атмосфері в діапазоні температур (700-

1240˚C)[4]. Вся сукупність отриманих експерементальних даних по дифузії кисня в кремнії представлена на рис.3а. Аналіз цих даних показує що коефіцієнт дифузії кисня в кремнії на інтервалі 330-1240˚C можна описати:

$$D_o = 0.17 \times \exp(-2.54/kT),\ см^2/с$$

Що показує на те що по всьому температурному діапазоні механізм дифузії

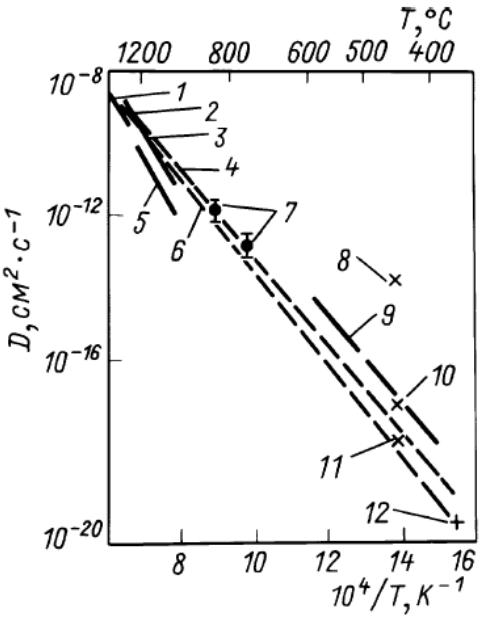


Рис. 3а. Залежність коефіцієнту дифузії кисню в кремнії від температури.

кисня в кристалі кремнія один і той же (міжвузельний). На рис 3б прелставлені залежності енергії активації дифундуючого атома кисню в кремнії в залежності від температури [5]. Дві криві на графіку відповідають випадкам для відсутності домішкового атома водню та їх наявності (права крива).

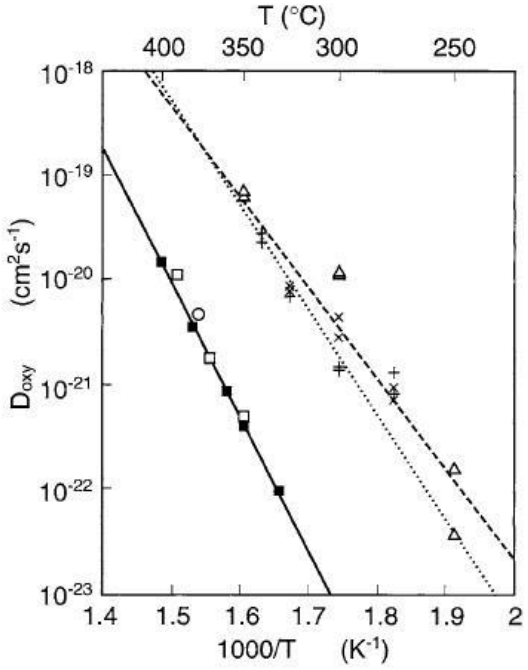


Рис. 3б. Залежність енергії активації атомів кисню в кремнії від температури.

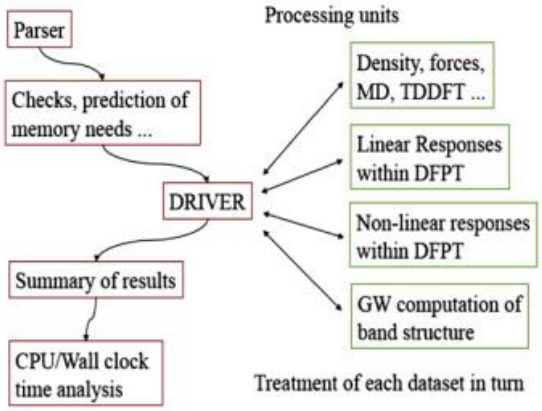
II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Можливості ABINIT

Стандартне представлення величин DFT і GWA в ABINIT спирається на плоскі хвилі. Альтернативне представлення забезпечується набором вейвлетів, як надано бібліотекою BigDFT. Хоча дуже багатообіцяюче, використання вейвлетів ще неможливе в рамках GWA або для прямого обчислення відповідей на збурення. Періодична межа умови мають на увазі, коли використовуються плоскі хвилі. У цьому випадку системи, які за своєю суттю не є періодичними, як-от молекули, нанодроти або поверхні повинні бути вбудовані у відповідну суперкомірку. Це суперечить випадку вейвлетів, де доступна реалізація ABINIT/BIGDFT спирається на відкриті граничні умови.

Валентність і електрони ядра розглядаються на різних засадах: електрони ядра заморожуються і замінюються на зберігаючі норми - псевдопотенціали, або оброблені шляхом збільшення плоских хвиль проекторами (метод Projector-Augmented Wave – PAW). Технологія збереження норми була присутня в ABINIT протягом тривалого часу, тоді як методологія PAW з'явилася пізнішою. До різних властивостей можна отримати доступ за допомогою платформи PlaneWave + Norm Conserving Pseudopotential (PW + NCPP), структури Projector Augmented Wave (PAW) або навіть вейвлет (WVL).

Одна з цих процедур верхнього рівня керує всіма. Для можливостей необхідних для обчислення з інтенсивним процесом. Детальне розуміння структури цієї оснвної програми ABINIT не потрібно для користувача вивести розрахунки. Один з аспектів структури основної програми ABINIT, однак, очевидна з точки зору користувача, а саме наявність "обробки одиниць" напали з "водієм"



Метод PAW (Projector-Augmented Wave) був введений Пітером Блохлом у 1994 році. Він є розширенням розширеної хвилі. методи та псевдопотенціальний підхід, який об'єднує їхні традиції в єдиний метод електронної структури. Він заснований на лінійних та оборотних перетвореннях (перетворення PAW), які з'єднують «справжні» хвильові

функції Ψnk (де nk відноситься до смуги n і кристалічний імпульс k) з «допоміжними» (або «псевдо») м'якими хвильовими функціями Ψ˜nk:

$$|\Psi_{nk}\rangle = |\tilde{\Psi}_{nk}\rangle + \sum_i \left(|\Phi_i\rangle - |\tilde{\Phi}_i\rangle\right)\langle \tilde{p}_i|\tilde{\Psi}_{nk}\rangle$$

Локальне наближення PBE0

Нещодавно Novák et al. запропонував застосувати точний обмінний функціонал до обмеженого підпростору, утворену корельованими електронами корельовану систему і назвали цей метод «точним обміном на корельовані електрони» (EECE) . Цей підхід використовується в структурі Projector Augmented Waves (PAW): обмінно-кореляційний функціонал гібридної форми PBE0 реалізується лише всередині PAW атомні сфери для корельованих орбіталей. У цьому фреймі енергія обмінно-кореляційної системи дорівнює:

$$E_{\text{xc}}^{\text{PBE0}}[\rho] = E_{\text{xc}}^{\text{PBE}}[\rho] + \frac{1}{4}\left(E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\Psi_{sel}] - E_{\text{x}}^{\text{PBE}}[\rho_{sel}]\right),$$

Екстраполярний метод розрахунку ГВ

розрахунки ГВ є вимогливими до обчислень. Це походить, зокрема, від багатьох порожніх станів, необхідних для досягнення конвергенції. Зазвичай необхідно кілька сотень порожніх станів, залежно від системи. У рамках розрахунків ГВ екстраполярний метод може бути використаний для зменшення кількості порожніх станів як у функція відгуку незалежної частинки і в власної енергії ГВ, як запропоновано Бруневалем і Гонзе. Реалізація екстраполярний метод в GW вводить лише один параметр: середню високоенергійну E¯. Відповідна вага Λ має просто встановлено на одиницю. Вхідний параметр gwcomp регулює використання екстраполярного методу під час виконання розрахунку екранування або розрахунок власної енергії. Енергія E¯ встановлюється вхідною змінною gwecomp. Його

значення вказано відносно найвищої енергії смуги, включеної в розрахунок. У всіх досліджених випадках завжди було ретельно підібране значення E дозволено різко скоротити кількість порожніх станів. Проблему вибору правильного значення для параметра E^{-} можна вирішити шляхом пошуку обмеження. Дійсно, ми знаємо, що функція реакції незалежної частки задовольняє правилу суми:

При скороченні кількості порожніх станів результуюча функція відповіді $\chi 0$ порушує це правило суми. При додаванні екстраполярного виправлення, можна спробувати відновити виконання правила суми, навіть з обмеженою кількістю порожніх станів. Це є орієнтиром щоб визначити «оптимальне» значення для E^{-}.

$$\int_0^{+\infty} d\omega\, \omega \frac{4\pi}{|\mathbf{q}+\mathbf{G}|^2} \Im \chi_{0\mathbf{GG}}(\mathbf{q},\omega) = -\frac{\pi}{2}\omega_p^2.$$

III. РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ НАДКОМІРКИ КРЕМНІЮ З ТОЧКОВИМИ ДЕФЕКТАМИ.

3.1 Розрахунки електронної структури надкомірки кремнію з киснем в міжвузловому положенні.

Оскільки кремній являє собою винятково важливий технологічний матеріал на якому базується основна частина напівпровідникової індустрії, він дуже інтенсивно вивчався з точки зору наявності в ньому дефектів, наявність яких могла б змінити властивості кремнію у корисному напрямку. Типові точкові дефекти в кремнії можна отримати внісши в нього домішку, яка або заміщує атом кремнію або знаходиться у міжвузловому просторі. Така домішка може бути акцепторною або донорною. Кисень являється основною домішкою, він впливає на термостабільність часу життя носіїв заряду, виникнення мікродефектів, ефективність гетерогування, тощо.

В даній роботі було проведено ab initio розрахунок повної енергії та електронних спектрів надкомірки з 64 атомів кремнію з міжвузловим киснем. Відповідна концентрація домішок ~ 1,5% (10^{20} см−3).

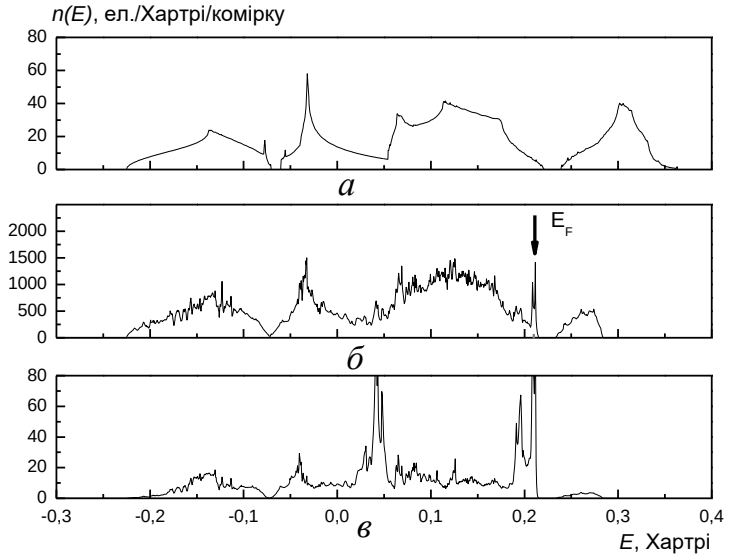


Рис.4. Енергетична залежність густини електронних станів: а – кристалічного Si, б – надкомірки з 64 атомів Si та атому O в міжвузельному положенні, в – атому O в міжвузельному положенні. Рівень Фермі позначений стрілочкою.

На рис.4 приведені густини електронних станів для над комірки кремнію з домішковим атомом кисню в міжвузельному положенні та без нього. На кривих, що відповідають надкомірці, що містить домішковий кисень у міжвузельному стані помітна якісна відмінність відносно чистого кремнію рис.4 - наявність гострого максимуму біля дна забороненої зони в околі рівня Фермі. Очевидно, що цей енергетичний рівень зв’язаний з акцепторною домішкою - атомом кисню. Поява домішкових рівнів біля дна або вершини забороненої зони є типовим при легуванні напівпровідників. Напівширина цієї вузької домішкової підзони – 0.05 еВ, а максимальна величина її густини електронних станів- 1094 [еВ*комірка]. Вузька домішкова підзона не формується, якщо домішкові атоми кисню знаходяться в стані заміщення. Вузька частково заповнена домішкова підзона, яка спостерігається для атомів кисню в міжвузловому положенні може призводити до формування магнітного моменту за механізмом Стонера. Наявність гострого напівзаповненого піку електронної густини відповідає максимальному значенню вільної енергії. А отже, згідно другого принципу термодинаміки, система прагне перейти в стан з меншою енергією. Останнє може реалізуватися, наприклад, за рахунок магнітного впорядкування.

3.2 Розрахунки стаціонарного положення домішкового атома кисню в кристалічній гратці кремнію

Відомо, що наявність точкових дефектів значною мірою впливає на фізичні властивості напівпровідникових матеріалів. Цей вплив в свою чергу залежить від розташування дефектів в кристалі.

Однією з задач, яка стояла в ході виконання даної роботи були систематичні розрахунки впливу домішкового атома кисню на криву густини електронних станів в залежності від положення цього атома в елементарній комірці кремнію. Так нами були проведені розрахунки густини електронних станів над комірки кремнію 2x2x2 (16 атомів) з домішковим атомом кисню з різним положенням в одній з елементарних комірок над комірки (Рис.5 а, б).

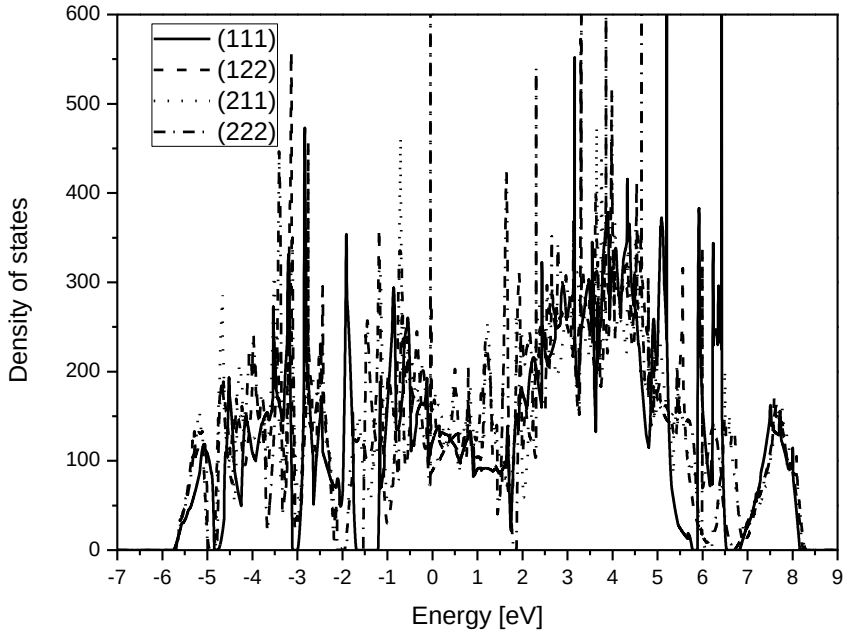
Положення домішкового атома в елементарній комірці позначалось трьохзначними індексами (див. рис.5) (i,j,k) які являли собою коефіцієнти розкладу радіуса-вектора **R** положення домішкового атома в базисі примітивних векторів кристалічної гратки кремнію (**r1**, **r2** та **r3**) – **R=** i***r1**+j***r2**+k***r3.** При розрахунках індекси i,j,k приймали значення 0, 1, 2.

Примітивні вектори Si гратки в декартовій системі координат записуються наступним чином-

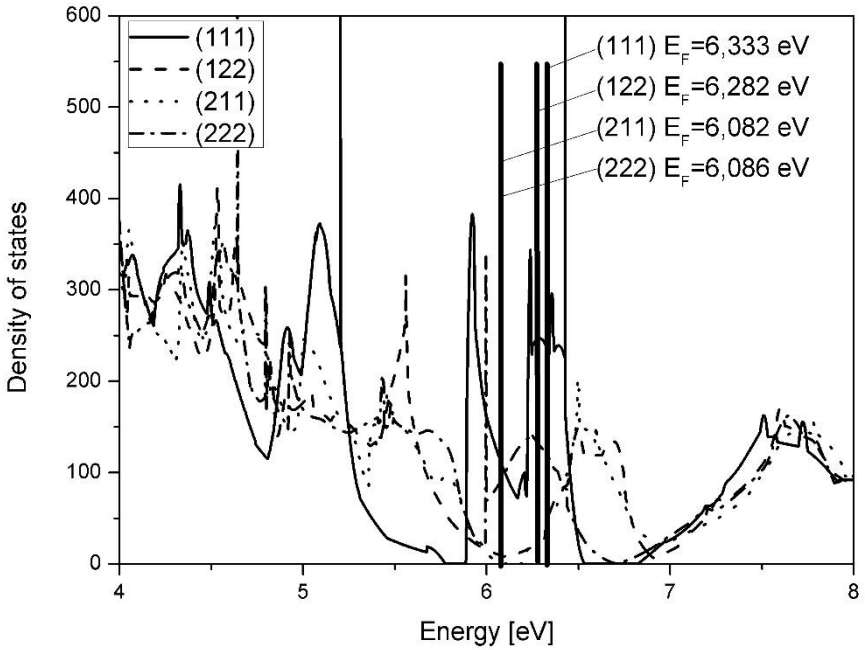
r1=(1/2, 1/2,0)

r2=(1/2, 0,1/2)

r3=(0,1/2,1/2)



а)



б)

Рис. 5. Розрахована густина електронних станів надкомірки з домішковим атомом кисню.

Таким чином при розрахунках О був в положеннях (з урахуванням симетрії елементарної комірки):

(111) 1/3***r1**+1/3***r2**+1/3***r3**

(122) 1/3***r1**+2/3***r2**+2/3***r3** (2/3***r1**+1/3***r2**+2/3***r3**), (2/3***r1**+2/3***r2**+1/3***r3)**

(211) 2/3***r1**+1/3***r2**+1/3***r3** (1/3***r1**+2/3***r2**+1/3***r3**), (1/3***r1**+1/3***r2**+2/3***r3**)

(222) 2/3***r1**+2/3***r2**+2/3***r3**

На положення атома діє перестановочна симетрія індексів. Тобто вирахувавши, наприклад густину станів для положення атома кисню (122) ми одночасно знайшли його ще для двох положень (212) та (221). На рис.6 представлені зображення просторового розподілу густин електронних станів в над комірці кремнію. Зображення відображають симетрію гранецентрованої кристалічної гратки кремнію. Розрахунки

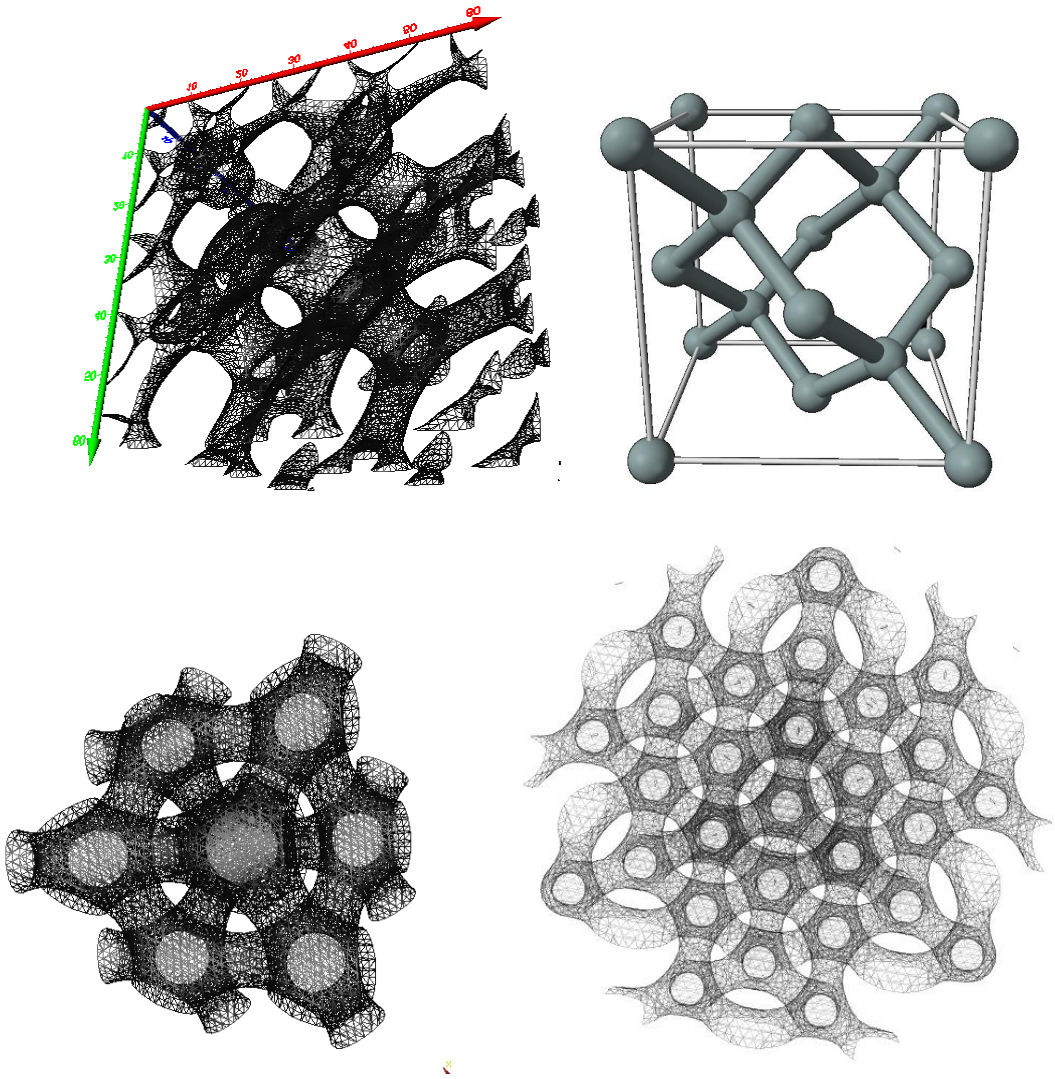


Рис.6 Електронні густини в надкомірці кремнію (двовимірний та трьохвимірний вигляд) та її схематичне представлення взяте з літератури.

густини електронних станів над комірки кремнію 2x2x2 (16 атомів) з домішковим атомом кисню з більшою кількістю точок положення домішкового атому кисню всередині елементарної комірки представлені на рис.7. Аналогічно розрахункам з рис.5а О атом був поміщений в точку (i,j,k): (i/4)*$\mathbf{r1}$+(j/4)*$\mathbf{r2}$+(k/4)*$\mathbf{r3}$ При розрахунках індекси i,j,k приймали значення 0, 1, 2, 3 Всього густина електронних станів була розрахована для 26 точок (положень). На рис.8 приведені ізоповерхні положення домішкового рівня в

забороненій зоні при різних значеннях ізоенергій. По-перше приведені профілі поверхонь відображають симетрію кристалічної гратки кремнію. По-

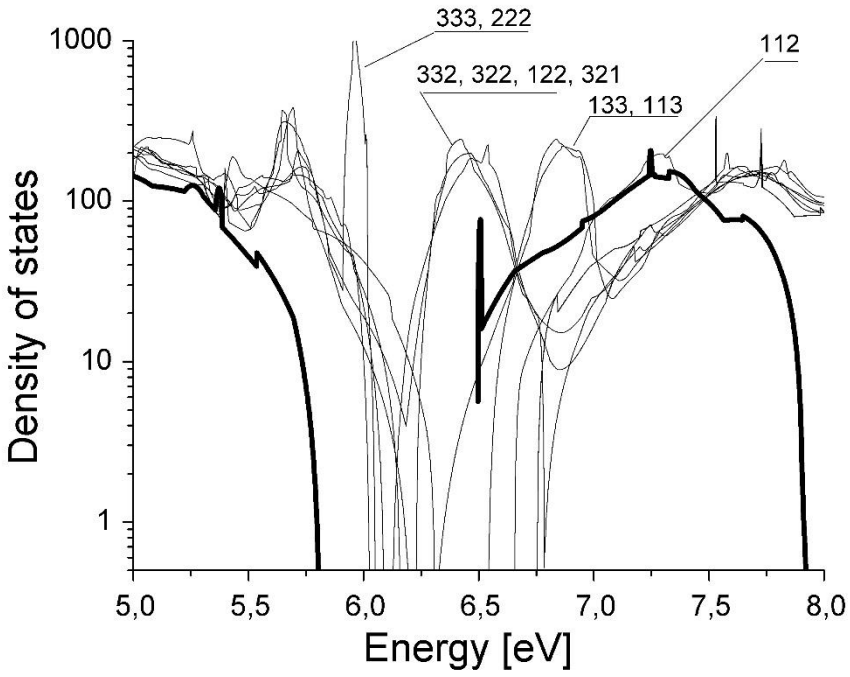


Рис.7 Розрахована густина електронних станів надкомірки з домішковим атомом кисню.

друге ізоповерхні дають уявлення про просторовий розподіл енергетичних величин в об'ємі примітивної комірки. В Таблиці.1 приводяться точні значення для положення енергетичного рівня в забороненій зоні та рівня Фермі як результат домішкового атома в конкретній точці простору (обробка рис.8). З приведених даних видно, що даний підхід в аналізі розподілу енергій в елементарній комірці виконаний синтетичним методом, тобто накопиченням великої кількості розрахункової інформації не є надто ефективним внаслідок складної просторової топології рішень рівняння Шредінгера для надкомірки кремнію. Так наприклад, з приведених даних ми

не можемо визначити параметри потенціальної ями в надкомірці, що суттєво при аналізі положення атома домішки.

Таблиця.1

Енергія (еВ)	Координати			Енергія Фермі (еВ)
-7.3057	1	1	2	-6.31222
-6.888	1	1	3	-6.02692
-7.3057	1	2	1	-6.31222
-6.4606	1	2	2	-6.16149
-6.54	1	2	3	-6.09129
-6.888	1	3	1	-6.02692
-6.54	1	3	2	-6.09129
-6.835	1	3	3	-6.20995
-7.3057	2	1	1	-6.31222
-6.4606	2	1	2	-6.16149
-6.54	2	1	3	-6.09129
-6.4606	2	2	1	-6.16149
-5.968	2	2	2	-6.05209
-6.4606	2	2	3	-6.28773
-6.54	2	3	1	-6.09129
-6.4606	2	3	2	-6.28773
-6.4606	2	3	3	-6.28773
-6.888	3	1	1	-6.02692
-6.54	3	1	2	-6.09129
-6.835	3	1	3	-6.20995
-6.54	3	2	1	-6.09129
-6.4606	3	2	2	-6.28773
-6.4606	3	2	3	-6.28773
-6.835	3	3	1	-6.20995
-6.4606	3	3	2	-6.28773

-5.963 3 3 3 -6.05208

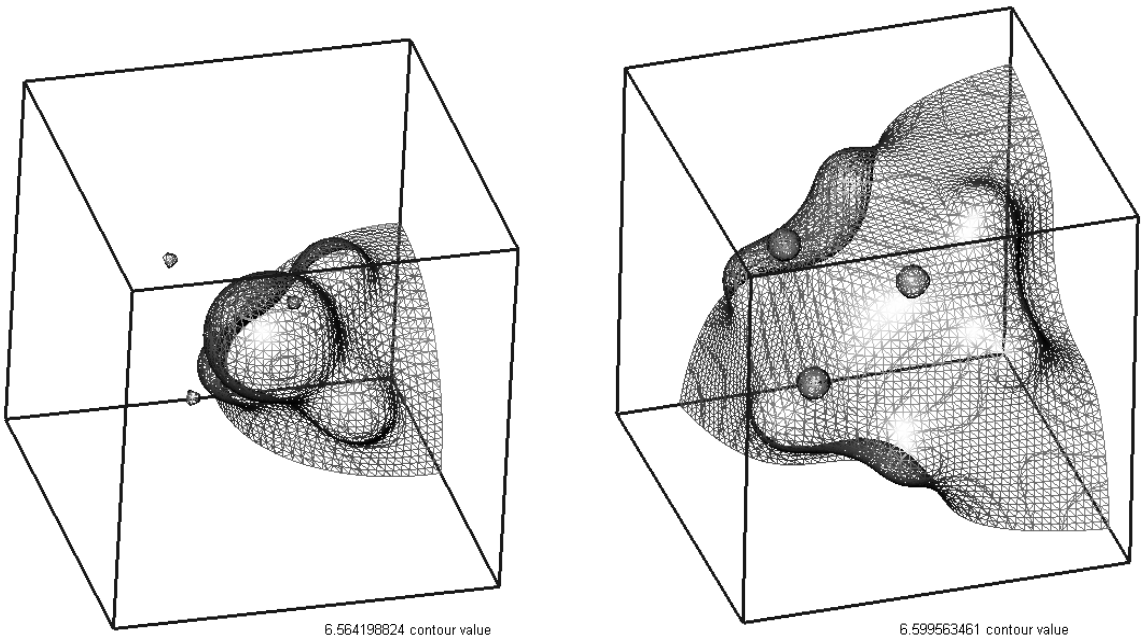


Рис.8 Ізоповерхня положення енергетичного рівня в забороненій зоні як результат домішкового атома в конкретній точці простору (обробка рис.10)

Таблиця 2 містить повну енергію надкомірки з домішковим атомом в конкретній точці примітивної комірки (обробка рис.8).

Таблиця. 2

Координати	Загальна енергія (еВ)	
1 1 1	-8,6210677	
113	-8,728710204	
122	-8,736437534	
133	-8,72876391	
222	-8,7326802824	
321	-8,736471857	
322	-8,7364737149	
332	-8,7364737307	мінімальна енергія

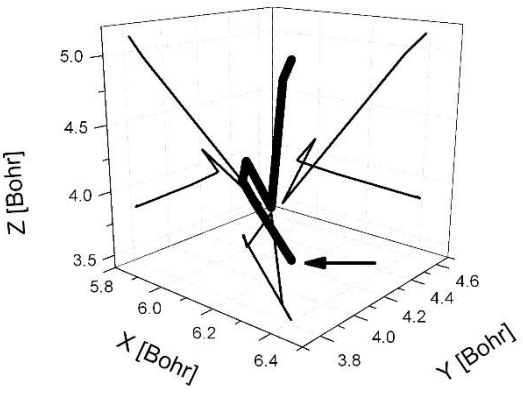
333 -8,7326795848

При реалізації аналітичного підходу для знаходження координат дна потенціальної ями в над комірці кремнію нами були застосовані мінімаксні методики. Так, наприклад, нами були проведені розрахунки за допомогою алгоритму оберненого градієнтного спуску імплементованого в пакет ABINIT.

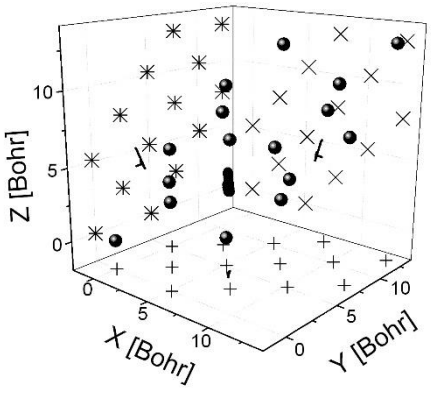
$$(x, y, z)_{i+1} = (x, y, z)_i - \left(\frac{\partial F}{\partial x}, \frac{\partial F}{\partial y}, \frac{\partial F}{\partial z} \right) * \varepsilon \qquad (8)$$

Де i позначає крок ітерації, F - розраховану енергію ε - довжина кроку при антиградієнтному спуску а (x, y, z) координати атома кисню.

При проведенні розрахунків бочаткове положення атома кисню було взято (6.385625E+00, 3.831375E+00, 5.1085E+00) що відповідало енергії системи -8.61982627585820E+01 Хартрі. Після серії ітераційних кроків в антиградієнтному напрямку система визначила оптимальне положення домішкового атому кисню (6.3841334475E+00, 3.8328665525E+00, 3.8295586986E+00) що відповідає мінімуму потенціальної енергії -8.62704593723074E+01 Хартрі (рис.9).



а



б

Рис.9 Траєкторія домішкового атома кисню при розрахунках методом антиградієнтного спуску а) у збільшеному вигляді (стрілка вказує на кінцеве положення атома кисню) б) у масштабі надкомірки кремнію.

Таким чином ми знайшли точне положення атома кисню, яке відповідає лакальному мінімуму енергії в околі початкового положення цього атома в надкомірці. З загальних міркувань зрозуміло, що в над комірці може бути декілька локальних мінімумів потенціальної енергії і вищепрведену мінімаксну процедуру потрібно проводити для кожного початкового положення атому домішки.

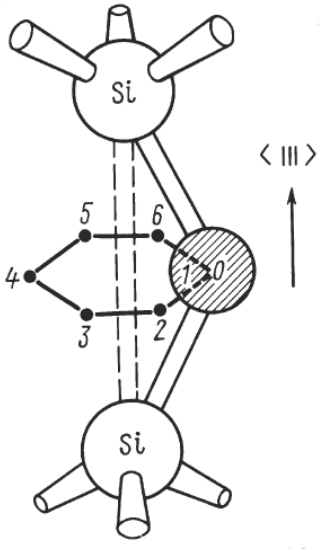


Рис. 10. Структурна модель квазімолекули Si-O-Si.

В роботі [4] було проведено систематичне дослідження властивостей кисню в кремнії, в ході якого було встановлено, що атоми кисню займають в кристалічній гратці 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° (рис. 10). Беручи до уваги симетрію

кристалічної гратки, атом кисню може займати шість еквівалентних положень відносно двох найближчих атомів кремнію.

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

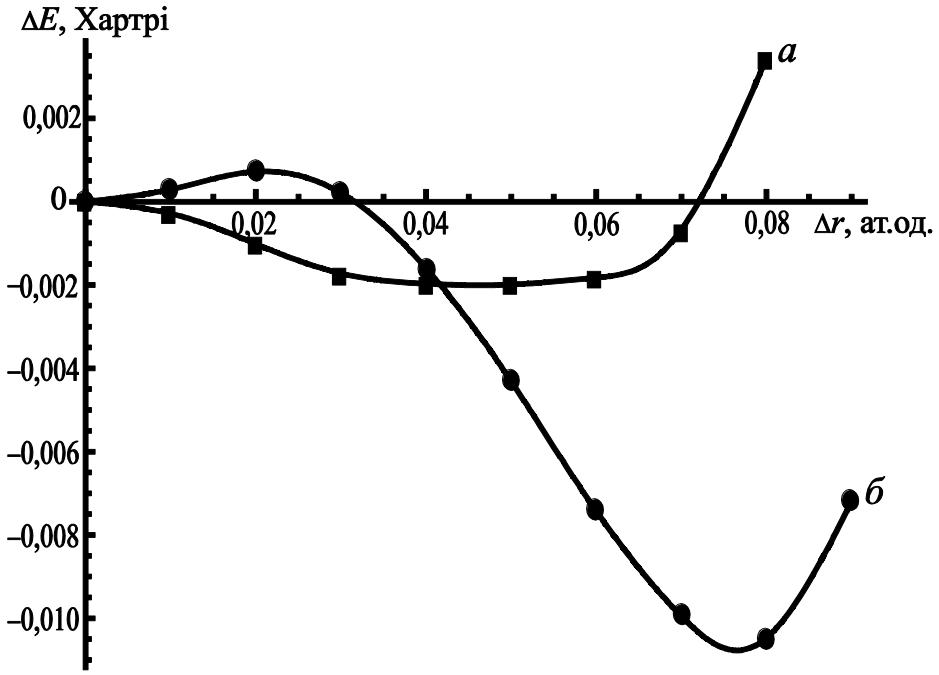


Рис. 11. Зміна повної енергії надкомірки з 64 атомів кремнію із зануреним дефектом від положення дефекту: *а* – атома кисню, *б* – атома вуглецю.

На рис. 11 представлена залежність зміни повної енергії (ΔE_{tot}) надкомірки з 64 атомів кремнію, що містить кисень (*а*) або вуглець (*б*) у міжвузловому положенні, від зміщення домішкового атому. 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 на відстані 0,066 ат.од. від двох найближчих атомів кремнію. Згідно з результатами розрахунку, повна енергія атома O у рівноважному положенні на ~ 0,05 еВ менша за енергію атома O у тетраедричній порі. Останнє підтверджує, що атоми кисню в кристалічній гратці кремнію займають міжвузлове положення, утворюючи з сусідніми атомами кремнію ланцюг Si-O-Si [4]. На основі наших розрахунків ми встановили, що кут квазімолекули Si-O-Si дорівнює ~ 136°, отримане значення є дещо меншим від раніше передбаченого α(Si-O-Si) = 150° [4] на основі модельних уявлень.

ВИСНОВКИ

1. Проведене першопринципне моделювання рівноважного положення домішкового кисню в монокристалічному кремнії, що відповідає мінімальному значенню енергії електронної підсистеми розглянутої надкомірки. Встановлено, що відповідний кут квазімолекули Si-O-Si дорівнює ~ 136°.
2. Розраховані електронні спектри надкомірки з 64 атомів кремнію з домішковим киснем у міжвузельному положенні. Показано, що домішкові атоми кисню в міжвузельному положенні призводять до формування різкого асиметричного піку, поблизу рівня Фермі, в забороненій зоні напівшириною приблизно 0.05 еВ. Вузька домішкова підзона не формується, якщо домішкові атоми кисню знаходяться в стані заміщення. Вузька частково заповнена домішкова підзона, яка спостерігається для атомів кисню в міжвузловому положенні може призводити до формування магнітного моменту за механізмом Стонера.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] Electronic properties of vacancy–oxygen complexes in SiGe alloys. V.P. Markevicha, A.R. Peakera, L.I. Murinb, J. Coutinhoc, V.J.B. Torresc, R. Jonesd, S. O. Berge, P.R. Briddonf, F.D. Aureta,g, N.V. Abrosimovh. Physica B 340–342 (2003) 790–794.

[2] Теоретический анализ распределения примесей в кристаллическом кремнии. К.В. Пономарев, П.А Коржавый, Ю.Х Великов. Физика твердого тела, 1997, том 39, №8.

[3] Interaction between oxygen and single self-interstitials in silicon. N. Pinho, J. Coutinh, R. Jone, P.R. Briddon. Physica B 340–342 (2003) 575–577.

[4] Кислород в монокристаллах кремния. В.М Бабич, Н.И Блецкан, Е.Ф Венгер. Київ «Інтерпрес ЛТД»; 1997.-240 с.

[5] R.C Newman Oxygen diffusion and percipitation in Czochralski silicon, J.Phys:Condensed Matter 12 (2000) R335-R365.

[6] Hohenberg P, Kohn W Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136 B864-B871 (1964)

[7] M. Born and J.R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. Ann. Physik, 84:457, 1927.

[8] Hohenberg P, Kohn W Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. 136 B864-B871 (1964)

[9] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev, 140:A1133, 1965.

[10] R. M. Martin. Electronic Structure. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004.

[11] J. Nocedal. Theory of algorithms for unconstrained optimization. Acta Num., page 199, 1991.

[12] A. Fick, Ann. der. Physik (1855), 94, 59, (in German).

[13] A. Fick, Phil. Mag. (1855), 10, 30. (in English)

[14] Einstein, A. (1905). "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen" (in German). Annalen der Physik 322 (8): 549-560.

[15] M. S. Green, Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids, J. Chem. Phys 22 (1954), pp. 398–413.

[16] R. Kubo, Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems, J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1957), pp. 570–586.

[17] Dorfman, J.R. An Introduction to Chaos in Nonequilibrium Statistical Mechanics. (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).