

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРУКТУРНЫЕ ИСКАЖЕНИЯ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ НЕПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

© Д.Е.Очонко, Н.Т.Баграев*, А.И.Рыскин

Всероссийский научный центр
«Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»
199034 Санкт-Петербург, Россия

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 17 января 1995 г. Принята к печати 29 марта 1995 г.)

В кластерном приближении на основе физически адекватного метода учета граничных условий исследована электронная структура мелких и глубоких примесных центров в Si, создаваемых атомами непереходных элементов. Анализ особенностей химической связи примесного центра свидетельствует о том, что исходная тетраэдрическая симметрия перестает быть заведомо оптимальной и появляется вероятность ее понижения. При этом для мелких доноров и акцепторов III и V групп наиболее характерным является понижение симметрии до тригональной C_{3v} , для глубоких доноров и акцепторов II и VI групп — до орторомбической C_{2v} . Полученные выводы согласуются с экспериментальными данными по исследованию реконструкции примесных центров в кремнии, легированном атомами халькогенов и бериллия, и в твердых растворах $Si_{1-x}Ge_x$, содержащих мелкие доноры.

Введение

Изучение примесных центров, создаваемых непереходными элементами в кристалле Si, давно привлекает внимание исследователей. С одной стороны, этот интерес вызывается широким практическим использованием легированных монокристаллов кремния, с другой — сравнительной простотой этих объектов, позволяющей детально исследовать различные аспекты их свойств. Существующие примесные центры характеризуются большим разнообразием. Атомы V группы P, As, Sb, Bi образуют одноэлектронные мелкие донорные центры, элементы III группы B, Al, Ga, In, Tl — аналогичные акцепторные центры. Атомы VI группы S, Se, Te являются двойными глубокими донорами, Be (II группа) — двойным акцептором. При теоретическом рассмотрении указанных объектов широко использовался метод эффективной массы [1], а также различные модификации кристаллических методов [2], в ряде случаев исследование проводилось в рамках кластерного приближения [3].

Использование кластерных методов для рассмотрения легированных ковалентных кристаллов существенно осложнялось отсутствием адекватного метода учета граничных условий для соответствующих кластеров. В предыдущих работах [4-6] нами был предложен достаточно общий метод учета электронов разрываемых связей, который оказался весьма надежным инструментом для исследования электронной структуры идеальных и легированных кристаллов с ковалентным характером химической связи [4-8].

В настоящей работе этот метод используется для исследования с единых позиций широкого круга примесных центров, мелких и глубоких, создаваемых непереходными элементами в Si.

Для определения структуры примесного центра в кристалле нужно минимизировать полную энергию дефектного кристалла или достаточно представительного кластера по координатам всех образующих его атомов. Очевидно, насколько сложной, если вообще реальной, оказывается такая задача. С другой стороны, понятно, что свойства примесного центра, в том числе и его геометрическое строение, определяются его электронной структурой и отличием ее от структуры регулярного кристалла. В связи с этим возникает вопрос, нельзя ли из рассмотрения электронной структуры «идеального» примесного центра, т. е. такого, в котором отсутствуют дополнительные нарушения кристаллической решетки, помимо наличия легирующего атома, определить возможные искажения геометрического строения (реконструкцию) примесного центра. Разумеется, ответ при такой постановке задачи может быть только качественным, однако полученная информация существенно уменьшила бы разнообразие подлежащих рассмотрению структур при количественном решении проблемы. Более того, качественное определение реконструкции центра во многих случаях является достаточным для интерпретации эксперимента.

В рамках данной работы были исследованы примесные центры, создаваемые атомами второго, третьего и частично четвертого периодов Периодической системы. Все легирующие ионы предполагались локализованными в позициях замещения.

Полученные результаты сопоставляются с экспериментальными данными по исследованию реконструкции примесных центров в кремнии, легированном атомами халькогенов и бериллия, и в твердых растворах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, содержащих мелкие доноры.

Метод расчета

Метод расчета граничных условий [4-6] основан на требовании возможно полного соответствия электронной структуры моделируемого кристалла и кластера как по особенностям распределения электронного заряда, так и по характеру заполнения валентной зоны и соответствующих валентных орбиталей. Такой подход приводит к появлению для ряда последних предельных чисел заполнения, меньших единицы. Конкретные значения этих чисел могут быть определены в процессе получения самосогласованного решения из требования равенства нулю рассчитанного суммарного заряда, соответствующего одной формульной единице кристалла. Кристаллический кластер является модельным объектом, а не реально существующим химическим соединением, поэтому возникновение подобных чисел заполнения является для него вполне допустимым.

Таблица 1. Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристалла Si (кластера SiSi₄) [5]

Γ	$-\epsilon, R_y$	q_A	q_B	q_{II}
$3a_1$	0.143			
$1t_1$	0.277	0.1	58	37
$3t_2$	0.314	4.6	51	38
$1e$	0.332	1.0	48	46
$2t_2$	0.431	25	35	36
$2a_1$	0.700	28	52	16
$1t_2(s)$	0.851	6.6	61	30
$1a_1(s)$	1.076	41	26	32

Примечание. Здесь и далее: Γ — неприводимое представление; ϵ — одноэлектронная энергия; q_A, q_B, q_{II} — доли орбитального электронного заряда (%), локализованного внутри атомной сферы центрального атома, внутри лигандных атомных сфер и в межатомной области соответственно. Доля заряда во внешней области (q_{III}) составляет: $q_{III} = 1 - q_A - q_B - q_{II}$.

Все расчеты были выполнены на основе самосогласованного метода рассеянных волн X_α в рамках приближения минимального кластера AB_n^{Q-} (Q — полный заряд, n — число ближайших соседей). Параметры соответствующего MT -потенциала (приближение касающихся атомных сфер) определялись стандартным образом. В большинстве случаев для идеального и легированного кластеров использовались те же самые значения этих параметров. Предполагалось, что кластер не приобретает заряда при легировании ($Q = 0$).

Результаты, полученные для идеального кристалла Si (кластера SiSi₄), представлены в табл. 1 [5]. В этом случае ковалентная связь центрального атома Si с четырьмя ближайшими соседними атомами реализуется в основном за счет $1a_1(s)$ -, $2a_1(p)$ - и $2t_2(p)$ -орбиталей в соответствии с представлениями о sp^3 -связи, характерной для ковалентных полупроводников. Участие в химической связи $2a_1(p)$ -орбиталей связано с сильным взаимодействием $a_1(s)$ - и $a_1(p)$ -состояний.

В [8,9] был предложен способ, позволяющий соотнести результаты кластерного и зонного расчетов. Такое сопоставление необходимо прежде всего для определения положения границ валентной зоны и зоны проводимости на энергетической шкале кластера. Было бы явно неправильным надеяться определить указанные величины в рамках небольшого, тем более минимального, кластера. Согласно такому подходу, для определения относительного сдвига нулей соответствующих шкал отсчета энергии целесообразно сопоставить положение основных максимумов плотности состояний валентной зоны, зоны проводимости и центров тяжести отдельных групп кластерных уровней, на которые распадается система последних. Для Si определенные таким образом положения максимума валентной зоны (E_v^{\max}) и минимума зоны проводимости (E_c^{\min}) оказываются на энергетической шкале кластера следующими: $E_v^{\max} = -0.24R_y$, $E_c^{\min} = -0.15R_y$. Можно предположить, что при рассмотрении примесных кластеров — в рамках тех же самых приближений — таким образом установленные границы зон изменяться не будут.

Электронная структура акцепторных центров

При легировании Si примесями акцепторного типа (Be, B, Al) химическая связь центрального атома с ближайшими атомами Si формируется в определенной степени аналогично случаю идеального кристалла (табл. 1, 2). Как и следовало ожидать, учитывая значительную энергетическую близость валентных s -, p -состояний свободных атомов B и Si, наибольшее сходство имеет место для однократно заряженного мелкого акцепторного центра бора. По сути дела бор в решетке кремния находится в состоянии sp^3 -гибридизации.

Изменения химической связи регулярного Si при легировании алюминием в целом подобны случаю изоструктурного с ним бора, однако, вследствие большего различия значений одноэлектронной энергии валентных s -, p -орбиталей Al и Si, оказываются несколько более заметными.

Значительно большие изменения в химической связи появляются при легировании Si атомами Be (двойной акцептор). Возрастающая разность значений энергии вышеупомянутых одноэлектронных

Таблица 2. Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов Si : Be, Si : B, Si : Al (кластеров AB_4)

Кристалл	Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}
Si : Be	$3a_1$	0.105			
	$1t_1$	0.253	0.1	54	38
	$3t_2$	0.284	7.7	49	33
	$1e$	0.333	0.3	43	48
	$2t_2$	0.398	10	38	44
	$2a_1$	0.486	23	42	28
	$1t_2(s)$	0.819	2.9	69	25
	$1a_1(s)$	0.896	9.5	57	32
Si : B	$3a_1$	0.109			
	$1t_1$	0.240	0.1	54	38
	$3t_2$	0.287	7.9	44	37
	$1e$	0.320	0.3	43	48
	$2t_2$	0.415	21	35	37
	$2a_1$	0.607	29	43	21
	$1t_2(s)$	0.811	4.3	68	25
	$1a_1(s)$	0.952	27	41	31
Si : Al	$3a_1$	0.141			
	$1t_1$	0.264	0.1	48	43
	$3t_2$	0.306	8.5	45	35
	$1e$	0.359	1.2	36	54
	$2t_2$	0.424	9.4	33	50
	$2a_1$	0.575	25	41	25
	$1t_2(s)$	0.838	4.1	63	30
	$1a_1(s)$	0.973	21	41	36

орбиталей, а также отсутствие $2p$ -электронов у Be приводят к некоторому уменьшению роли $1a_1(s)$ - и $2t_2(p)$ -состояний, вследствие чего $2a_1(p)$ -орбиталь приобретает доминирующее значение. В целом sp^3 -гибридизация в этом случае оказывается уже далеко не такой выраженной, и связь приобретает частично ионный характер, о чем свидетельствует большее в Si : В или Si : Al по сравнению с Si разделение заряда между центральным атомом и лигандами.

Для всех рассмотренных примесных центров в Si (Be, B, Al) акцепторным уровнем является $1t_1$ — самый высокий из имеющихся лигандных уровней. При увеличении размеров кластера этот уровень, естественно, будет изменяться как по положению, так и по симметрии — и в конце концов попадет в запрещенную зону. В рамках небольшого кластера представляется едва ли возможным получить правильную локализацию мелких акцепторных состояний относительно максимума валентной зоны. Несмотря на то что для всех перечисленных атомов значения одноэлектронной энергии уровня $1t_1$, полученные в приближении AB_4 , превосходят соответствующую величину для Si (табл. 1, 2), все эти состояния оказываются внутри валентной зоны кристалла ($E_j^{\max} = -0.24Ry$).

Электронная структура донорных центров

Существенно другим способом образуется химическая связь при легировании Si элементами донорного типа: N и O (табл. 3). Валентные $2s$ -состояния этих ионов расположены много глубже $3s$ -состояний Si (на $0.8 \div 1.4Ry$) и поэтому не могут существенно взаимодействовать с последними, как это должно быть в схеме sp^3 -связи. Согласно этой схеме, 4 ближайших лиганда поставляют 4 валентных электрона $a_1^1(s)t_2^3(p)$ для образования связи с центральным атомом. Вследствие упомянутых различий одноэлектронных энергий, лигандная $1a_1(s)$ -орбиталь оказывается почти не участвующей в химической связи и заполняется одним из трех лигандных p -электронов ($t_2^3(p)$). В результате сильно связывающее состояние может образоваться только на основе t_2 -функций примесного атома и лигандов. На возникающей кластерной орбитали $2t_2(p)$ будут расположены 2 оставшихся p -электрона лигандов и 4 (для O) или 3 (для N) электрона примесного атома. В последнем случае недостающий электрон может перейти с одной из верхних лигандных орбиталей. Таким образом, возникающая связь оказывается в значительной степени аналогичной ионной связи, характерной для O и N, т. е. появляется тенденция к образованию ионов O^{2-} и N^{3-} . Распределение заряда на орбиталях $2t_2(p)$ подтверждает это заключение (табл. 3). Проведенное рассмотрение показывает, что говорить о сохранении схемы sp^3 -связи для данных примесных атомов становится едва ли возможным.

Глубокое $2s$ -состояние легирующего атома приводит к образованию расположенного ниже минимума валентной зоны уровня $0a_1$, волновая функция которого почти полностью определяется исходным состоянием этого атома. При этом орбиталь $2a_1(p)$ оказывается несвязывающей: соответствующая волновая функция содержит лишь небольшой вклад функции примесного иона. Для N это состояние попадает в запрещенную зону и образует относительно мелкий уровень донорного типа, для O — оказывается внутри валентной зоны, вблизи ее максимума.

Таблица 3. Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристаллов Si : N, Si : O, Si : P, Si : S (кластеров AB_4)

Si : N					Si : O				
Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}	Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}
$3a_1$	0.104				$3a_1$	0.107			
$2a_1$	0.189	6.3	45	36	$1t_1$	0.241	0.1	54	38
$1t_1$	0.246	0.1	54	38	$2a_1$	0.242	4.3	49	34
$3t_2$	0.313	6.1	38	44	$3t_2$	0.318	4.2	37	47
$1e$	0.325	0.3	43	48	$1e$	0.320	0.3	42	48
$2t_2$	0.504	47	26	23	$2t_2$	0.575	58	23	16
$1a_1(s)$	0.773	6.9	65	23	$1a_1(s)$	0.795	2.8	67	26
$1t_2(s)$	0.825	8.2	65	24	$1t_2(s)$	0.829	14	60	24
$0a_1(sN)$	1.333	80	6.4	13	$0a_1(sO)$	1.660	91	2.0	7.0

Si : P					Si : S				
Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}	Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}
$3a_1$	0.060				$3a_1$	0.085			
$2a_1$	0.156	4.0	16	54	$2a_1$	0.177	4.7	28	50
$1t_1$	0.256	0.1	48	43	$1t_1$	0.252	0.1	48	43
$3t_2$	0.330	5.7	37	46	$3t_2$	0.334	4.2	35	50
$1e$	0.351	1.5	36	53	$1e$	0.347	1.6	36	53
$2t_2$	0.514	30	31	33	$2t_2$	0.587	37	32	25
$1a_1(s)$	0.723	13	56	24	$1a_1(s)$	0.759	6.8	60	27
$1t_2(s)$	0.862	11	56	30	$1t_2(s)$	0.887	20	49	29
$0a_1(sP)$	1.230	61	14	25	$0a_1(sS)$	1.442	76	6.7	17

Для элементов третьего периода P и S, изоструктурных N и O соответственно, значительно уменьшается различие энергий валентных s -электронов примесных атомов и лигандов. Это обстоятельство приводит к некоторому увеличению вклада упомянутых s -орбиталей этих атомов в формирование химической связи возникающих примесных центров. В частности, об этом свидетельствует изменение характера $0a_1$ -орбитали, в составе которой появляется заметная лигандная составляющая. С другой стороны, сближение энергий валентных p -электронов приводит к определенному усилению ковалентного (ослаблению ионного) характера связывающей $2t_2(p)$ -орбитали. В целом переход к более тяжелым элементам донорного типа (P и S) приводит к уменьшению перестройки химической связи регулярного Si, хотя отличия от последнего даже для соседнего с кремнием фосфора остаются весьма значительными (табл. 1,3).

Если по сравнению с азотным центром положение донорного уровня $2a_1$ в запрещенной зоне Si изменяется при переходе к фосфору относительно незначительно, то для серы в отличие от кислорода донорный уровень возникает впервые. При этом для обоих атомов (P и S) $2a_1$ -орбиталь оказывается более делокализованной, чем для N и O.

Таблица 4. Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кристалла Si : Se (кластера SiSe₄)

Γ	$-\epsilon, R_y$	q_A	q_B	q_{II}
$3a_1$	0.079			
$2a_1$	0.169	4.3	25	53
$1t_1$	0.258	0.2	49	43
$3t_2$	0.335	4.0	36	49
$1e$	0.351	1.1	37	53
$2t_2$	0.573	32	33	28
$1a_1(s)$	0.757	6.7	61	26
$1t_2(s)$	0.893	18	50	30
$0a_1(sSe)$	1.470	73	7.2	19

Для элементов четвертого периода As и Se отмеченные тенденции в изменении химической связи в целом сохраняются, хотя и оказываются заметно ослабленными, в соответствии с несущественными различиями в значениях энергии валентных s -, p -орбиталей атомов P и As, а также S и Se (табл. 3, 4). Положение донорного уровня $2a_1$ и характер его волновой функции изменяются также незначительно.

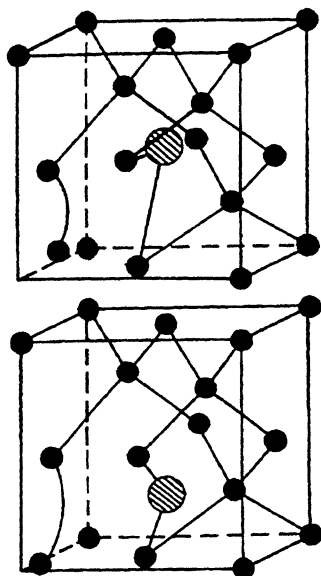
Кислород является единственным элементом VI группы и, по-видимому, вообще единственным элементом донорного типа, который в замещающей позиции не образует донорного уровня в Si. Экспериментальные исследования подтверждают этот вывод [10-12]. Подтверждается (см. [13]) и полученное небольшое увеличение энергии донорного уровня $2a_1$ при переходе от S к Se (табл. 3, 4).

Наличие донорного уровня для Si : S и Si : Se было получено также на основе кристаллического подхода [14], а для Si : S и в рамках кластера SSi₄H₁₂ [3]. Однако для Si : O упомянутый кристаллический подход [14] приводит в противоречии с экспериментом к появлению мелкого донорного состояния.

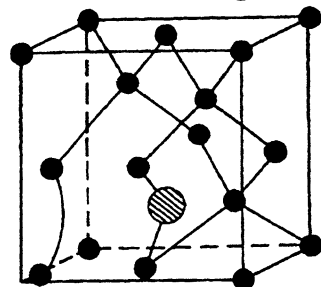
Реконструкция примесных центров непереходных элементов в Si

Проведенное рассмотрение показывает, что при легировании Si непереходными s -, p -элементами второго периода химическая связь оказывается существенно различной в зависимости от числа валентных электронов (m) примесного атома. При $m \leq 4$, т.е. для примесей преимущественно акцепторного типа, электронная структура и связь в определенной степени сохраняют характер, присущий регулярному Si. При $m > 4$, т.е. для примесей формально донорного типа, электронная структура и связь существенно видоизменяются, приобретая черты ионной связи, в особенности для таких электроотрицательных элементов, как N и O. Другими словами, изменение числа валентных s -, p -электронов, обуславливающее изменение основных свойств свободного атома, определяет и основные черты химической связи при легировании.

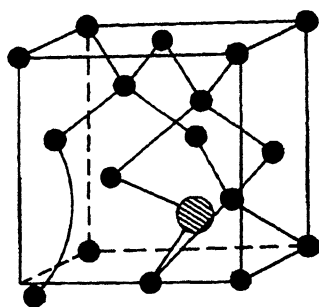
До сих пор предполагалось, что примесный ион не искажает структуру идеального Si. Однако выполненный анализ химической связи в примесном комплексе недвусмысленно свидетельствует о том, что тетраэдрическая симметрия регулярного Si перестает быть заведомо оптимальной в первую очередь для примесей донорного типа.



a



b



c

Рис. 1. Модель примесного центра «базовой» симметрии C_{2v} при наличии дополнительных искажений, обусловленных различными зарядовыми состояниями этого центра: *a* — двухэлектронное состояние (C_{3v}), *b* — одноэлектронное состояние (C_{2v}), *c* — «пустое» состояние (D_{2d}).

Участие в заполнении основной связывающей орбитали $2t_2(p)$ кислородного примесного центра только двух электронов со стороны лигандов (см. предыдущий раздел) содержит в себе потенциальную возможность перехода атома O к образованию относительно устойчивой ионной связи непосредственно с двумя атомами Si. В процессе такого перехода O смещается вдоль зеркально-поворотной оси 4 порядка, приближаясь к паре сильно взаимодействующих с ним атомов Si. При этом вторая пара лигандов вынужденно замыкается друг на друга (рис. 1, *b*). Такой реконструкции соответствует понижение первоначальной тетраэдрической симметрии примесного центра до C_{2v} .

Возникающий комплекс, состоящий из сильно смещенного относительно узла решетки O и соответствующей вакансии, получил название центра кислород+вакансия. Подобные точечные центры были идентифицированы методом электронного парамагнитного резонанса [10–12]. Наиболее изученными кислородсодержащими центрами симметрии C_{2v} являются A-центр (акцепторное состояние рассматриваемого комплекса) [15] и ионизованное состояние кислородного термодонора $NL8 [TD^+]$ [16].

Аналогичным образом для N могут возникать искажения по оси 3 порядка, т. е. результирующая симметрия оказывается C_{3v} . При этом атом N образует характерную для него ионную связь с тремя атомами Si, разрывая связь с четвертым атомом Si (рис. 2). Эта связь остается разорванной и, по-видимому, заполняется электроном с одного из верхних лигандных уровней. Возможна также пассивация оборванной связи.

Как было отмечено выше, при переходе к более тяжелым элементам V и VI групп отличия химической связи соответствующих примесных центров от sp^3 -связи регулярного Si несколько ослабевают. Однако описанные тенденции к реконструкции этих центров остаются в силе и для тяжелых атомов, хотя и в менее выраженном виде.

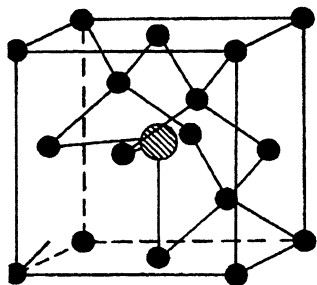


Рис. 2. Модель примесного центра симметрии C_{3v} при наличии оборванной связи.

Таким образом, тетраэдрические примесные центры, образованные элементами V группы в Si, характеризуются значительной вероятностью к понижению симметрии до тригональной, C_{3v} , а подобные центры атомов VI группы — до орторомбической, C_{2v} .

Эксперимент подтверждает эти заключения. Глубокий донорный центр фосфора симметрии C_{3v} (рис. 2) был обнаружен в твердых растворах $Si_{1-x}Ge_x$ даже при малых значениях x [17]. Такой примесный центр является аналогом DX -центра, формирующегося на основе мелких донорных центров в GaAlAs [18]. В [17] отмечается, что вероятность образования этого центра возрастает с увеличением концентрации Ge, который «смягчает» решетку и облегчает возникновение реконструированных состояний пониженной симметрии. Следует, однако, подчеркнуть, что даже в монокристаллах Si некоторая часть атомов P может находиться в тригонально искаженных позициях [17]. Концентрация искаженных центров увеличивается в результате пассивации водородом [19].

Реконструированные состояния центров S, Se, Te симметрии C_{2v} (рис. 1, b) были обнаружены в процессе изучения метастабильного поведения халькогенов в Si [20]. Полученные данные свидетельствуют, что при любом зарядовом состоянии легирующего иона он оказывается сильно связанным только с двумя атомами Si. На такое двухкоординированное «базовое» состояние накладываются дополнительные взаимодействия, приводящие в общем случае к модификации исходной симметрии C_{2v} центра: для нейтрального состояния примесного атома эти возмущения характеризуются симметрией C_{3v} (рис. 1, a), для двукратно ионизованного состояния — симметрией D_{2d} (рис. 1, c). Для однократно ионизованного состояния легирующего атома симметрия C_{2v} центра дополнительно не изменяется (рис. 1, b).

Следует отметить, что вероятность реконструкции халькогенидного донорного центра в Si несколько уменьшается для более тяжелых атомов [20], как и следовало ожидать на основании проведенного выше рассмотрения.

Для примесей акцепторного типа (B, Al, Ga, In, Tl, Be) значительные искажения симметрии регулярного Si представляются относительно менее вероятными вследствие сохраняющейся в целом схемы sp^3 -связи. Однако и в этом случае вероятность возникновения искажений оказывается отличной от нуля, особенно при наличии дополнительных возмущающих факторов в виде внешних воздействий (см. далее). В соответствии с валентностью примесного атома для мелких акцепторов III группы характерны тригональные искажения (рис. 2), а для двойного акцептора из II группы, Be, — орторомбические (рис. 1, b).

Отличие от случая соответствующих примесей донорного типа будет состоять лишь в том, что легирующий ион оказывается заряженным положительно, а не отрицательно.

К числу внешних воздействий, способствующих понижению симметрии тетраэдрического акцепторного центра в Si относятся: пассивация водородом [19], радиационные нарушения при низких температурах [21], электрические поля [22] и т. п.

Реконструированные C_{2v} -состояния Be были обнаружены на основе анализа инфракрасных спектров поглощения Si, содержащего однократно ионизованные центры Be [23].

Выше отмечалось, что для примесных центров акцепторного типа отклонения от sp^3 -связи регулярного Si увеличивается по мере перехода к более тяжелым элементам II и III групп. Эксперимент подтверждает этот вывод [21].

Следует подчеркнуть, что для примесей как донорного, так и акцепторного типов возникающие искажения, связанные с процессом реконструкции, имеют преимущественную тенденцию к установлению ближнего порядка, характерного для регулярного соединения данного примесного иона с атомами, его ближайшими соседями в рассматриваемой кристаллической матрице.

Выводы

Легирование кремния атомами непереходных элементов акцепторного типа не вызывает радикальных изменений в схеме sp^3 -связи регулярного Si, и поэтому без дополнительных возмущающих факторов значительные искажения тетраэдрической симметрии представляются относительно маловероятными. Напротив, непереходные атомы донорного типа существенно изменяют связь в Si, делая ее в значительной степени ионной, т. е. более естественной для них. В результате возникает тенденция к появлению значительных искажений симметрии, тригонального или орторомбического характера. Такого же типа нарушения симметрии оказываются возможными и для акцепторных центров, хотя в большинстве случаев для их реализации требуется наличие внешних воздействий.

При увеличении порядкового номера донорного атома из групп O или N возникает тенденция к уменьшению искажений электронной структуры идеального Si. Напротив, для акцепторов из групп Be и V характер изменения химической связи оказывается противоположным.

Кислород в позиции замещения представляет собой уникальный случай донорного центра, для которого отсутствует примесный уровень в запрещенной зоне Si.

Отмеченные тенденции реконструкции мелких и глубоких примесных центров согласуются с имеющимися экспериментальными результатами.

Список литературы

- [1] М. Ланно, Ж. Бургуен. *Точечные дефекты в полупроводниках* (М., Мир, 1984).
- [2] A. Zunger. *Sol. St. Phys.*, **39**, 275 (1986).
- [3] B.G. Cartling. *J. Phys. C*, **8**, 3171 (1975).
- [4] Д.Е. Оношко, Л.М. Могилева. *ФТП*, **26**, 3483 (1984).
- [5] Л.М. Могилева, Д.Е. Оношко. *ФТП*, **20**, 939 (1986).

- [6] Д.Е. Онопко. *Опт. и спектр.*, **74**, 1105 (1993).
- [7] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **75**, 1009 (1993).
- [8] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **75**, 1255 (1993).
- [9] Д.Е. Онопко, А.И. Рыскин. *Опт. и спектр.*, **76**, 751 (1994).
- [10] G.D. Watkins. *Physica*, **117B–118B**, 9 (1983).
- [11] K.L. Brower. *Phys. Rev. B*, **4**, 1968 (1971).
- [12] K.L. Brower. *Phys. Rev. B*, **5**, 4274 (1972).
- [13] H.G. Grimmeiss, E. Janzen. In: *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides (Gordon and Breach Sci. Publ., N. Y., 1986) p. 87.
- [14] V.A. Singh, U. Lindefelt, A. Zunger. *Phys. Rev. B*, **27**, 4909 (1983).
- [15] G. Bemski. *J. Appl. Phys.*, **30**, 1195 (1959).
- [16] S.H. Müller, G.M. Tuymnan, E.G. Sieverts, C.A.J. Ammerlaan. *Phys. Rev. B*, **25**, 25 (1982).
- [17] Н.Т. Баграев, А. Юсупов. *ФТП*, **28**, 198 (1994).
- [18] D.V. Lang. In: *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides (Gordon and Breach Sci. Publ., N. Y., 1986) p. 489.
- [19] S.J. Pearton, M. Stavola, J.W. Corbett. *Rad. Eff. Def. Sol.*, **111–112**, 323 (1989).
- [20] Н.Т. Баграев, А.А. Лебедев, Р.М. Мирсаатов, И.С. Половцев, А. Юсупов. *ФТП*, **28**, 213 (1994).
- [21] G.D. Watkins. *Festkörperprobleme XXIV*, **163** (1984).
- [22] N.T. Bagraev, V.A. Mashkov. *Sol. St. Commun.*, **65**, 1111 (1988).
- [23] M. Kleverman. *Studies on Electronical Properties of Defects in Silicon and GaAs*. Thesis (Lund University, 1985).

Редактор Л.В. Шаронова

Chemical binding and structural distortions in silicon doped with non-transition elements

D.E. Onopko, N.T. Bagraev, A.I. Ryskin*

Scientific Center «S.I.Vavilov State Optics Institute», 199034 St. Petersburg, Russia

* A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia