

УДК 544.261

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2019 г. Е. В. Соколенко^{1, *}, Г. В. Слюсарев¹¹Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355009 Ставрополь, ул. Пушкина, 1

*e-mail: sokolenko-ev-svis@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.04.2018 г.

Методом DFT рассчитаны электронные плотности чистых и дефектных кластеров карбида кремния. Установлено, что локальные уровни, возникающие в энергетической щели после легирования, преимущественно определяются собственными состояниями кремния и углерода.

Ключевые слова: электронная плотность, локальные уровни, нанокластеры, вакансии, примесные дефекты

DOI: 10.1134/S0002337X19010159

ВВЕДЕНИЕ

Создание приборов с высокой тепловой и радиационной стойкостью, излучающих в видимой области спектра, возможно на основе карбида кремния, однако его использование в силовых приборах ограничивает высокая плотность дефектов [1, 2]. Наблюдаемая в экспериментах по катодолуминесценции карбида кремния полоса [3] предположительно соответствует дефекту, имеющему локальную электронную плотность состояний в пределах запрещенной зоны (ЗЗ). Примеси азота и алюминия создают мелкие уровни в ЗЗ, алюминий дает еще и глубокие $-E_v + 0.28$ эВ [4]. Бор создает в 3C-SiC два акцепторных уровня $-E_v + 0.35$ и $E_v + 0.58$ эВ. Эффективность высокотемпературной люминесценции SiC определяется [5] содержанием в образцах комплексов $B_{Si} - V_C$ (D-центров), создающих глубокие центры бора, которые термически стабильны до $\approx 1500^\circ\text{C}$. Подобные кластеры содержат кристаллы, выращенные в избытке кремния или облученные высокоэнергетическими частицами. Полосы в спектре коэффициента поглощения α с максимумами 1.33, 1.39, 2.02, 2.85 и 2.98 эВ кристаллов 6H-SiC *n*-типа проводимости, легированных в процессе роста азотом, связываются с азотом [6]. После компенсации азота примесью алюминия исчезает полоса в спектре поглощения с максимумом 1.33 эВ.

Для уточнения моделей активных центров несомненный интерес представляет расчет электронной структуры нанокластеров карбида кремния, включающих собственные и примесные дефекты [7–11], поскольку механизмы влияния таких дефектов на образование локальных уровней в ЗЗ пока недостаточно исследованы.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для изучения влияния примесных дефектов на электронную структуру нанокластеров карбида кремния применялся метод, основанный на теории функционала плотности (DFT) [12]. Такой подход является плодотворным для моделирования зонной структуры [13] и спектров излучения [14].

В данной работе с помощью метода DFT с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP рассчитаны равновесная кристаллическая структура, зонная и электронная структура чистых и легированных акцепторно-донорными примесями нанокластеров, а также кластеров с вакансиями углерода и кремния. Вычисления выполнялись программой Q-chem, которая поддерживает расчет возбужденных состояний молекулы в геометрии основного состояния, подходящей для абсорбционной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все рассмотренные кластеры построены на основе структуры алмаза с промежуточной оптимизацией [15]. Исследование кластера $Si_{34}C_{34}H_{56}$ позволяет выявить локальный уровень вблизи дна зоны проводимости (LUMO) $E_c - 0.75$ эВ при ширине ЗЗ $\Delta E_g = 6.39$ эВ (рис. 1а, табл. 1). Возможно, появление этого уровня связано с малыми размерами кластера и влиянием поверхности. Модель кластера $Si_{70}C_{70}H_{90}$ дает очень близкие результаты: наблюдается локальный уровень вблизи дна зоны проводимости $E_c - 0.78$ эВ при ширине ЗЗ $\Delta E_g = 5.89$ эВ. Основной вклад создают орбитали *s*-C (49%) и *p*-Si (34%). В образовании локальных уровней поверхностные и внут-

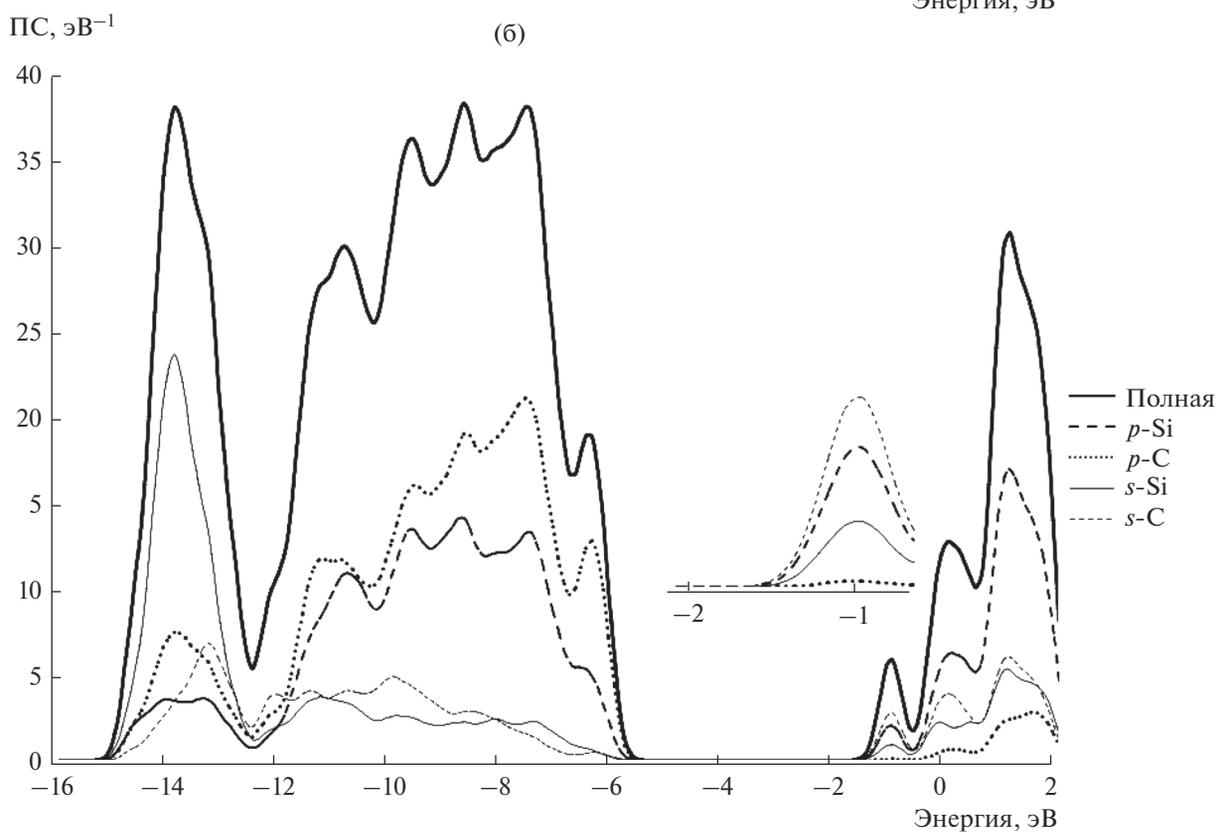
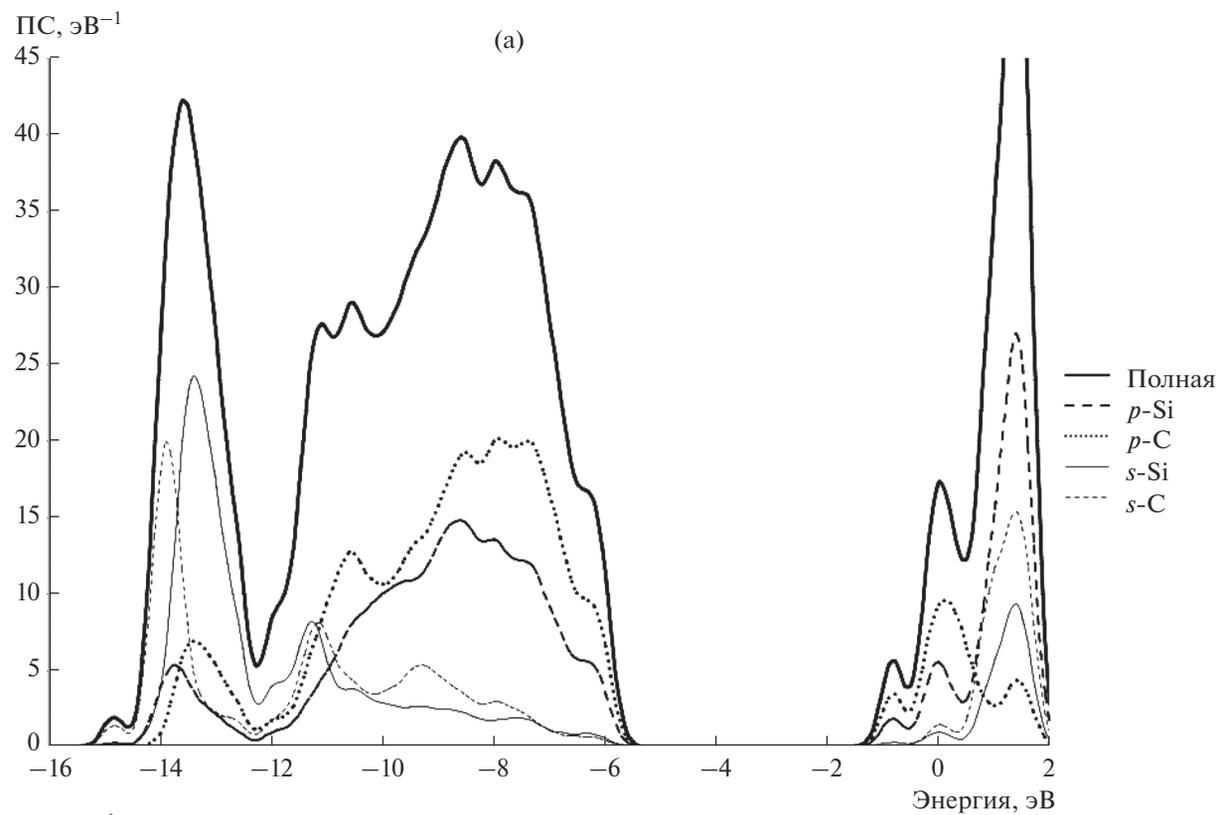


Рис. 1. Полная и парциальные плотности состояний (ПС) кластеров $\text{Si}_{34}\text{C}_{34}\text{H}_{56}$ (а) и $\text{Si}_{70}\text{C}_{70}\text{H}_{90}$ (б).

Таблица 1. Особенности в энергетической щели кластеров чистого и дефектного карбида кремния

| Кластер | Ширина щели, эВ | Особенности в энергетической щели, эВ | Структура полос в щели Номо-Lumo (вклад полос, %) | | | | | |
|---|-----------------|---------------------------------------|---|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------|
| | | | <i>s</i> -C | <i>p</i> -Si | <i>s</i> -Si | <i>p</i> -C | | |
| Si ₃₄ C ₃₄ H ₅₆ | 6.39 | $E_c - 0.75$ | <i>s</i> -C (49) | <i>p</i> -Si (37) | <i>s</i> -Si (12) | <i>p</i> -C (2) | | |
| Si ₇₀ C ₇₀ H ₉₀ | 5.91 | $E_c - 0.78$ | <i>s</i> -C (49) | <i>p</i> -Si (34) | <i>s</i> -Si (15) | <i>p</i> -C (2) | | |
| Si ₃₃ AlNC ₃₃ H ₅₆ | 6.2 | $E_c - 0.95$ | <i>s</i> -N (50) | <i>s</i> -Al (25) | <i>p</i> -C (25) | | | |
| | | $E_c - 0.68$ | <i>s</i> -C (40) | <i>p</i> -Si (38) | <i>s</i> -Si (16) | <i>p</i> -Al (7) | | |
| Si ₆₉ AlNC ₆₉ H ₉₀ | 5.56 | $E_c - 0.85$ | <i>s</i> -C (44) | <i>p</i> -Si (35) | <i>s</i> -Si (15) | | | |
| | | $E_c - 0.65$ | <i>s</i> -N (4) | <i>p</i> -C (2) | <i>p</i> -Al (1) | | | |
| Si ₃₃ BeOC ₃₃ H ₅₆ | 6.56 | $E_v + 0.75$ | <i>p</i> -C (67) | <i>p</i> -Si (15) | <i>s</i> -C (8) | <i>p</i> -Be (6) | <i>s</i> -Si (3) | |
| | | $E_c - 1.58$ | <i>p</i> -Si (32) | <i>s</i> -C (16) | <i>s</i> -O (12) | <i>s</i> -Si (7) | <i>p</i> -C (2) | |
| | | $E_c - 0.59$ | <i>s</i> -C (48) | <i>p</i> -Si (40) | <i>s</i> -Si (10) | <i>p</i> -C (2) | | |
| Si ₆₉ BeOC ₆₉ H ₉₀ | 5.74 | $E_v + 1.20$ | <i>p</i> -Si (30) | <i>s</i> -Si (25) | <i>p</i> -C (15) | <i>s</i> -C (5) | <i>p</i> -O (5) | |
| | | $E_v + 1.96$ | <i>p</i> -C (40) | <i>p</i> -Si (25) | <i>s</i> -C (15) | <i>s</i> -C (12) | <i>s</i> -O (3) | |
| | | $E_v + 3.24$ | <i>p</i> -Si (45) | <i>s</i> -Si (26) | <i>p</i> -C (10) | <i>s</i> -C (10) | <i>p</i> -Be (5) | |
| | | $E_c - 0.97$ | <i>p</i> -Si (33) | <i>s</i> -C (29) | <i>p</i> -C (17) | <i>s</i> -O (8) | <i>s</i> -Si (8) | <i>s</i> -Be(4) |
| | | $E_c - 0.55$ | <i>s</i> -C (42) | <i>p</i> -Si (38) | <i>s</i> -Si (9) | <i>s</i> -Be (5) | <i>p</i> -C (4) | <i>p</i> -Be(4) |
| Si ₆₉ BPC ₆₉ H ₉₀ | 5.52 | $E_c - 0.79$ | <i>s</i> -P (14) | | | | | |
| | | $E_c - 0.5$ | <i>s</i> -C (46) | <i>p</i> -Si (38) | <i>s</i> -Si (13) | <i>s</i> -B (2) | | |
| Si ₆₉ BNC ₆₉ H ₉₀ | 5.80 | $E_c - 0.95$ | <i>s</i> -N (2) | | | | | |
| | | $E_c - 0.57$ | <i>s</i> -C (49) | <i>p</i> -Si (37) | <i>s</i> -Si (12) | <i>p</i> -C (2) | | |
| Si ₇₁ C ₆₉ H ₉₀ | 5.85 | $E_c - 0.52$ | <i>s</i> -C (40) | <i>p</i> -Si (33) | | | | |
| | | $E_c - 0.80$ | <i>s</i> -Si (27) | <i>p</i> -C (2) | | | | |
| Si ₃₄ C ₃₃ H ₅₆ - V _C | 6.63 | $E_v + 1.14$ | <i>p</i> -Si (46) | <i>p</i> -C (29) | <i>s</i> -Si (23) | <i>s</i> -C (11) | | |
| | | $E_c - 1.24$ | <i>p</i> -Si (39) | <i>s</i> -Si (28) | <i>s</i> -C (28) | <i>p</i> -C (4) | | |
| | | $E_c - 0.59$ | <i>s</i> -C (46) | <i>p</i> -Si (35) | <i>s</i> -Si (16) | <i>p</i> -C (5) | | |
| Si ₇₀ C ₆₉ H ₉₀ (V _C) | 5.87 | $E_v + 1.44$ | <i>p</i> -Si (42) | <i>s</i> -Si (26) | <i>p</i> -C (26) | <i>s</i> -C (8) | | |
| | | $E_c - 0.78$ | <i>p</i> -Si (47) | <i>s</i> -Si (31) | <i>p</i> -C (14) | <i>s</i> -C (8) | | |
| | | $E_c - 0.6$ | <i>s</i> -C (50) | <i>p</i> -Si (34) | <i>s</i> -Si (14) | <i>p</i> -C (2) | | |
| Si ₆₉ AlNC ₆₈ H ₉₀ (V _C) | 5.75 | $E_v + 1.58$ | <i>p</i> -Si (36) | <i>s</i> -Si (26) | <i>p</i> -C (21) | <i>s</i> -C (8) | <i>p</i> -Al (5) | |
| | | $E_c - 0.75$ | <i>s</i> -C (36) | <i>p</i> -Si (34) | <i>s</i> -Si (18) | <i>p</i> -Al (5) | <i>s</i> -N (3) | |
| Si ₆₉ BNC ₆₈ H ₉₀ (V _C) | 5.77 | $E_v + 2.61$ | <i>p</i> -Si (41) | <i>p</i> -C (33) | <i>s</i> -Si (28) | <i>s</i> -C (13) | | |
| | | $E_c - 1.42$ | <i>p</i> -Si (31) | <i>s</i> -C (29) | <i>s</i> -Si (20) | <i>p</i> -C(12) | <i>p</i> -B (10) | |
| | | $E_c - 0.93$ | <i>s</i> -N (9) | | | | | |
| | | $E_c - 0.63$ | <i>s</i> -C (39) | <i>p</i> -Si (39) | <i>s</i> -Si (14) | <i>p</i> -C (9) | | |
| Si ₆₈ B ₂ C ₆₉ H ₉₀ (V _C) | 5.71 | $E_c - 1.12$ | <i>p</i> -B (20) | <i>s</i> -C (80) | | | | |
| | | $E_c - 0.92$ | <i>p</i> -Si (45) | <i>s</i> -Si (24) | <i>s</i> -C (18) | <i>p</i> -C (9) | <i>p</i> -B (3) | |
| | | $E_c - 0.40$ | <i>s</i> -C (39) | <i>p</i> -Si (36) | <i>s</i> -Si (12) | <i>p</i> -C (6) | <i>p</i> -B (6) | |

Таблица 2. Положение максимумов поглощения и интенсивности линий (I – сила осциллятора)

| | | | | | | |
|--|----------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| Si ₇₀ C ₇₀ | λ , нм | 291.3 | 280.8 | 277.3 | 271.0 | |
| | $10I$ | 4 | 3.4 | 0.66 | 0.67 | |
| Si ₃₄ C ₃₄ | λ , нм | 394.0 | 332.7 | 319.0 | 315.8 | 314.2 |
| | $0.2I$ | 4.496 | 0.0174 | 0.111 | 0.003 | 0.0202 |
| Si ₆₉ AlNC ₆₉ | λ , нм | 357.6 | 328.3 | 324.9 | 310.3 | 289.3 |
| | $20I$ | 0.4 | 2.4 | 2.6 | 0.46 | 0.8 |
| Si ₃₃ AlNC ₃₃ | λ , нм | 339.07 | 299.76 | 293.38 | 278.25 | 258.00 |
| | I | 0.45 | 1.21 | 2.58 | 0.52 | 0.029 |
| Si ₆₉ BNC ₆₉ | λ , нм | 367.2 | 306.4 | 305.7 | 301.9 | 301.5 |
| | $5I$ | 4 | 0.035 | 0.025 | 0.045 | 0.46 |
| Si ₆₉ BeOC ₆₉ | λ , нм | 977.2 | 577.2 | 571.9 | 559.0 | |
| | $0.3I$ | 3.699 | 0.924 | 0.414 | 0.27 | |
| Si ₃₃ BeOC ₃₃ | λ , нм | 2298.15 | 738.69 | 530.34 | 512.81 | 492.46 |
| | $2I$ | 2.98 | 0.1 | 0.052 | 1.2 | 0.44 |
| Si ₇₀ C ₆₉ + V _C | λ , нм | 1723.6 | 977.2 | 596.6 | 577.2 | 530.3 |
| | $1.5I$ | 2.505 | 0.465 | 0.0375 | 4.005 | 0.147 |
| Si ₃₄ C ₃₃ – V _C | λ , нм | 685.6 | 510.7 | 498.4 | 454.6 | |
| | I | 2.72 | 0.37 | 1.11 | 0.022 | |
| Si ₆₈ BNC ₆₉ – V _C | λ , нм | 283.3 | 306.4 | 305.7 | 301.9 | 301.5 |
| | $5I$ | 4 | 0.035 | 0.025 | 0.045 | 0.46 |
| Si ₆₈ B ₂ C ₆₉ | λ , нм | 381.8 | 376.1 | 344.7 | 337.2 | 334.5 |
| | $0.1I$ | 0.896 | 3.888 | 0.961 | 0.014 | 0.025 |
| Si ₃₂ B ₂ C ₃₃ – V _C | λ , нм | 372.1 | 355.6 | 332.7 | 325.7 | 323.2 |
| | $0.1I$ | 3.028 | 2.348 | 0.106 | 0.185 | 0.792 |
| Si ₇₁ C ₆₉ – HF | λ , нм | 412.3 | 251.2 | 250.2 | 238.2 | 237.3 |
| | $0.2I$ | 3.162 | 0.044 | 0.028 | 0.112 | 0.068 |
| Si ₇₁ C ₆₉ | λ , нм | 468.3 | 380.7 | 377.2 | 357.6 | 356.6 |
| | I | 4.58 | 0.002 | 0.01 | 0.05 | 0.12 |

ренние атомы дают вклад примерно с одинаковой вероятностью.

Для построения дефектных структур первоначально получен кластер Si₇₀C₇₀H₉₀, длина связи Si–C составляет 0.1874 нм. На рис. 1б приведены полная и парциальные ПС кластера Si₇₀C₇₀H₉₀. В спектрах адсорбции кластера Si₇₀C₇₀H₉₀ понижение интенсивности компонентов относительно кластера Si₃₄C₃₄H₅₆ может быть связано с изменением вероятности переходов.

В кластере Si₇₀C₇₀H₉₀ линии расположены в коротковолновой области 270–291 нм с низкой интенсивностью переходов, а легирование Al и N (Si₆₉AlSi₁N_CC₆₉H₉₀) сдвигает линии в длинноволновую область (табл. 2). При этом интенсивность

переходов снижается, как и в случае легирования этими примесями кластера Si₃₄C₃₄H₅₆. Примеси бора и азота (кластер Si₆₉B_{Si}N_CC₆₉H₉₀) также приводят к сдвигу полос в длинноволновую область (табл. 2)). Использование оксида бериллия (Si₆₉Be_{Si}O_CC₆₉H₉₀) приводит к существенному повышению интенсивности (более 10 раз) и появлению полос в длинноволновой области спектра (рис. 2б). При этом отмечается понижение интенсивности полос поглощения с ростом энергии перехода. При легировании карбида кремния примесями B и P эта тенденция сохраняется, но в кластере Si₆₉B_{Si}P_CC₆₉H₉₀ заметен рост интенсивности около 400 нм. Все эти структуры, кроме Si₆₉Be_{Si}O_CC₆₉H₉₀, объединяет снижение

интенсивности полос в спектре поглощения после введения дефектов.

Структура валентной зоны и зоны проводимости кластера $\text{Si}_{69}\text{Al}_{\text{Si}}\text{N}_C\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (рис. 3б) полностью идентична кластерам $\text{Si}_{69}\text{B}_{\text{Si}}\text{N}_C\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ и $\text{Si}_{69}\text{B}_{\text{Si}}\text{P}_C\text{C}_{69}\text{H}_{90}$, при этом заметен вклад s -орбитали азота. Все кластеры получены при соседнем расположении примесных атомов. Длина связи $d_{\text{B-N}} = 0.1698$ нм (меньше на 9.5% $d_{\text{Si-C}}$). Для кластера $\text{Si}_{69}\text{B}_{\text{Si}}\text{N}_C\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (рис. 4а) спектр ПС аналогичен $\text{Si}_{70}\text{C}_{70}\text{H}_{90}$, но отмечается акцепторный уровень на основе s -орбитали азота $E_c - 0.95$ (табл. 1). У дна зоны проводимости кластера $\text{Si}_{69}\text{B}_{\text{Si}}\text{P}_C\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (рис. 4б) наблюдается сложный локальный уровень, в который вносят вклад орбитали s -P. Кластеры, легированные бором в случае его зарядовой компенсации фосфором или азотом, не создают акцепторных уровней, но подобные уровни возникают вследствие образования вакансий углерода V_C . Эти результаты совпадают с выводами работы [5] об участии вакансий углерода в образовании центра высокотемпературной люминесценции. В спектре поглощения доминирует один переход, в котором участвует донорный уровень азота.

Введение акцепторно-донорных примесей Be и O (кластер $\text{Si}_{33}\text{Be}_{\text{Si}}\text{O}_C\text{C}_{33}\text{H}_{56}$) приводит к появлению уровня у потолка валентной зоны $E_v + 0.75$ эВ. Вклад бериллия примерно соответствует его атомной доле, поэтому можно предположить участие всех атомов, окружающих примесный дефект в формировании локального уровня. Изменение ПС в 33 приводит к существенному изменению в спектре возбуждения кластера $\text{Si}_{33}\text{BeO}\text{C}_{33}\text{H}_{56}$ (рис. 2б): основные линии сдвинуты в длинноволновую область примерно до 2300 нм.

В кластере $\text{Si}_{69}\text{Be}_{\text{Si}}\text{O}_C\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ также возникают дополнительные глубокие акцепторные и донорные уровни, связанные с Be и O. Спектр возбуждения люминесценции сдвинут в длинноволновую область, при этом наблюдается высокая вероятность переходов. В энергетической щели $\text{Si}_{69}\text{Be}_{\text{Si}}\text{O}_C\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (рис. 5б) возникают подзоны с участием орбиталей примесных атомов (табл. 1).

Вероятно, такой же сильный вклад в перестройку ПС в 33 будут оказывать собственные дефекты: вакансии углерода и кремния. Действительно, вакансия углерода кластера $\text{Si}_{34}\text{C}_{33}\text{H}_{56} - V_C$ образует акцепторный уровень $E_v + 1.44$ эВ. Подобные уровни у потолка валентной зоны возникают в кластерах $\text{Si}_{70}\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (V_C), $\text{Si}_{69}\text{AlN}\text{C}_{68}\text{H}_{90}$ (V_C), $\text{Si}_{69}\text{BNC}_{68}\text{H}_{90}$ (V_C), но таких уровней нет у кластеров $\text{Si}_{69}\text{BPC}_{69}\text{H}_{90}$ (бор на месте углерода, фосфор – кремния) и $\text{Si}_{69}\text{BNC}_{69}\text{H}_{90}$. Нет акцепторного уровня и в кластере $\text{Si}_{68}\text{B}_2\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (V_C) (бор на месте кремния). Появление длинноволновых полос в кластерах $\text{Si}_{69}\text{Be}_{\text{Si}}\text{O}_C\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ и $\text{Si}_{69}\text{B}_{\text{Si}}\text{N}_C\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ мож-

но связать с конкурирующими переходами внутри дефектного центра. Дефект, представляющий комбинацию B_{Si} с вакансией углерода ($\text{Si}_{68}\text{B}_2\text{C}_{69}\text{H}_{90}$), также проявляет эту тенденцию, мощный пик около 376 нм подтверждает предположение о конкуренции поглощения дефектных центров. Конкуренция проявляется в образовании длинноволновых полос поглощения кластеров, включающих V_C ($\text{Si}_{70}\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ и $\text{Si}_{69}\text{B}_{\text{Si}}\text{N}_C\text{C}_{68}\text{H}_{90}$) (рис. 4а).

Вакансия углерода получена в результате удаления атома из исходного кластера $\text{Si}_{70}\text{C}_{70}\text{H}_{90}$, оборванные связи замкнуты между собой. Изменение расстояния $d_{\text{Si-C}}$ в пределах первой координационной сферы составляет 2%. Полная и частичная электронная плотность $\text{Si}_{70}\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ в области валентной зоны и зоны проводимости (рис. 6б) совпадает с бездефектным кластером, но в энергетической щели возникают два локальных уровня ($E_v + 1.44$ эВ, $E_c - 0.58$ эВ) (табл. 1).

Кластер $\text{Si}_{69}\text{B}_{\text{Si}}\text{N}_C\text{C}_{68}\text{H}_{90}$ (рис. 7а) включает V_C рядом с $\text{B}_{\text{Si}}\text{N}_C$, в его энергетической щели наблюдается уровень $E_v + 3.39$ эВ, в который вносят вклад p -Si, s -Si, p -C. У дна зоны проводимости отмечена дополнительная локальная плотность состояний, связанная с искажениями структуры вблизи дефектов ($d_{\text{Si-C}} = 0.1844$ нм). Электронные состояния примесных орбиталей p -B, p -N, s -B, s -N распределены внутри валентной зоны и зоны проводимости.

Появление длинноволновых полос в спектре адсорбции кластера, легированного Be и O, связано с процессом поглощения энергии на локальных уровнях. Анализ спектров люминесценции в $\text{SiC}\langle\text{B}\rangle$, проведенный в работе [16], позволил установить, что высокотемпературная люминесценция (ВТЛ) обусловлена излучательными переходами в донорно-акцепторных парах и из зоны проводимости на акцептор с энергией ионизации ≈ 0.7 эВ. Оказалось, что мелкий акцепторный центр создает атом бора, замещающий кремний в регулярном узле решетки [17], а за глубокий центр ответственен примесно-дефектный комплекс, состоящий из атома бора и углеродной вакансии ($\text{B}_{\text{Si}} - V_C$), ориентированный вдоль оси C кристалла [18]. Изолированные вакансии в $\text{SiC}\langle\text{B}\rangle$ отжигаются при 150°C , поэтому ответственными за центры люминесценции авторы считают кластеры вакансий (микропоры) или ассоциат вакансий с примесными атомами, которые, с другой стороны, по мнению самих же авторов, не влияют на концентрацию изолированных дефектов и полупроводниковые свойства. Возникает противоречие: с одной стороны, центр ВТЛ включает вакансию углерода, но эти дефекты ожигаются при 150°C , с другой – микропоры (ассоциации вакансий) только увеличивают площадь поверхности и не создают дополнительных уровней в 33 SiC.

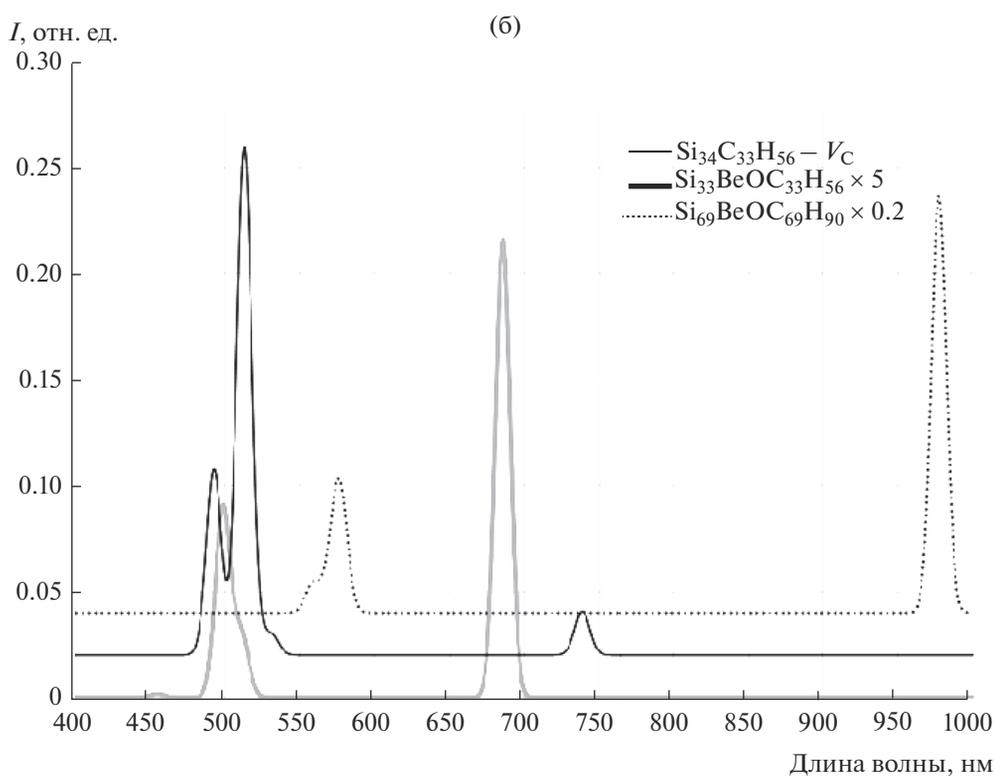
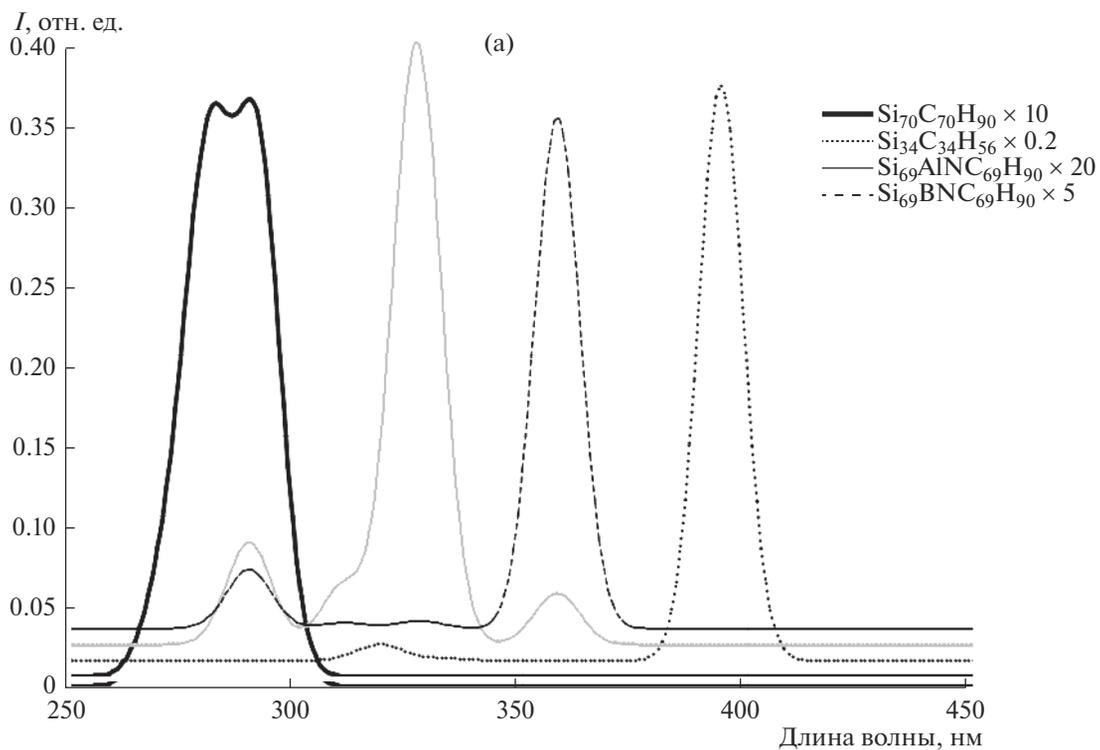


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции кластеров $\text{Si}_{70}\text{C}_{70}\text{H}_{90}$, $\text{Si}_{34}\text{C}_{34}\text{H}_{56}$, $\text{Si}_{69}\text{AlSiNC}_{69}\text{H}_{90}$ и $\text{Si}_{69}\text{BSiNC}_{69}\text{H}_{90}$ (а); $\text{Si}_{34}\text{C}_{33}\text{H}_{56} - \text{VC}$, $\text{Si}_{33}\text{BeOC}_{33}\text{H}_{56}$, $\text{Si}_{69}\text{BeOC}_{69}\text{H}_{90}$ (б).

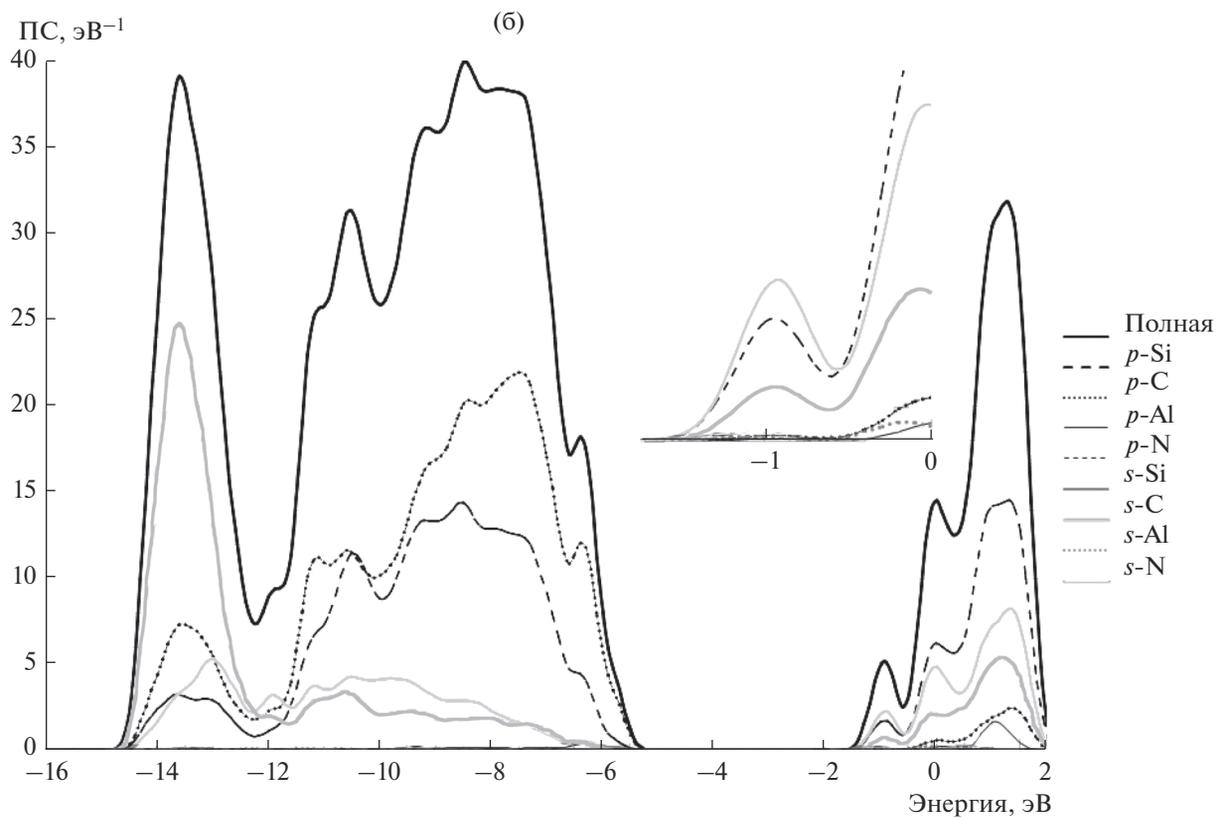
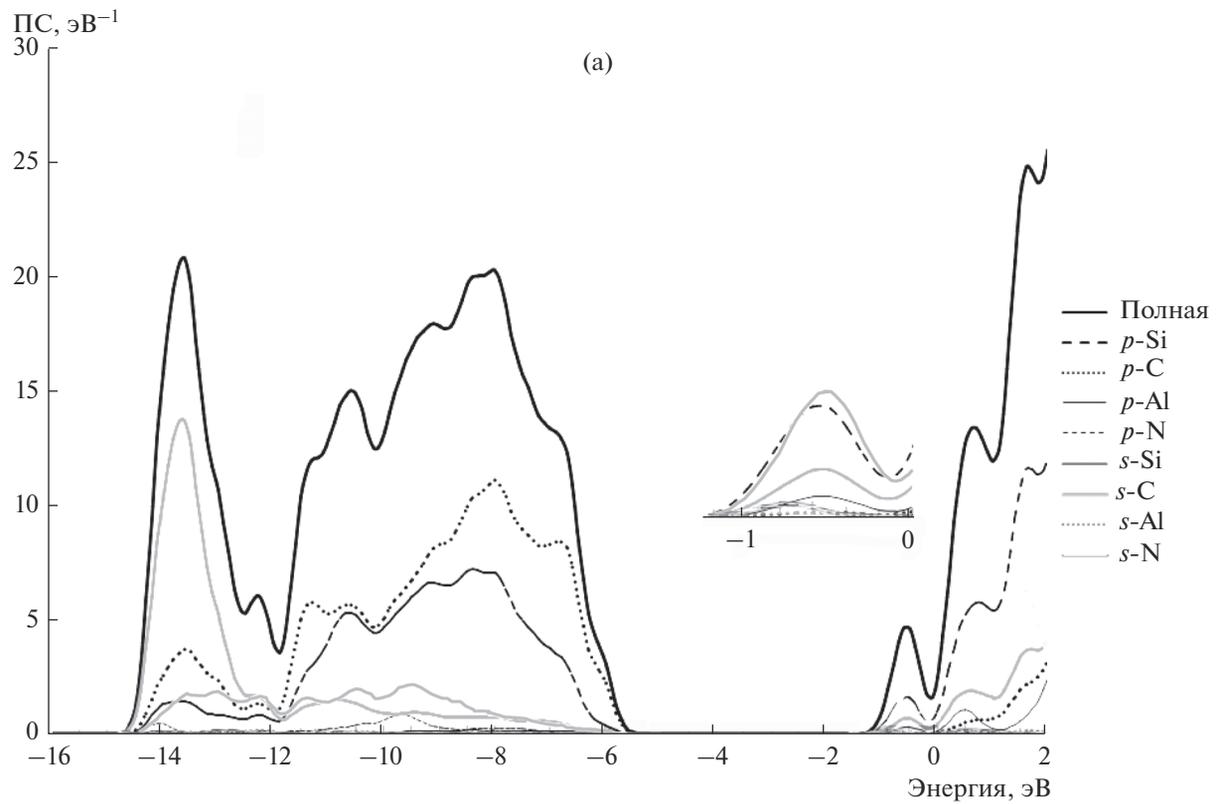


Рис. 3. Полная и парциальные ПС кластеров $\text{Si}_{33}\text{AlNC}_{33}\text{H}_{56}$ (а) и $\text{Si}_{69}\text{AlSiNC}_{69}\text{H}_{90}$ (б).

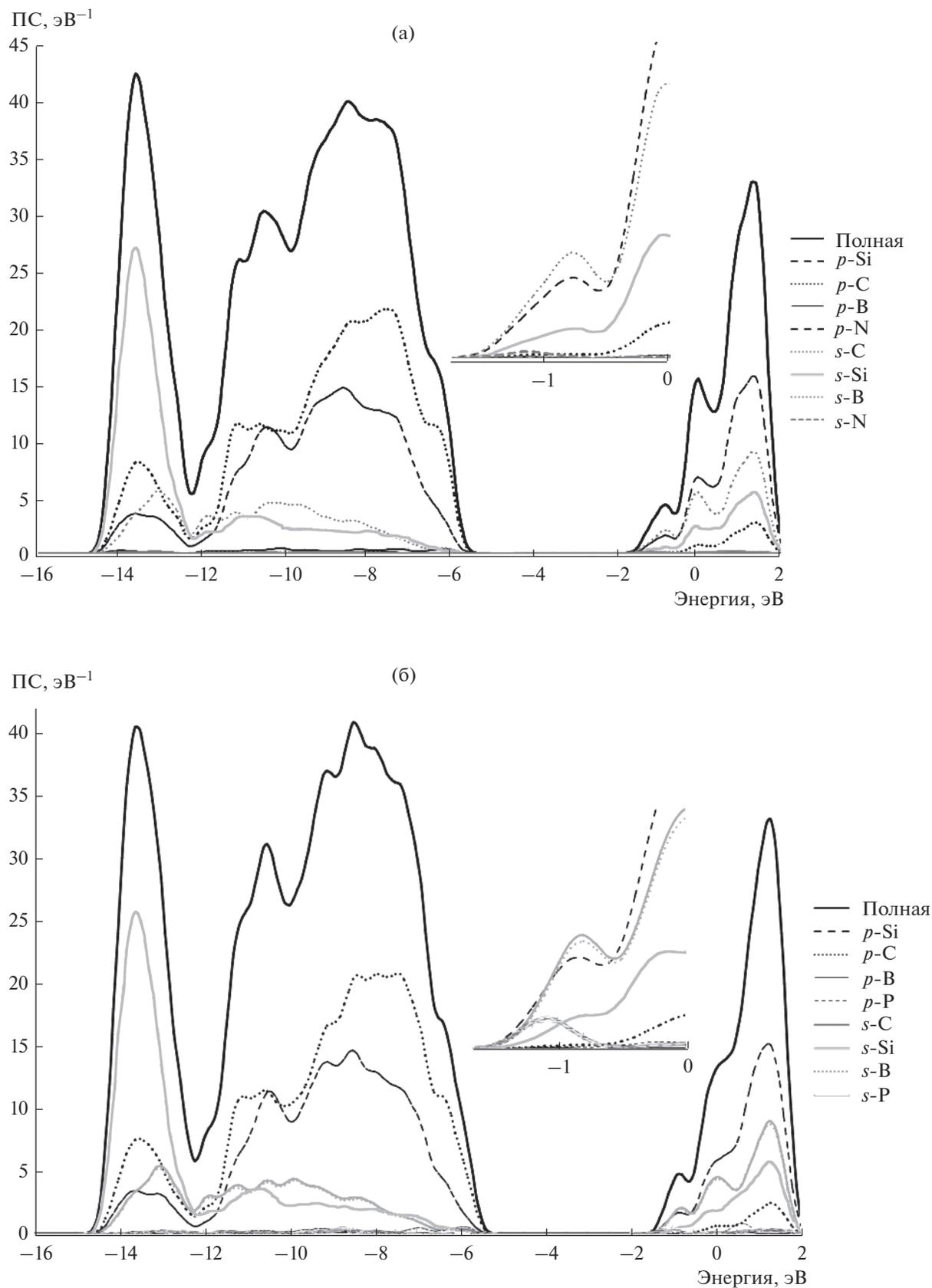


Рис. 4. Полная и парциальные ПС кластеров $\text{Si}_{60}\text{B}_5\text{SiN}_c\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (а) и $\text{Si}_{69}\text{B}_5\text{SiP}_c\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (б).

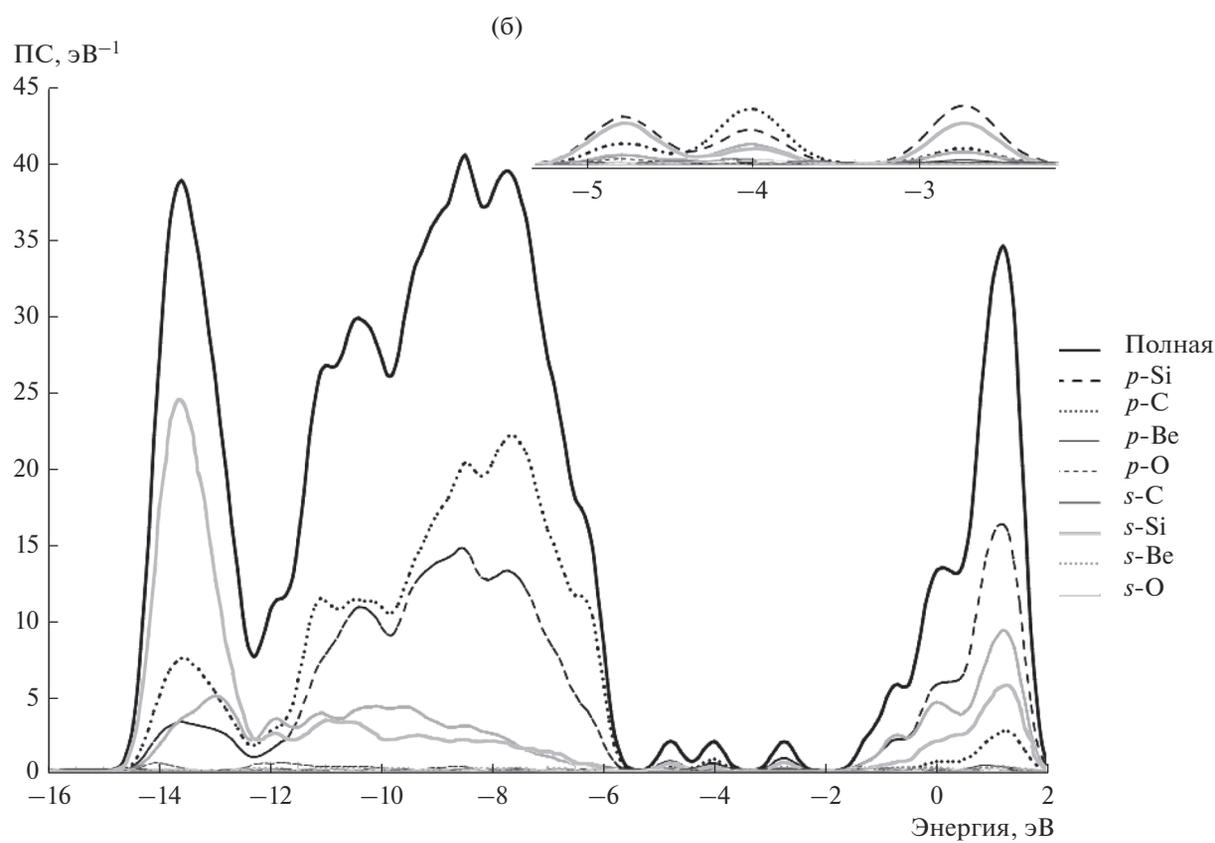
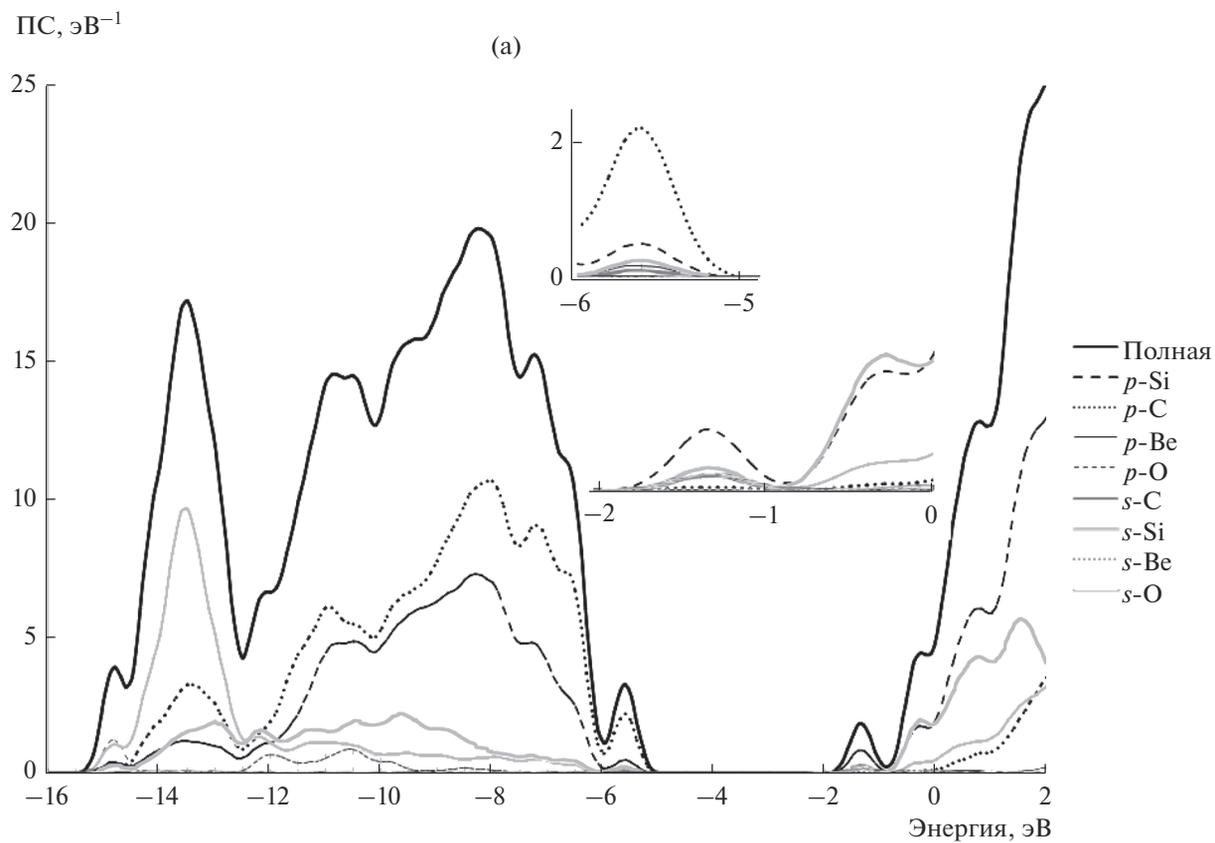


Рис. 5. Полная и парциальные ПД кластеров $\text{Si}_{33}\text{BeSi}_1\text{O}_8\text{C}_{33}\text{H}_{56}$ (а) и $\text{Si}_{69}\text{BeSi}_1\text{O}_8\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (б).

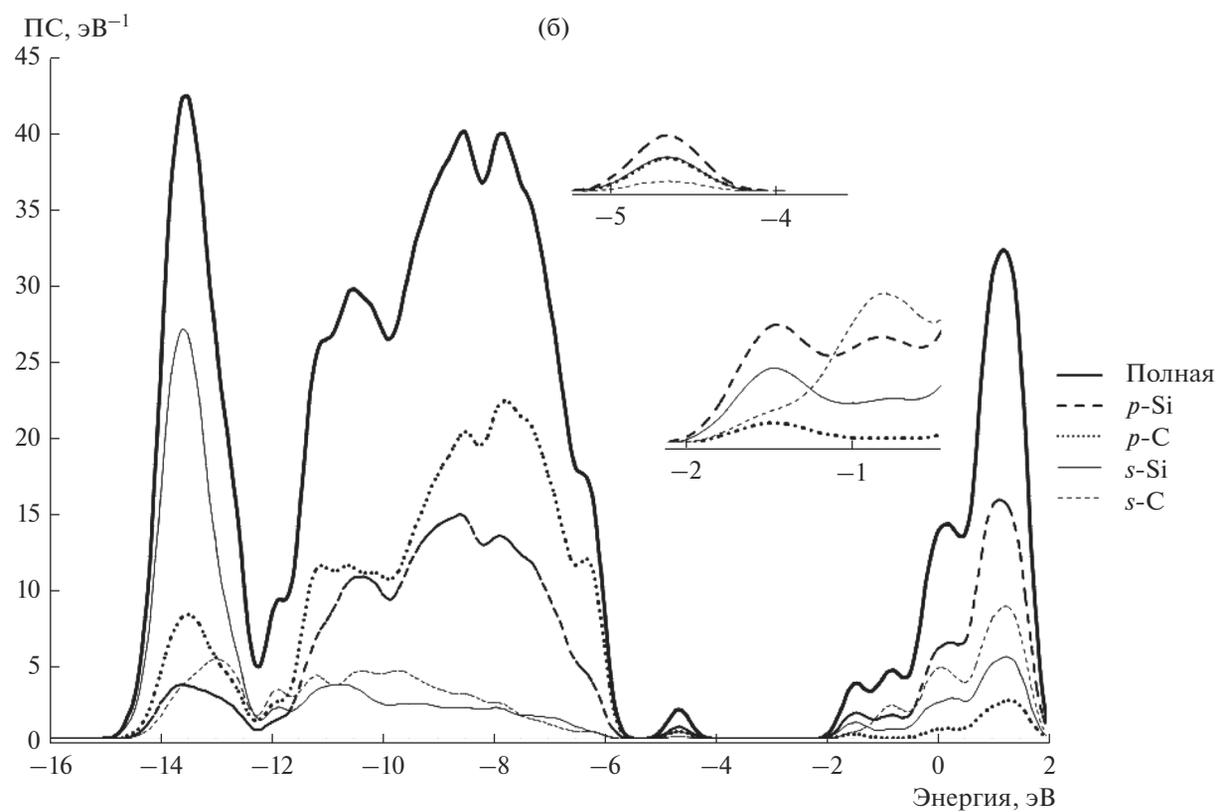
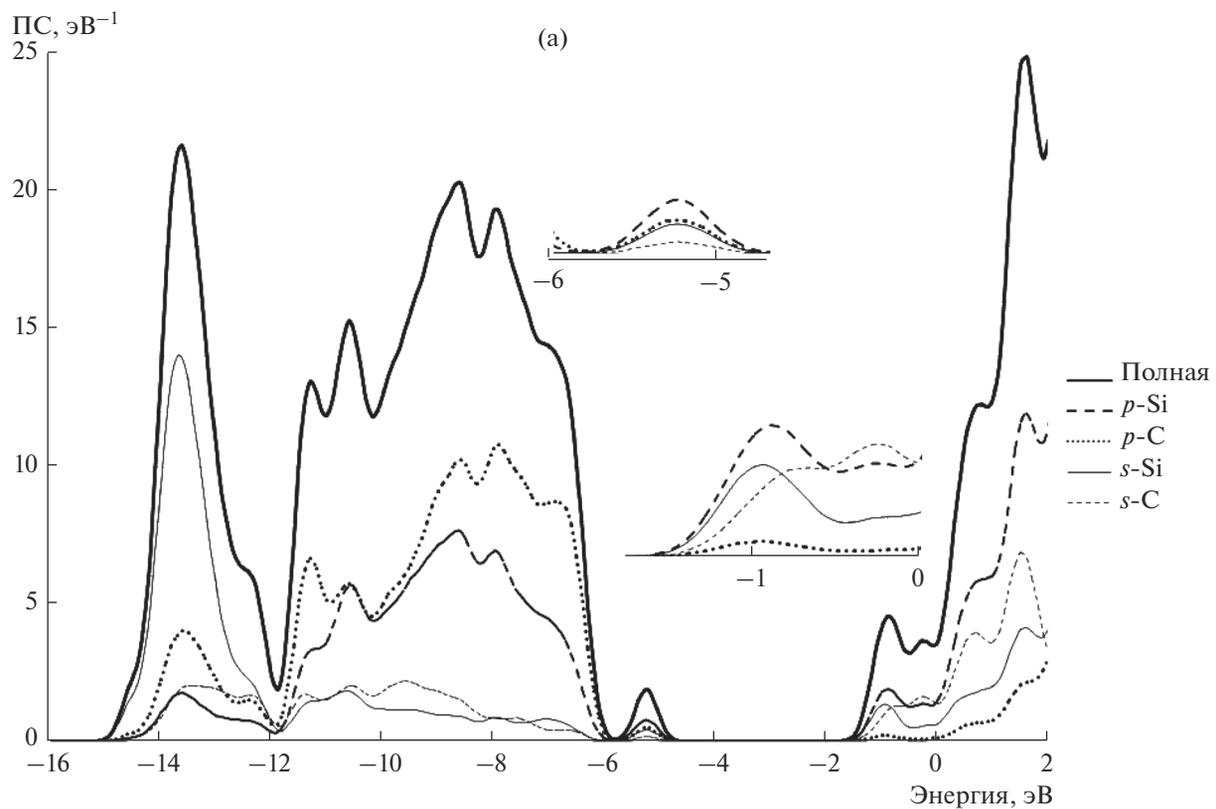


Рис. 6. Полная и парциальные ПС кластеров $\text{Si}_{34}\text{C}_{33}\text{H}_{56} - \text{V}_\text{C}$ (а) и $\text{Si}_{70}\text{C}_{69}\text{H}_{90} - \text{V}_\text{C}$ (б).

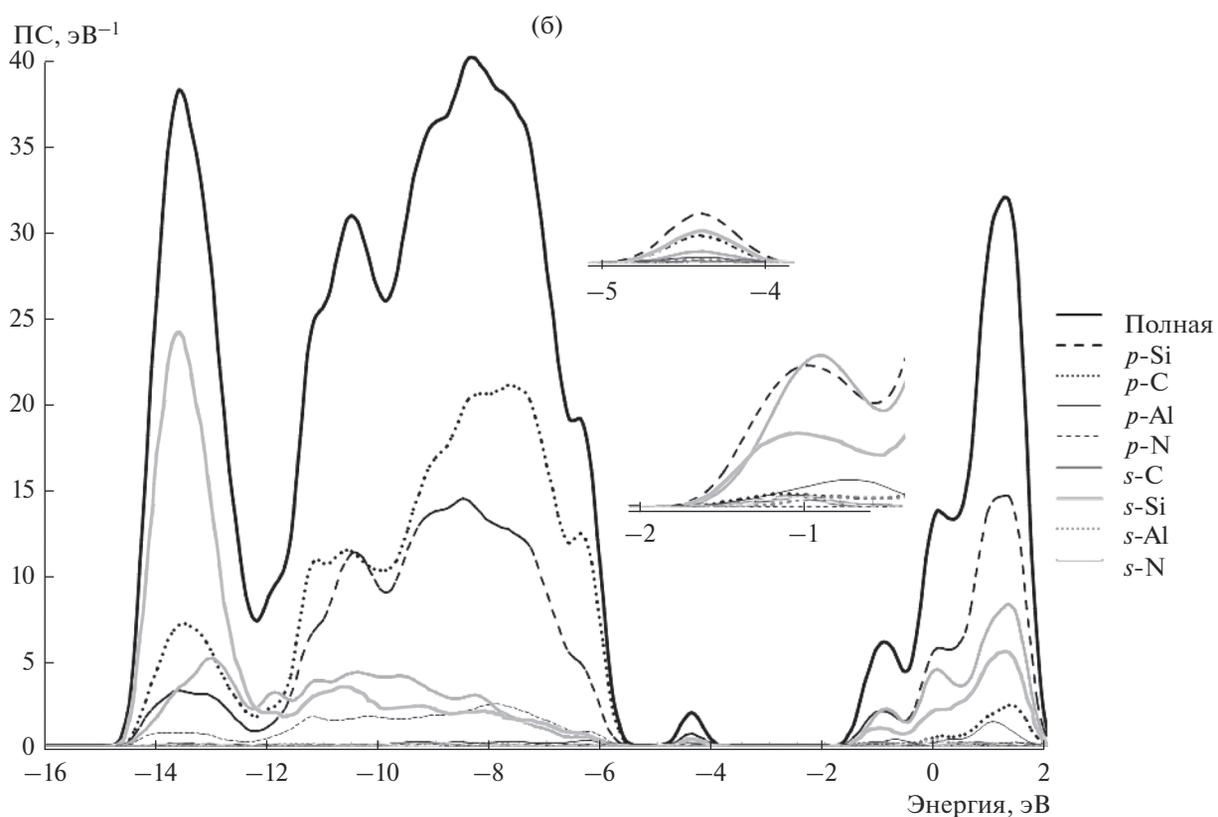
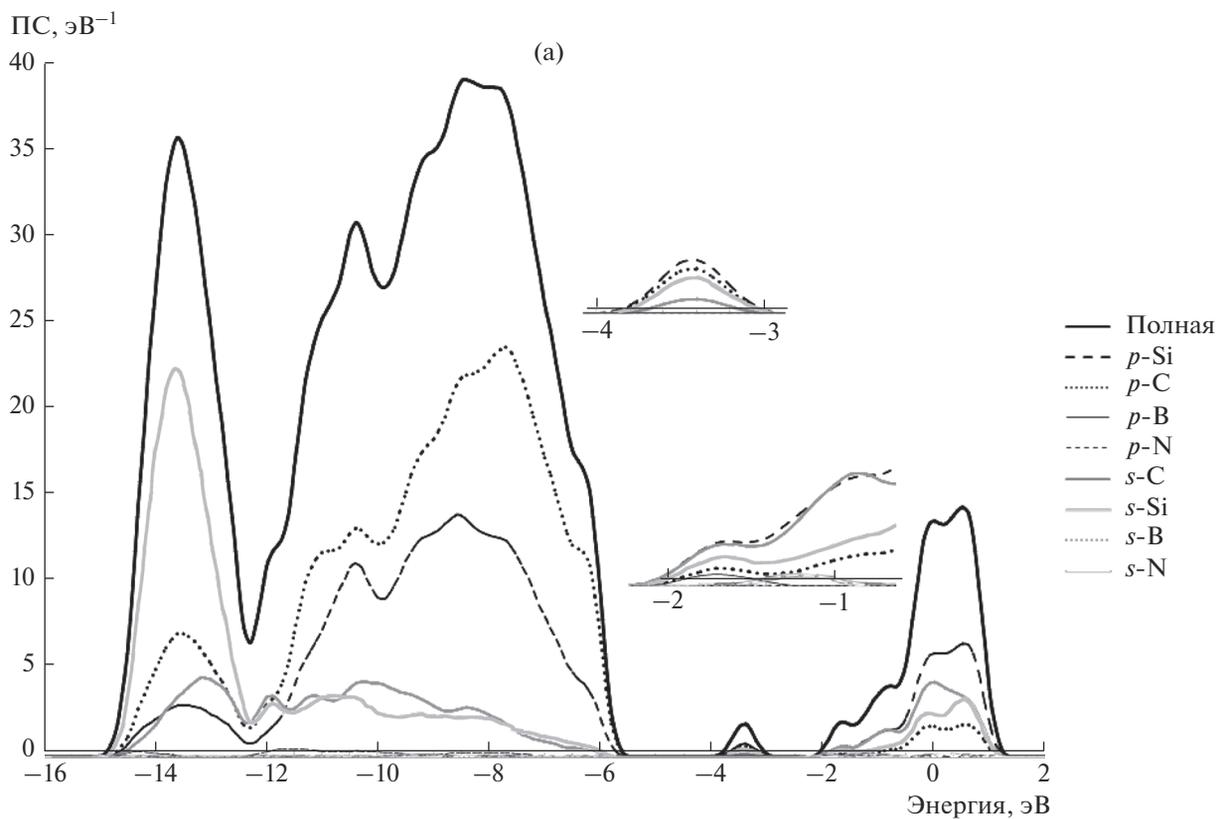


Рис. 7. Полная и парциальные ПС кластеров $\text{Si}_{69}\text{BNC}_{68}\text{H}_{90} - \text{V}_\text{C}$ (а) и $\text{Si}_{69}\text{AlNC}_{68}\text{H}_{90} - \text{V}_\text{C}$ (б).

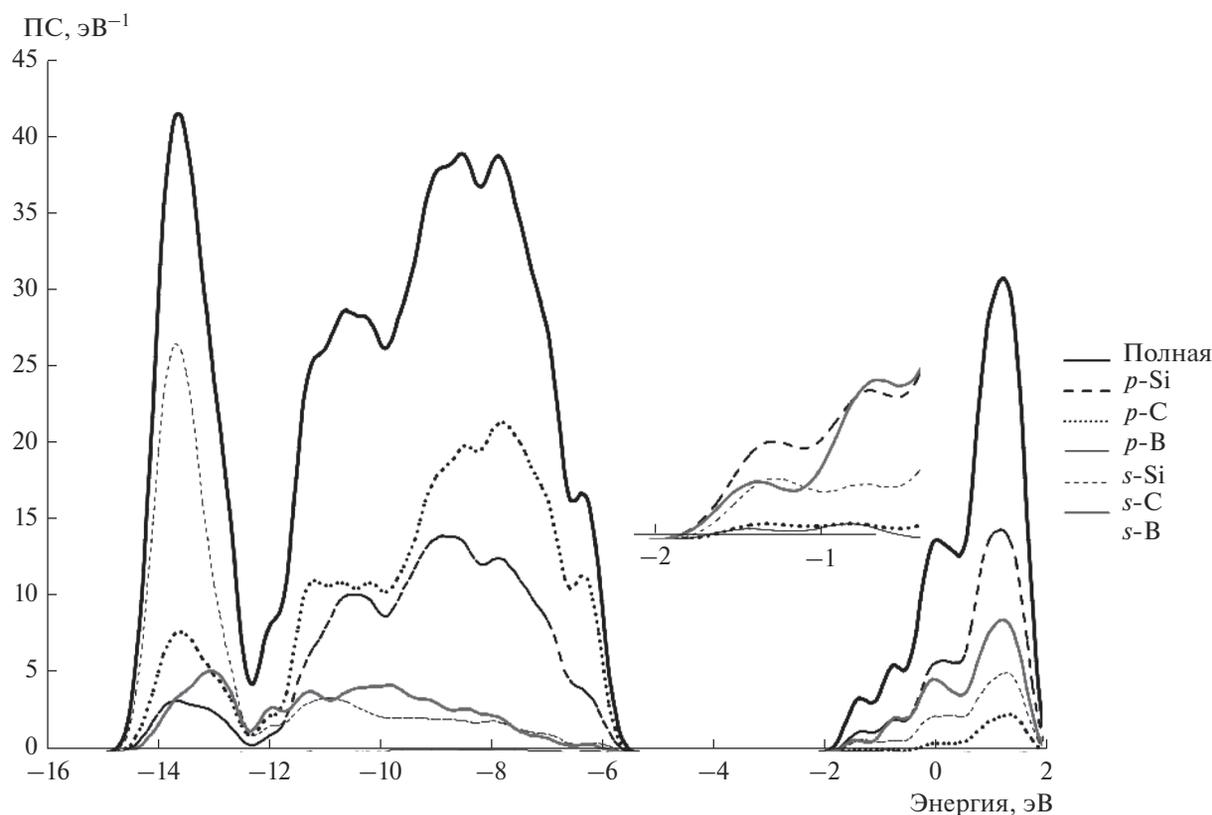


Рис. 8. Полная и парциальные ПС кластера $\text{Si}_{68}\text{B}_2\text{C}_{69}\text{H}_{90} - V_{\text{C}}$.

Автор [4] предположил участие собственных дефектов в образовании узких полос у потолка валентной зоны (в 33). Исходя из полученных результатов (рис. 2) V_{C} могут играть самостоятельную роль в процессах поглощения и излучения света, так как создают дополнительные уровни в энергетической щели. К такому же эффекту приводит ряд примесей, которые вносят значительный вклад в нарушение электронной структуры (например, Ве и О, рис. 5б), при этом поглощение света существенно повышается.

Высокотемпературная обработка наряду с уменьшением эффективности ВТЛ приводит к резкому снижению количества D -центров (260 К), так что их концентрация после отжига становится меньше концентрации центров “мелкого” бора – В-центров [5]. Жесткая взаимосвязь между эффективностью ВТЛ и концентрацией D -центров, являющихся комплексами $\text{B}_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$, позволяет предположить, что именно они являются активаторами высокотемпературной борной люминесценции в SiC. При этом диффузия бора приводит к возникновению эффективной ВТЛ лишь в образцах с концентрацией азота $N_{\text{d}} > 1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Образцы с меньшим содержанием азота не люминесцируют при комнатной температуре [5]. Дефекты, полученные без компенсации бора азотом

(кластеры $\text{Si}_{68}\text{B}_2\text{C}_{69}\text{H}_{92}$ и $\text{Si}_{68}\text{B}_2\text{C}_{69}\text{H}_{90}$), создают донорные центры, но эффективность поглощения невысокая (табл. 2). Компенсация азотом в кластере $\text{Si}_{69}\text{B}_{\text{Si}}\text{N}_{\text{C}}\text{C}_{68}\text{H}_{90}$ приводит к возникновению более глубоких центров $E_{\text{v}} + 2.39 \text{ эВ}$, но сила осциллятора всех переходов еще ниже. Низкоэнергетические полосы могут быть связаны с глубокими центрами, например, вакансиями углерода (рис. 6б). Эффективные переходы в длинноволновой области сильно подавляют коротковолновые переходы, поэтому кластеры, включающие вакансии углерода, могут быть неэффективны для люминесценции в области коротких волн. Для получения люминесценции в длинноволновой области представляет интерес кластер $\text{Si}_{68}\text{B}_2\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (табл. 2).

Кристаллы, выращенные в условиях сильного обогащения паровой фазы кремнием, изначально имеют повышенное содержание углеродных вакансий [18]. Данное обстоятельство в сочетании с более низкой температурой роста увеличивает вероятность образования D -центров во время синтеза SiC. Выводы сделаны на основе связи концентрации D -центров с интенсивностью ВТЛ. Природа такого центра не очень понятна, например, бор на месте кремния с обязательной избыточной концентрацией азота взаимно компенсируют

заряды, но не вполне ясно, какую роль играют и какое положение занимают вакансии углерода.

В случае компенсации заряда бора азотом образуется кластер $\text{Si}_{69}\text{B}_{\text{Si}}\text{N}_{\text{C}}\text{C}_{68}\text{H}_{90}$, который включает $\text{B}_{\text{Si}} + \text{N}_{\text{C}} + \text{V}_{\text{C}}$; две разорванные связи на вакансии соединили Si–Si, а одну соединили длинной связью $\text{B}_{\text{Si}}\text{--Si}$. Это вариант структуры дефекта *D*. После оптимизации структуры атом бора сместился в сторону вакансии (связь удлинилась), атом кремния на другом конце связи занимает при этом примерно регулярное положение. В пределах энергетической щели наблюдаются четыре энергетических уровня.

Кластеры, легированные только бором, компенсируются вакансиями углерода. При этом возникает дефект $2\text{B}_{\text{Si}} + \text{V}_{\text{C}}$, который может образовать замкнутую электронную оболочку путем соединения оборванных связей между собой в кластере $\text{Si}_{68}\text{B}_2\text{C}_{69}\text{H}_{90}$ (рис. 8). У кластера наблюдаются локальные уровни, образованные орбиталями кремния и углерода (табл. 1).

Предложенная авторами [19] структура дефекта, включающего вакансию кремния, требует дополнительного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет электронной структуры нанокластеров карбида кремния, включающих собственные и примесные дефекты, позволяет сделать заключение, что вакансии углерода принимают участие в образовании центра ВТЛ, но при этом именно они приводят к образованию локальных уровней в энергетической щели, а примесные атомы бора и азота стабилизируют собственные дефекты.

Результаты могут быть использованы для качественной интерпретации процессов влияния примесей на спектр адсорбции и ПС в окрестности 33.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев А.А., Челноков В.Е. Широкозонные полупроводники для силовой электроники // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 9. С. 1096–1099.
2. Соболев Н.А. Инженерия дефектов в имплантационной технологии кремниевых светоизлучающих структур с дислокационной люминесценцией. Обзор // ФТП. 2010. Т. 44. № 1. С. 3–25.
3. Hamasaki F., Tsuruta K. Structures and Local Electronic States of Dislocation Loop in 4H-SiC via a Linear-Scaling Tight-Binding Study // Mater. Trans. JIM. 2011. V. 52. № 4. P. 672–676. doi 10.2320/matertrans.MBW201024
4. Лебедев А.А. Центры с глубокими уровнями в карбиде кремния // ФТП. 1999. Т. 33. № 2. С. 129–156.
5. Балландович В.С., Мохов Е.Н. Отжиг глубоких центров бора в карбиде кремния // ФТП. 2002. Т. 36. № 2. С. 167–173.
6. Горбань И.С., Крохмаль А.П. Примесное оптическое поглощение и структура зоны проводимости в 6H-SiC // ФТП. 2001. Т. 35. № 11. С. 1299–1305.
7. Alfieri G., Kimoto T. Engineering the Band Gap of SiC Nanotubes with a Transverse Electric Field // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 043108. doi/abs/10.1063/1.3469944
8. Wu X.L., Fan J.Y., Qiu T., Yang X., Siu G.G., Chu P.K. Experimental Evidence for the Quantum Confinement Effect in 3C-SiC Nanocrystallites // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. 026102. doi.org/10.1103
9. Knaup J.M., Deák P., Frauenheim T. Theoretical Study of the Mechanism of Dry Oxidation of 4H-SiC // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 235321. doi.org/10.1103
10. Patrick A.D., Dong X., Allison T.C., Blaisten-Barojas E. Silicon Carbide Nanostructures: A Tight Binding Approach // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 244704. doi.org.10.1063/1.3157282
11. Chen C.W., Lee M.-H., Chen L.C., Chend K.H. Structural and Electronic Properties of Wide Band Gap Silicon Carbon Nitride Materials – a First-Principles Study // Diamond Relat. Mater. 2004. V. 13. P. 1158–1165. doi.org/ doi 10.1016/j.diamond.2003.11.084
12. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. V. 136. № 3. P. B864–B871. doi.org/10.1103
13. Arabshahi H., Rezaee Rokn Abadi M., Ghorbani E. First Principles Studies of Band Structure Calculations of 6H-SiC and 4C-SiC Using Pseudopotential Approaches // Int. J. Phys. Sci. 2011. V. 6(4). P. 897–900.
14. Zhang Y., Nishitani-Gamo M., Xiao C., Ando T. Synthesis of 3C-SiC Nanowhiskers and Emission of Visible Photoluminescence // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 9. P. 6066–6070. doi.org/10.1063/1.1468278
15. Соколенко Е.В. Моделирование ИК-спектров поглощения примесных дефектов нанокристаллов алмаза // Неорган. матер. 2014. Т. 50. № 3. С. 268–274. doi 10.7868/S0002337X14030129
16. Evarestov R.A. Quantum Chemistry of Solids Lead Treatment of Crystals and Nanostructures. Second Ed. Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. 734 p.
17. Kuwabara H., Yamada S. Free-to-Bound Transition in β -SiC Doped with Boron // Phys. Status Solidi A. 1975. V. 30. P. 739–746. doi.org/10.1002/pssa.2210300234
18. Гурка А.И., Мохов Е.Н. Вакансионные дефекты в карбиде кремния // ФТТ. 1995. Т. 37. № 11. С. 3374–3381.
19. Кукушкин С.А., Нусупов К.Х., Осипов А.В., Бейсенханов Н.Б., Бакранова Д.И. Рентгеновская рефлектометрия и моделирование параметров эпитаксиальных пленок SiC на Si(111), выращенных методом замещения атомов // ФТТ. Т. 59. № 5. С. 986–998. doi 10.21883/ФТТ.2017.05.44391.379