

О.Ю. Ананьїна, О.В. Северина

## **P-V центри в приповерхневих шарах алмазу C(111)**

*Кафедра фізики напівпровідників, Запорізький національний університет, Жуковського 66,  
Запоріжжя, 69600 Україна, e-mail: [ananayina@znu.edu.ua](mailto:ananayina@znu.edu.ua)*

У роботі за допомогою квантово-хімічного моделювання досліджується залежність спінових станів, геометричних, електронних та енергетичних характеристик P-V центру від його місцезнаходження на поверхні алмазу C(111). Встановлено, що поверхня алмазу C(111) впливає на геометричні параметри, зарядові характеристики і розподіл спінової густини P-V центрів.

**Ключові слова:** поверхня алмазу C(111), P-V центр, квантово-хімічне моделювання.

*Стаття постуила до редакції 07.06.2015; прийнята до друку 15.12.2015.*

### **Вступ**

Алмаз, що містить оптично активні дефекти «вакансія-атом домішки», є перспективним матеріалом для використання в якості джерела поодиноких фотонів в пристроях квантової оптики, спінтроники і біомедицини [1]. Свої властивості такі комплекси зберігають при кімнатних температурах і при переході до нанорозмірів. До останнього часу основна увага дослідників була зосереджена на вивченні центрів «азот-вакансія» (N-V центри) в алмазі [2].

Фосфор за числом валентних атомів являється аналогом азоту (ці елементи мають по п'ять валентних електронів). Тому виникає інтерес про можливе існування P-V центрів в алмазі, які можуть мати схожі з N-V центрами фізико-хімічні властивості. Не дивлячись на велику кількість публікацій стосовно N-V центрів, інформації про утворення і властивості P-V центрів майже не існує [3-6].

Чистий алмаз є широкозонним напівпровідником з забороненою зоною 5,5 еВ. Це ускладнює процеси його легування, особливо домішками n-типу. Серед елементів для отримання n-типу провідності в алмазі фосфор вважається найбільш придатним, оскільки донорні рівні фосфору (0,6 еВ) є мілкими в порівнянні з шириною забороненої зони алмазу. Але ковалентний атомний радіус фосфору ( $r_P = 0,11$  нм) на 43 % відсотки більший ніж у вуглецю ( $r_C = 0,077$  нм), введення атомів фосфору при легуванні значно деформує кристалічну ґратку алмазу за рахунок утворення власних дефектів і

структурних зсувів. Встановлено, що найбільш сприятливим є введення фосфору для поверхні C(111), в порівнянні з поверхнею C(100) [7]. Легування фосфором все ще перебуває на рівні експериментальних досліджень і не має широкого розповсюдження для створення реальних приладів.

Ця робота має на меті дослідити електронні і енергетичні характеристики, а також геометричну структуру P-V центрів в алмазі.

### **I. Методика проведення розрахунків**

Всі представлені в роботі розрахунки здійснювались на основі напівемпіричних методів MNDO, PM3, PM6, що входять до програмного пакету MOPAC. В напівемпіричних методах рішення рівняння Шредингера засновано на заміні більшої частини інтегралів параметрами, що отримані з експериментів і використанні наближених виразів, що включають ці параметри, для оцінки інтегралів. Напівемпіричні методи відрізняються один від одного виглядом і складом гамільтоніану (оператору повної енергії системи) та параметрами, що включаються до розрахунку.

В роботі в якості модельних об'єктів використовувались кластери  $C_{83}H_{62}$  і  $C_{123}H_{79}$ , що відтворюють реконструйовану поверхню C(111)- $2 \times 1$ . Представлені кластери мають 4 і 6 атомних шарів відповідно. Початкова геометрія задавалась виходячи з геометричних даних розміщення атомів в кристалах алмазу. Обірвані зв'язки атомів вуглецю, що направлені в об'єм, насичувалися атомами водню

(модель одновалентних псевдоатомів). В подальшому оптимізація геометрії кластерів здійснювалася шляхом пошуку мінімуму повної енергії системи. Для отриманих структур розраховувались геометричні параметри кластера, енергія кластера, порядки зв'язків атомів, заселеності атомних орбіталей, молекулярні, локалізовані орбіталі.

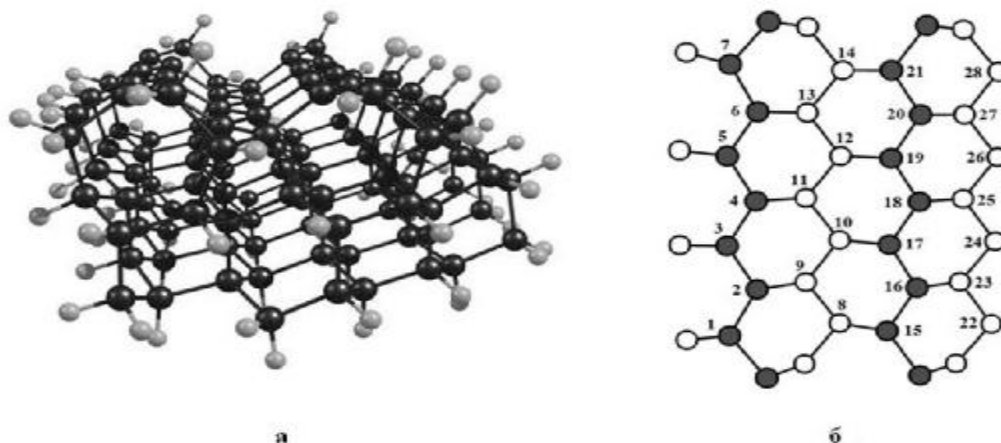
## II. Результати та їх обговорення

Дослідження в роботі проводились на кластерах алмазу  $C_{83}H_{62}$  і  $C_{123}H_{79}$ , що моделюють чисту поверхню алмазу C(111)- $2 \times 1$ , реконструйовану в відповідності з моделлю  $\pi$ -зв'язаних ланцюжків ( $\pi$ -bonded chain model), запропонованої вперше Пенді (Pandey) для поверхні кремнію. В результаті перебудови поверхні утворюються зигзагоподібні ланцюжки в першому і другому атомному шарі. Довжина зв'язку між атомами в ланцюжках першого шару однакова для усіх атомів і дорівнює 1,47 Å, в ланцюжках другого шару – 1,56 Å. На поверхні алмазу (111) не відбувається значного перерозподілу

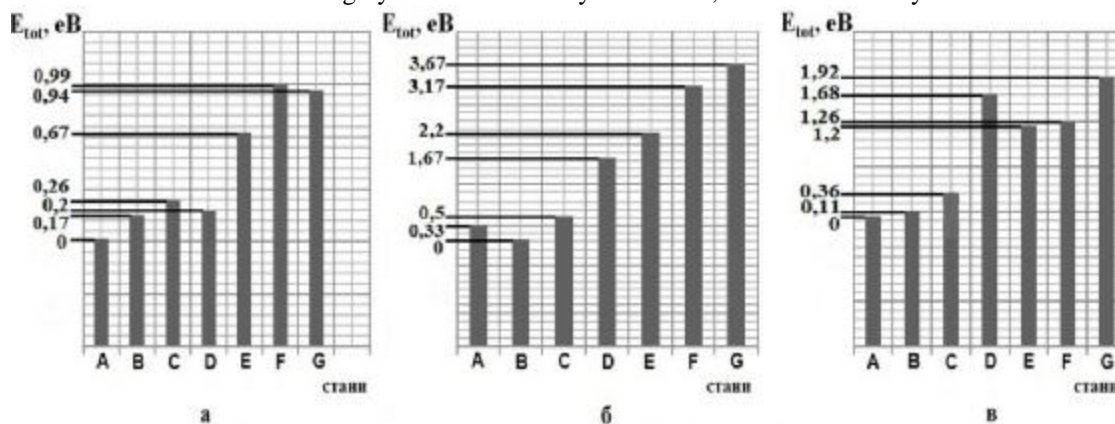
заряду. Порядок зв'язку між атомами вуглецю в поверхневих ланцюжках  $\sim 1,08 \div 1,11$ , в рядах другого шару  $\sim 0,95 \div 0,97$ , валентність  $3,95 \div 3,97$ .

P-V центр являється точковим дефектом, що складається з вакансії вуглецю (V), в найближчій координаційній сфері якої, один з чотирьох атомів вуглецю замінений атомом фосфору (P). То ж моделювання P-V центрів здійснювалось наступним чином: видалявся атом вуглецю (таким чином утворювалась вакансія) і в один з сусідніх вузлів решітки замість атому вуглецю поміщався атомом фосфору. Таким чином, для випадку розташування вакансії в першому шарі було отримано 3 стани P-V центру (рис. 1-б): А – P20 V19, В – P18 V19, С – P12 V19. Для випадку розташування вакансії в другому шарі було отримано 4 стани P-V центру (рис. 1, б): D – P19 V 12, E – P11 V12, F – P13 V12, G – P 3 шар V12.

За результатами розрахунків P-V центрів на поверхні C(111) на основі напівемпіричних методів MNDO, PM3, PM6 було встановлено, що енергетично вигідним, за оцінкою повної енергії системи, являється розташування P-V центрів в першому



**Fig. 1.** The simulate of investigated surface C (111) -  $2 \times 1$  of diamond cluster S123N79: a- general view; b - top view. Dark gray shows the first layer of atoms, white – second layer.



**Fig. 2.** The Depending of full energy cluster location of P-V center in the surface layers of diamond on the results of calculations of the following methods: a - MNDO, b - PM3, in - PM6. By starting point adopted by the magnitude of the total energy cluster, which corresponds to the minimum of energy. Where: A - P20 V19, B - R18 V19, C - R12 V19, D - 12 R19 V, E - P11 V12, F - P13 V12, G - P 3 layer V12.

поверхневому шарі (рис. 2), тобто стани в яких вакансія і атом фосфору знаходяться в поверхневих ланцюжках.

З отриманих методами MNDO, PM3, PM6 результатів, можна зробити висновок, про тенденцію щодо збільшення кількості зв'язків, що утворює фосфор в складі P-V центру, при його більш глибокому розташуванні від поверхні – від двох у першому атомному шарі, до 5 зв'язків C-P в 3 шарі. За літературними даними фосфор в складі P-V центру в об'ємі алмазу утворює 6 зв'язків, довжина яких має значення 1,96 Å ([5]-ab initio) – 2,02 Å ([6]-DFT). Оскільки ми розглядали лише випадок розташування P-V центрів в межах перших трьох приповерхневих шарів, то отримали лише непряме підтвердження цих даних. Також отримані результати вказують на те, що метод MNDO має меншу точність і видає занижені значення довжин зв'язків C-P. Методи PM3 і PM6 дають схожі дані оптимізації.

Квантово-хімічне моделювання P-V центрів показало, що на впровадженому атомі фосфору, а також на атомах вуглецю, з яким фосфор утворює зв'язки з'являється незкомпенсована спінова густина. Причому у випадку, що відповідає стану D (P19 – I шар, V12 – II шар) значення модуля спінової густини буде найбільшим: на атомі фосфору він дорівнює

0,66±0,75 е, на атомах вуглецю, що оточують впроваджений атом фосфору – 1,48±1,93 е (рис. 3).

Як видно з даних, отриманих методами MNDO, PM3, PM6, спінова густина на атомах оточення значно більша, ніж на атомі фосфору. Також слід зазначити, що найбільше значення спінової густини на атомі фосфору спостерігається при його знаходженні в першому атомному шарі (стани А, В, D). При подальшому більш «глибокому» розташуванні атому фосфору значення спінової густини поступово зменшується. Вже починаючи з третього атомного шару значення спінової густини на атомі фосфору близько до нуля (стан G).

Виникнення P-V центру супроводжується значним перерозподілом зарядів на атомах, що оточують вакансію. При чому на атомі фосфору зосереджено позитивний заряд, а на атомах вуглецю – від'ємний.

Довжина зв'язків C-P на поверхні алмазу C(111)-2×1 в складі P-V центру значно збільшується в порівнянні з випадком введення атому фосфору без вакансії в сусідньому вузлі.

При моделюванні P-V центрів на поверхні алмазу C(111) були отримані геометричні конфігурації, в яких атом фосфору утворює з атомами вуглецю, що містяться навколо нього, 2 зв'язки (стан D), 3 зв'язки

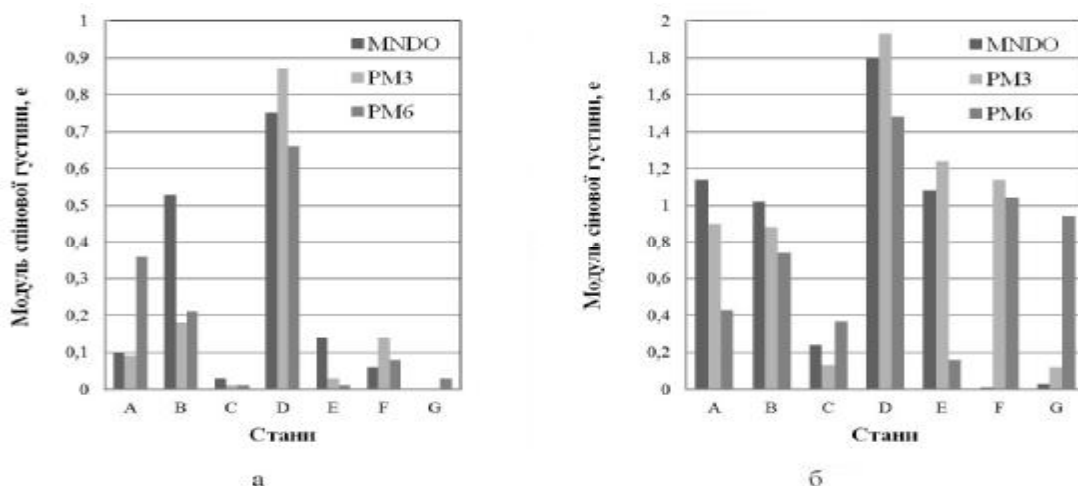


Fig. 3. Depending on the module spin density depending on the location P-V Centre (A-G - the system, obtained by simulation), a - on an atom of phosphorus, b - by atoms of carbon, surrounding the phosphorus atom

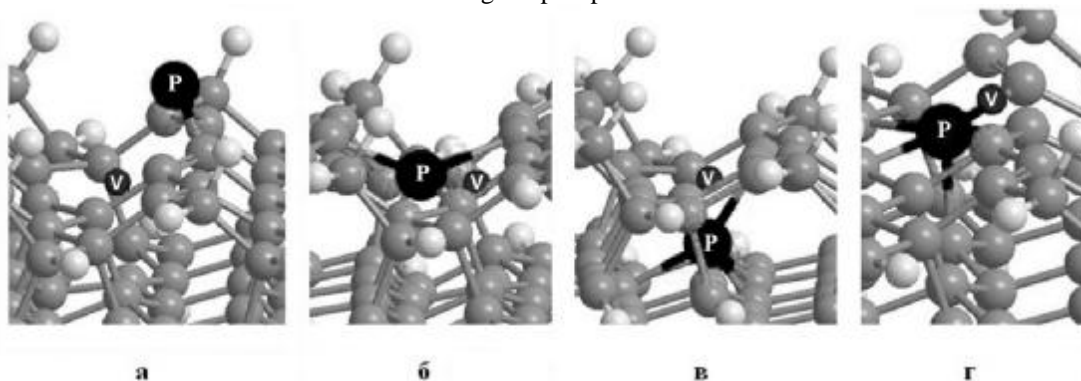


Fig. 4. The resulting simulation of P-V centers on the surface of the diamond C(111) geometric configuration: a - with the formation of two ties, б - with the formation of three bonds in, в- to form four bonds, г - 5 to form relationships.

(стани А, В, Е, G), 4 зв'язки (стан F) або 5 зв'язків (стан С) (рис. 4).

Розглянемо конфігурацію P-V центру з утворенням двох зв'язків С-Р (це стан D). Утворені атомом фосфору зв'язки є подвійними, про що свідчить порядок зв'язку рівний  $1,2 \div 1,25$ . Гібридизація фосфору при цьому відбувається по типу  $sp^3$ . Зв'язки С-Р утворюються за рахунок  $\sigma$ -зв'язку і  $\pi$ -зв'язку. Виникнення  $\sigma$ -зв'язку обумовлене перекриттям гібридизованих орбіталей фосфору з великою р-складовою (s-складова  $8 \div 10\%$ ) і практично повністю гібридизованих  $sp$ -орбіталей вуглецю з s-складовою рівною  $45 \div 50\%$ . Виникнення  $\pi$ -зв'язку відбувається за рахунок перекриття практично негібридизованих р-орбіталей фосфору (s-складова  $0,1 \div 0,6\%$ ) і вуглецю (s-складова  $0,1 \div 0,90\%$ ). Валентність фосфору дорівнює  $2,94 \div 3,03$ . Один електрон є локалізованим на фосфорі, оскільки одна з орбіталей фосфору має неподілену пару електронів.

Розглянемо конфігурацію P-V центру з утворенням трьох зв'язків С-Р (це стани А, В, Е, G). Валентність фосфору в цьому випадку дорівнює  $3,02 \div 3,43$ . Гібридизація фосфору близька до типу  $sp^3$ . Атом фосфору утворює три ковалентні  $\sigma$ -зв'язки з атомами вуглецю (порядок зв'язку  $0,71 \div 0,95$ ). Виникнення  $\sigma$ -зв'язку обумовлене перекриттям гібридизованих орбіталей фосфору з великою р-складовою (s-складова  $7,5 \div 10\%$ ) і гібридизованих орбіталей вуглецю з великою s-складовою, що дорівнює  $40 \div 50\%$ . Ще два електрони фосфору локалізовані на орбіталі, що не утворює зв'язків.

Розглянемо конфігурацію P-V центру з утворенням чотирьох зв'язків С-Р (це стани F). Валентність фосфору дорівнює  $3,29 \div 4,10$ . Гібридизація фосфору близька до типу  $sp^3$ . При цьому атом фосфору утворює чотири ковалентні  $\sigma$ -зв'язки з атомами вуглецю. Один з утворених зв'язків є слабким (порядок зв'язку  $0,47 \div 0,62$ ), а три зв'язки є досить міцними (порядок зв'язків  $0,73 \div 0,86$ ). Виникнення  $\sigma$ -зв'язку обумовлене перекриттям гібридизованих орбіталей фосфору (3 орбіталі мають s-складову в межах  $50 \div 55\%$  і одна в межах  $20 \div 25\%$ ) з гібридизованими орбіталями вуглецю з великою s-складовою, що дорівнює  $40 \div 50\%$ . Один електрон є локалізованим на фосфорі, оскільки одна з орбіталей фосфору має неподілену пару електронів.

Розглянемо конфігурацію P-V центру з утворенням п'яти зв'язків С-Р (це стан G). В цьому випадку валентність фосфору дорівнює  $3,58 \div 4,10$ . При цьому атом фосфору утворює п'ять зв'язків з

атомами вуглецю. Чотири утворені зв'язки досить слабкі (порядок зв'язку  $0,62 \div 0,76$ ) і один міцний (порядок зв'язку  $0,84 \div 0,94$ ). Чотири зв'язки утворюються перекриттям гібридизованих орбіталей фосфору, що мають s-складову в межах  $18 \div 25\%$  з гібридизованими орбіталями вуглецю з s-складовою  $21 \div 27\%$ . Один зв'язок утворюється перекриттям гібридизованої орбіталі фосфору, що має s-складову в межах  $50 \div 57\%$  з гібридизованою орбіталлю вуглецю з великою s-складовою  $40 \div 45\%$ . Таким чином, гібридизація атому фосфору близька до типу  $sp^3d$ .

## Висновки

В даній роботі з використанням методів напівемпіричних наближень MNDO, PM3 та PM6 проведено квантово-хімічне моделювання P-V центрів в приповерхневих шарах алмазу C(111). За результатами досліджень можна зробити висновок, про ймовірну локалізацію P-V центрів в межах перших двох шарів поверхні.

З отриманих даних видно, що при наявності P-V центру на поверхні алмазу, структурні перебудови є локальними і головним чином стосуються найближчих до атому Р атомів С, що змінюють своє положення. Також виявлено тенденцію щодо збільшення кількості зв'язків С-Р при більш «глибокому» розташуванні P-V центру від поверхні: – від двох у першому атомному шарі, до 6 зв'язків в об'ємі. При цьому атом фосфору зміщується в сторону вакансії.

Виникнення P-V центру супроводжується значним перерозподілом зарядів на атомах, що оточують вакансію: на атомі фосфору зосереджено позитивний заряд, а на атомах вуглецю – від'ємний. Крім цього поява P-V центру в алмазі приводить до виникнення перерозподілу спінової густини. Встановлено, що спінова густина на атомах оточення значно більша, ніж на атомі фосфору. Значення спінової густини на атомі фосфору буде максимальним при його знаходженні в першому атомному шарі і поступово зменшується до нульового значення при «заглибленні» P-V центру в об'ємі.

Отримані результати вказують на те, що метод MNDO має меншу точність в порівнянні з методами PM3 та PM6, і може використовуватись лише для якісного опису. Методи PM3 і PM6 дають схожі дані з розрахунками DFT і ab initio.

- [1] R. J. Nemanich, *Material research society* 39, 490 (2014).
- [2] N. Mizuochi et al., *Nature photonics* 6, 299 (2012).
- [3] D.-B. Kang, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 19(6), 628 (1998).
- [4] C. X. Yan et al., *Appl. Surf. Science* 255(7), 3994 (2009).
- [5] J. P. Goss et al., *Phys. Rev. B* 72, 035214 (2005).
- [6] T. Miyazaki, S. Yamasaki, *Phys. Rev. B* 376-377, 304 (2006).
- [7] M. Katagiri et al., *Phys. Stat. sol. (a)* 11, 2451 (2004).

Olga Ananina, Elena Severina

## **P-V Centers Behavior in Diamond C(111) Subsurface Layers**

*Semiconductor Physics Department, Zaporizhzhya National University, Zhukovsky Str. 66, Zaporizhzhya, 69600 Ukraine, e-mail: [ananina@znu.edu.ua](mailto:ananina@znu.edu.ua).*

Quantum-chemical modeling is used to study the dependence of spin states, geometrical, electronic and energy characteristics of P-V center from its location on the surface of the diamond C(111). The (111) surface of diamond crystal is found to affect the geometrical parameters, charge characteristics and spin density distribution of P-V centers.