

# КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ДИАГРАММЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДЕФЕКТА $VO_2^*$ В КРЕМНИИ

Гусаков В. Е.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,  
П. Бровка 17, Минск 220072, Беларусь

Атомы кислорода являются одной из наиболее часто встречающихся и важных примесей в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского [1,2]. Это обусловлено, прежде всего, большим разнообразием и электрической активностью дефектов, образующихся при термообработке и/или облучении кристаллов Si:O. Вакансионные дефекты VO и  $VO_2$  являются одними из основных вакансионных комплексов, образующихся при облучении кристаллов Si:O. Недавно было предложено, что существует две конфигурации дефекта  $VO_2$ :  $VO_2$  – два атома кислорода находятся в вакансии и  $VO_2^*$  – один из атомов кислорода смещен из вакансии в соседнюю разорванную связь Si-Si [3].

В настоящей работе выполнен теоретический анализ конфигурационной энергетической диаграммы и электрической активности дефекта  $VO_2$ .

## Построение моделирующего кластера

В идеальной кристаллической решетке кремния вокруг выбранного атома кремния строилась сфера радиусом  $R_0 = 10 \text{ \AA}$ . Атомы кремния, находящиеся в области, ограниченной данной сферой, формировали исходный кластер. Оборванные на границе кластера ковалентные связи Si – Si насыщались атомами водорода. Сформированный таким образом фрагмент кристалла представлял собой квазимолекулу  $Si_{191}H_{148}$ . Полная энергия кластера  $Si_{191}H_{148}$  рассчитывалась методами квантовой химии в приближении NDDO (параметризация PM5). Минимизирую полную энергии кластера, как функции координат всех атомов, мы находили равновесную конфигурацию, моделирующую идеальную решетку кристалла кремния. Введение атома кислорода проводилось путем замещения атома кремния, вокруг которого строилась исходная сфера. Рассматривалась центрально симметричное положение дефекта относительно границы кластера. Построенный таким образом кластер условно разделялся на внутреннюю ( $R < R_1$ ) и внешнюю ( $R > R_1$ ) области. При расчете равновесной конфигурации дефекта, полная энергия минимизировалась по координатам внутренней части, в то время как координаты атомов внешней части кластера не изменялись. Внешняя область кластера моделировала кристаллическую матрицу, окружающую дефект. Величина  $R_1$  в нашем случае составляла  $7 \text{ \AA}$ .

## Учет граничных условий

Дефект  $VO_2^*$  включает в себя два атома кислорода, один из которых расположен не симметрично относительно центра кластера. В случае бесконечного кристалла кремния для дефекта возможно наличие ориентационного вырождения, когда для данного дефекта в кристалле имеется несколько эквивалентных по энергии ориентаций. В нашем случае, хотя кластер и является достаточно большим, благодаря несимметричному взаимодействию с граничными атомами данное ориентационное вырождение снимается, и полная энергия кластера для одной и той же локальной структуры дефекта зависит от ориентации данного дефекта относительно границы кластера. Для исследования величины данного эффекта был выполнен расчет полной энергии кластера  $Si_{191}H_{148}$ , содержащего А-центр (O + V), в центрально симметричном положении и при смещении атома кислорода в соседнее положение атома кремния. Разница в полных энергиях кластера  $\Delta E = E_{cl}(\text{смещенное положение O}) - E_{cl}(\text{центрально симметричное положение O})$  составила  $0,04 - 0,07 \text{ eV}$ .

Величина  $\Delta E$  задает точность построения конфигурационной диаграммы дефекта  $\text{VO}_2^*$  для кластера  $\text{Si}_{191}\text{H}_{148}$ .

**Расчет конфигурационной диаграммы.**

Для построения конфигурационной диаграммы нами был рассчитан ряд возможных конфигураций дефекта  $\text{VO}_2^*$ . Данные конфигурации строились путем смещения одного из атомов кислорода, входящего в структуру дефекта  $\text{VO}_2$  с дальнейшей минимизацией полной энергии кластера. На рисунках 1 показаны рассчитанные геометрические конфигурации  $\text{VO}_2$  и  $\text{VO}_2^*$  комплексов, соответствующих минимальной энергии кластера (смотри таблицу 1). Как и следовало ожидать, минимальной энергией (наиболее устойчивым) является комплекс  $\text{VO}_2$ . Ближайшими метастабильными конфигурациями, являются конфигурации II и IV. На рисунке 2 представлена конфигурационная диаграмма, построенная на основании таблицы 1.

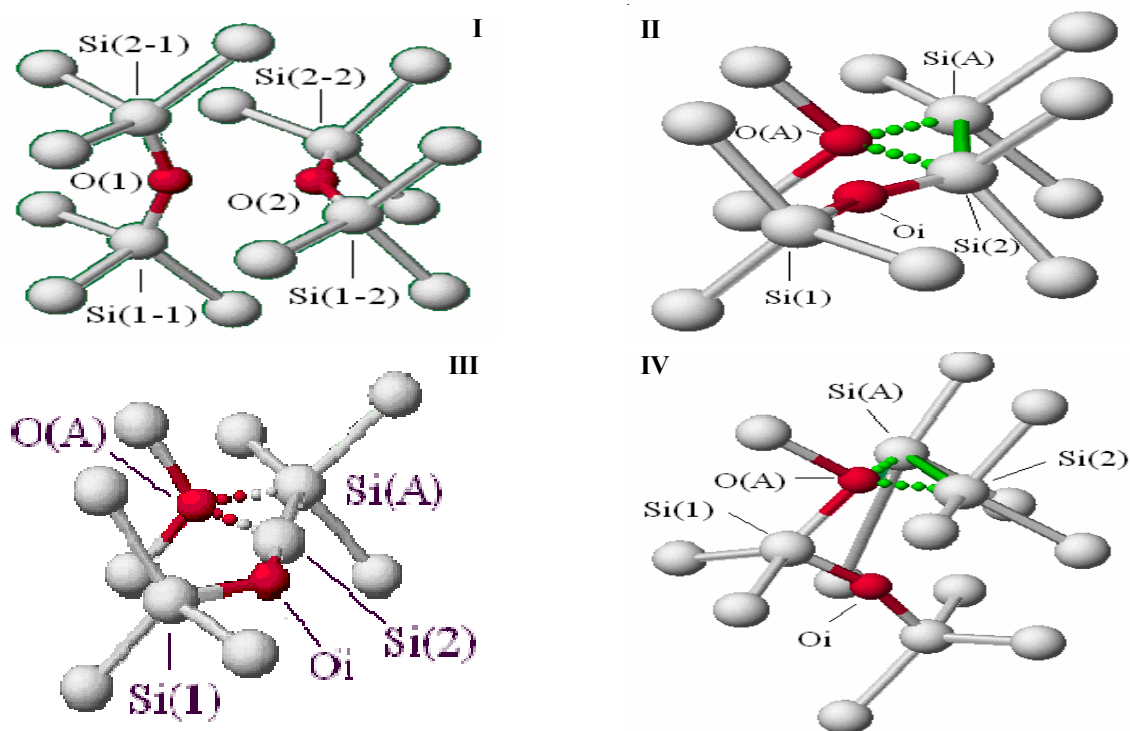


Рис. 1. Рассчитанная конфигурация дефекта  $\text{VO}_2$ .

Таблица 1. Значения полной энергии кластера.

Конфигурация	I ( $\text{VO}_2$ )	II	III	IV
Полная энергия кластера (eV)	-17742,3223	-17742,0512	-17741,324	-17742,0034
Относительная энергия (eV)	0	0.271	1	0.319

Описанные выше граничные эффекты, не позволили выбрать наиболее устойчивую конфигурацию для метастабильного состояния  $\text{VO}_2^*$ . Однако, в случае большей устойчивости структуры  $\text{VO}_2^*$  в конфигурации IV переход в данную структуру должен происходить через структуру  $\text{VO}_2^*$  в конфигурации II. Обратим внимание, что рассчитанная энергия активации дефекта в конфигурации II  $\Delta E_a = 0.271$  эВ хорошо согласуется с экспериментальным значением  $\Delta E_a = 0.25$  эВ [3].

### Расчет электрической активности дефекта $VO_2^*$

Дефект  $VO_2^*$  как в конфигурации II, так и в конфигурации IV можно рассматривать как А-центр, возмущенный присутствием атома кислорода  $O_i$ . Возмущение будет приводить к изменению положения акцепторного уровня А-центра. Следовательно, дефект  $VO_2^*$  может быть либо акцептором, либо нейтральным дефектом, в зависимости от того, остается ли смещенный уровень в запрещенной зоне или попадает в зону проводимости. Расчет энергетического положения уровня дефекта проводился на основании впервые

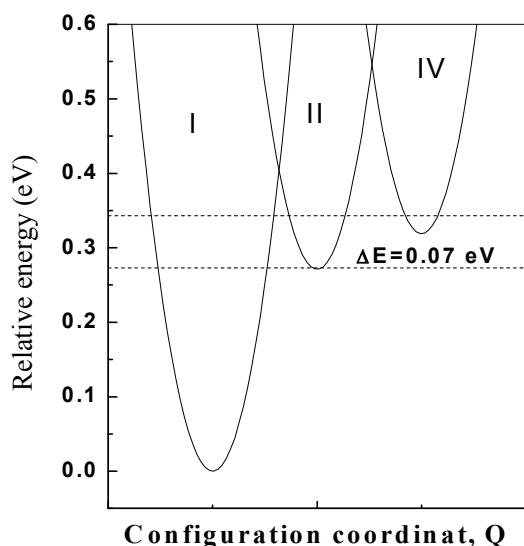


Рис. 3. Конфигурационная энергетическая диаграмма дефекта  $VO_2^*$ .

предлагаемого нами метода анализа возбужденных электронных состояний кластера. Суть данного метода состоит в том, что рассчитывается полная энергия кластера при различном распределении электрона (или электронов) по энергетическим уровням. Расчет возбужденных состояний проводился в рамках метода конфигурационного взаимодействия. Разность энергий между основным и первым возбужденным состоянием кластера  $\Delta E_g = E_{\text{singlet}} - E_{\text{ground}}$  соответствует ширине запрещенной зоны. Действительно, расчет величины  $\Delta E_g$  для кластера  $Si_{191}H_{148}$  дал значение  $\Delta g = 2,04 \pm 0,01$  eV, согласующееся с экспериментальным значением прямой ширины запрещенной зоны в кристаллах кремния. Рассчитанное значение глубины залегания уровня А-центра в кластере  $Si_{191}H_{148}$  оказалось равным  $\Delta E_a = 0,168$  eV, что также хорошо согласуется с наблюдаемыми экспериментальными значениями энергии

ионизации А-центра. Энергия ионизации акцепторного уровня  $VO_2^*$  в конфигурациях II и IV равны  $\Delta g_a(II) \leq 0.01$  eV и  $\Delta E_a(IV) = 0.049$  eV. Рассчитанное значение  $\Delta E_a(IV)$  хорошо согласуется с экспериментальным значением энергии ионизации дефекта  $VO_2^*$ .

[1] F. Shimura (Ed.). Oxygen in Silicon, Semiconductors and Semimetals, 42, Academic Press, London (1994).

[2] R. Jones (Ed.). Proceedings of the NATO Advanced Workshop on the Early Stages of Oxygen Precipitation in Silicon, Exeter, UK (1996); NATO ASI, Series 3, High Technology, 17, Kluwer, Dordrecht (1996).

[3] J.L. Lindström, L.I. Murin, B.G. Svensson, V.P. Markevich and T. Hallberg: Physica B 340-342 509. (2003).