

Димеры халькогенов в кремнии

© А.А. Таскин[¶]

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 16 января 2002 г. Принята к печати 14 марта 2002 г.)

Проведено исследование структуры, химических свойств и энергий образования димеров халькогенов в кремнии с использованием квантово-химических расчетов из первых принципов методом Хартри–Фока. Определены равновесная геометрия, распределение электронной плотности и параметры химической связи атомов в решетке. Показано, что существенный вклад в полную энергию кристалла вносит релаксация решетки вокруг примесных дефектов. Предсказана стабильность димеров халькогенов, связанная с уменьшением полной энергии кристалла при их образовании. Полученные оценки энергии образования димеров хорошо согласуются с имеющимися результатами экспериментальных исследований реакций их формирования. Обсуждается геометрия, электронные и химические свойства примесных кластеров, содержащих до шести атомов халькогенов.

1. Введение

Последние десятилетия, в связи с чувствительностью к инфракрасному (ИК) излучению, активно исследовалась система кремний, легированный халькогенами — серой, селеном или теллуром — элементами VI группы таблицы Менделеева. К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал, связанный с изучением их свойств и поведения в кристалле. Проведены исследования с использованием широкого набора экспериментальных методов — DLTS (deep level transient spectroscopy) [1–4], измерения эффекта Холла [3,5,6], ИК поглощения и фотопроводимости [6–12], емкостные и фотоемкостные измерения [2,3], SIMS (secondary ion mass spectrometry) и RBS (Rutherford backscattering spectroscopy) [13–16], ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) [4,17], ДЭЯР (двойной электронно-ядерный резонанс) [18,19], исследование распада радиоактивных изотопов [20], наблюдение спектров фотолюминесценции [21,22] и другие.

В результате исследований было установлено, что изолированные атомы халькогенов в кремнии являются глубокими двухзарядными донорами. Энергии ионизации их основных состояний равны:

$$\begin{aligned} S^0(S^+) &— 0.32 \text{ эВ} (0.61 \text{ эВ}), \\ Se^0(Se^+) &— 0.30 \text{ эВ} (0.59 \text{ эВ}), \\ Te^0(Te^+) &— 0.20 \text{ эВ} (0.41 \text{ эВ}). \end{aligned}$$

Атомы расположены в узлах кристаллической решетки кремния и обладают симметрией точечной группы T_d . Волновые функции основных состояний являются функциями S -типа и имеют симметрию неприводимого представления A_1 . В однократно ионизованном состоянии изолированные атомы халькогенов являются парамагнитными центрами.

Легирование кремния атомами халькогенов сопровождается образованием сопутствующих комплексов. Наиболее исследованные комплексы — димеры S_2 , Se_2 , Te_2 .

Димеры являются двухзарядными донорами с энергиями ионизации их основных состояний:

$$\begin{aligned} S_2^0(S_2^+) &— 0.187 \text{ эВ} (0.371 \text{ эВ}), \\ Se_2^0(Se_2^+) &— 0.206 \text{ эВ} (0.248 \text{ эВ}), \\ Te_2^0 &— 0.158 \text{ эВ}. \end{aligned}$$

В состав димера входят два атома халькогена, расположенные в соседних узлах кристаллической решетки. Симметрия комплексов — D_{3d} . Симметрия волновых функций основного состояния — A_{1g} . В однократно ионизованном состоянии димеры являются парамагнитными центрами. В ряду S – Se – Te активность в образовании димеров уменьшается.

Образование более сложных комплексов практически не изучено, хотя при определенных режимах температурных обработок пластин кремния, легированных халькогенами, наблюдались более мелкие донорные состояния — с энергией ионизации порядка или меньше 0.1 эВ, которые, по-видимому, связаны с образованием более сложных комплексов [3,10,12,14,23–28]. Во многих отношениях система кремний, легированный халькогенами, может рассматриваться как модельная для изучения процессов взаимодействия примесных дефектов в кристаллах, приводящих к образованию примесных комплексов [29,30].

Цель данной работы — расчеты неэмпирическими методами квантовой химии энергий связи атомов халькогенов при образовании димеров в кремнии, а также анализ возможности образования более сложных комплексов.

2. Метод расчета

Расчет электронной структуры и анализ химических свойств примесных дефектов в решетке кремния в данной работе проводились в кластерном приближении ограниченным методом Хартри–Фока (ОХФ) [31,32], реализованном в программном пакете GAMESS (general atomic and molecular electronic structure system) [33].

[¶] E-mail: taskin@thermo.isp.nsc.ru

Таблица 1. Расчеты симметрии основного состояния, равновесных расстояний (r), собственных частот (f) и энергий диссоциации (D) молекул Si₂, SiS, SiSe, SiTe, S₂, Se₂ и Te₂ в базисе 3-21G(+1d) с учетом корреляционных поправок методом МП2

Молекула (симметрия)	$r, \text{Å}$	$r, \text{Å}$ эксперимент	$f, \text{см}^{-1}$	$f, \text{см}^{-1}$ эксперимент	$D, \text{эВ}$	$D, \text{эВ}$ эксперимент
Si ₂ (³ Σ _g ⁻)	2.2505	2.25	516	511.0	2.79	3.224
Si-S (¹ Σ ⁺)	1.936	1.929	774	749.5	5.87	6.45
Se-Se (¹ Σ ⁺)	2.072	2.058	599	580.0	5.52	5.58
Si-Te (¹ Σ ⁺)	2.31	–	491	–	4.44	–
S ₂ (³ Σ _g ⁻)	1.91	1.8894	725	725.6	3.88	4.37
Se ₂ (³ Σ _g ⁻)	2.2	2.166	388	385.37	3.70	3.411
Te ₂ (³ Σ _g ⁻)	2.625	2.558	260	247.07	2.90	2.677

Хорошо известно, что в отличие от зонных методов расчета свойств примесных дефектов в кристаллах, например, с использованием формализма функций Грина с включением локализованного возмущения, вносимого примесным атомом в идеальный кристалл [34–37], кластерные расчеты (в частности, методом Хартри–Фока) дают лишь качественное описание положения энергетических уровней примесного атома в запрещенной зоне [38–42]. Тем не менее для описания систем с полным или частичным нарушением периодичности решетки (кристаллы с изолированными дефектами и глубокими примесями, аморфные вещества, поверхности твердых тел и взаимодействие этих поверхностей с молекулами и атомами) в последние годы все большее применение находят расчеты в „реальном пространстве“ с использованием хорошо развитых методов квантовой химии [43]. Наиболее успешно кластерные подходы применяются для расчетов свойств, связанных с изменением полной энергии кристалла, содержащего собственные или примесные дефекты [42], — геометрия решетки вокруг дефекта (без ограничений симметрии), энергии диффузионных барьеров дефектов в кристалле, энергии связи примесных комплексов и др.

В настоящей работе расчет изменения полной энергии системы при изменении расположения атомов в кластере используется для анализа релаксации решетки вокруг примесного дефекта, а также для оценки энергий связи примесных атомов в комплексах. Характер распределения электронной плотности в кластере, рассчитанный в различных полноэлектронных базисах атомных орбиталей (АО) [44], приводится в традиционных терминах химической связи — порядки связи между различными атомами, их валентности и заряды (полные атомные заселенности) [45–47].

Поскольку моделирование поведения примесных дефектов в кристалле основано на локальном характере изменений физических свойств, вносимых в решетку дефектами, необходимо использовать кластеры достаточно большого размера, для того чтобы избежать влияния граничных атомов, оборванные связи которых насыщаются атомами водорода. В данной работе выбор размера кластера, достаточного для анализа образования димеров халькогенидов в кремнии, основан на результатах расчета релаксации решетки вокруг изолированных атомов халькогенов в кластерах тетраэдрической симметрии Si₅H₁₂, Si₇H₃₆, Si₂₉H₃₆, Si₃₅H₃₆, Si₄₇H₆₀, Si₇₁H₈₄, Si₈₇H₇₆, Si₉₉H₁₀₀ и Si₁₂₃H₁₀₀. Увеличение размера кластера (начиная с SSi₁₆H₃₆, SeSi₁₆H₃₆ или TeSi₁₆H₃₆, с примесным атомом, расположенным в центре) не приводит к заметным изменениям в величине релаксации решетки вокруг атома халькогена. Причиной этого является то, что АО примесного атома практически полностью локализованы на ближайших соседях. Минимальный размер кластера, необходимый для расчета свойств кристалла, содержащего несколько примесных атомов, должен быть таким, чтобы в полученном самосогласованном решении не было заметного перекрытия вкладов АО граничных атомов кремния и атомов примеси. Для атомов халькогенов в кремнии это означает, что граничные атомы кремния в кластере должны быть, по крайней мере, вторыми соседями.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Гомо- и гетероатомные молекулы атомов халькогенов

Для того чтобы выбрать адекватный базис АО, оценить точность расчетов физических свойств и выявить отличия в образовании химических связей с участием

атомов халькогенов в молекулярных и кристаллических системах, предварительно был проведен расчет свойств хорошо известных молекул, состоящих из атомов кремния и атомов халькогенов. Рассчитывались свойства молекул — равновесные расстояния, собственные частоты, энергии диссоциации, которые легко могут быть сопоставлены с экспериментально определяемыми величинами, а также свойства, характеризующие образование химической связи, — порядки связей, валентности атомов в молекуле, заряды на атомах (характеризующие электроотрицательность атомов в соединениях). Для расчетов использовались стандартные полноэлектронные базисы АО различных размеров — от $STO-3G$ до $3-21G$ и $6-31G$ с включением дополнительных d - и f -орбиталей. Также проводились расчеты в валентном базисе SBK [48,49] (использующем эффективный потенциал Stevens–Basch–Krauss), обеспечивающем уровень точности расчетов *ab initio*.

С увеличением размера используемого базиса, как правило, увеличивается точность получаемых результатов. Все рассмотренные базисы АО, за исключением самых маленьких ($STO-3G$), обеспечивают приемлемую точность расчета основных физических свойств рассмотренных молекул. В табл. 1 приведены результаты расчета равновесных расстояний, собственных частот и энергий диссоциации молекул Si_2 , SiS , $SiSe$, $SiTe$, S_2 , Se_2 и Te_2 в базисе $3-21G(+1d)$ с учетом корреляционных поправок методом Мольера–Плиссе 2-го порядка (МП2) [50,51] в сравнении с экспериментальными значениями этих величин [52–54]. Для всех молекул отличие расчетных значений от экспериментальных составляет не более 2% для равновесных расстояний атомов в молекуле, не более 5% для частот собственных колебаний и от 8 до 13% для энергий диссоциации молекул. Сравнительно более низкая точность определения энергии диссоциации связана в первую очередь с расчетом разницы энергии двух достаточно разных систем — молекулы и двух изолированных друг от друга атомов.

В гетероатомных молекулах воспроизводится тенденция уменьшения электроотрицательности в ряду халькогенов S–Se–Te, выражающаяся в уменьшении отрицательного заряда на атоме халькогена в молекуле при увеличении его номера. Для всех молекул характерно образование устойчивой химической связи. Порядок связи незначительно изменяется для разных атомов халькогенов и составляет величину, близкую к 2. Следует отметить образование более сильной химической связи атомов халькогенов с атомами кремния по сравнению с химической связью атомов халькогенов между собой.

3.2. Изолированные примесные дефекты (S, Se и Te) в кремнии

Для расчетов свойств примесных дефектов в кристалле атомы халькогенов помещались в ограниченный кластер из атомов кремния, моделирующих кристаллическую решетку. Оборванные связи граничных атомов кремния насыщались атомами водорода. Минимизацией

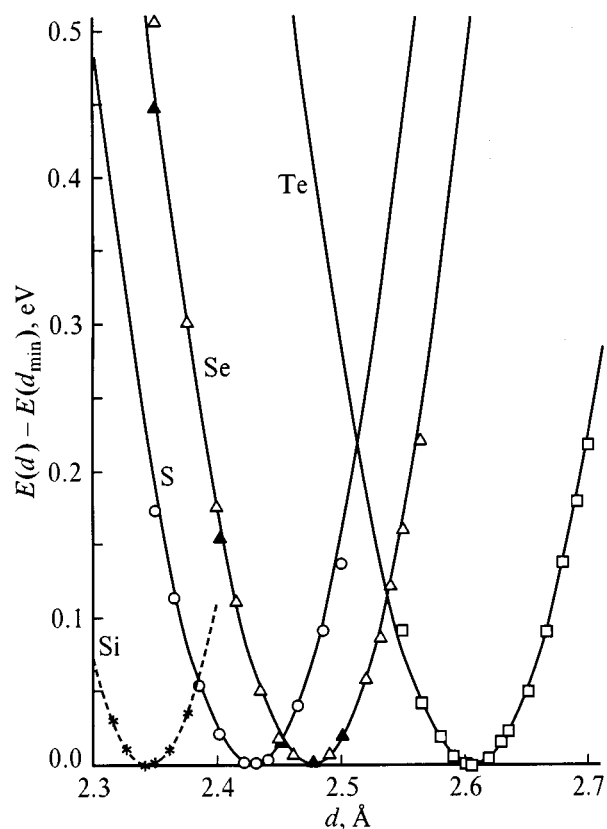


Рис. 1. Энергия кластеров $ChSi_{16}H_{36}$ ($Ch = Si, S, Se$ или Te) в базисе $3-21G(+1d)$, отсчитанная относительно ее минимального значения, при смещении четырех атомов Si, соседних с центральным примесным атомом, в направлении $\langle 111 \rangle$; d — расстояние между атомом халькогена и ближайшими атомами кремния.

полной энергии кластера определялись релаксация атомов решетки вокруг примесного дефекта.

Минимуму полной энергии для кластера, содержащего атом халькогена, соответствует смещение четырех соседних атомов кремния в направлении $\langle 111 \rangle$. При этом симметрия дефекта остается тетраэдрической (T_d). Релаксация происходит практически полностью в пределах 1-й координационной сферы. Смещенные атомы кремния в свою очередь лишь незначительно изменяют свое расстояние и углы относительно соседних с ними атомов кремния (смещение атомов кремния 2-й координационной сферы не превышает 0.01 \AA). Величина смещения ближайших соседних атомов кремния различна для разных атомов халькогенов (рис. 1).

Релаксация решетки вокруг примесного атома приводит к значительному уменьшению энергии относительно нерелаксированной решетки, в которой расстояния между атомами равны 2.35 \AA . Величина релаксации решетки увеличивается в ряду S–Se–Te (см. табл. 2 и рис. 1). Изменение энергии, связанное с релаксацией, имеет ту же тенденцию. Например, в базисе $3-21G(+1d)$ для атома S энергия релаксированной решетки меньше энергии нерелаксированной на 0.17 эВ , для атома Se —

Таблица 2. Равновесные расстояния в Å от примесных атомов до ближайших соседних атомов Si, рассчитанные с использованием различных базисов для кластера тетраэдрической симметрии $\text{ChSi}_{16}\text{H}_{36}$ (Ch = Si, S, Se или Te). В верхней строке приведены результаты аналогичного расчета для атома Si, формально рассматриваемого как примесный атом

Примеси	<i>STO-3G</i>	<i>SBK (+1d)</i>	<i>3-21G(+1d)</i>	<i>6-31G(+1d)</i>
Si	2.36	2.348	2.352	2.35
S	2.415	2.43	2.438	2.43
Se	2.50	2.50	2.475	2.486
Te	2.63	2.61	2.605	–

Таблица 3. Равновесные расстояния r_1 между двумя атомами халькогенов, расположенных в „соседних“ узлах кристаллической решетки, и равновесные расстояния r_2 между атомами халькогенов и ближайшими атомами кремния для кластера $\text{Ch}_2\text{Si}_{16}\text{H}_{42}$ симметрии D_{3d} (Ch = S₂, Se₂ или Te₂)

Димеры	SBK		3-21G(+1d)	
	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	$r_1, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$
S ₂	3.13	2.36	3.08	2.33
Se ₂	3.14	2.42	3.10	2.38
Te ₂	3.27	2.53	3.20	2.50

на 0.50 эВ и для атома Te — на 1.65 эВ (для атома Si — менее 0.001 эВ). Изменение размера базиса сохраняет качественную картину релаксации. В табл. 2 показаны равновесные расстояния от атомов халькогенов до ближайших соседних атомов кремния, рассчитанных в базисах *STO-3G*, *SBK*, *3-21G* и *6-31G*. Учет корреляционных поправок (МП2) практически не изменяет равновесных расстояний и энергий, связанных с релаксацией.

Анализ рассчитанных одноэлектронных состояний атомов халькогенов в кластерах показывает, что высшие заполненные молекулярные орбитали НОМО (highest occupied molecular orbital) кластеров, содержащих примесные атомы, лежат выше по энергии, чем НОМО аналогичных кремниевых кластеров и ниже их низших незаполненных молекулярных орбиталей ЛУМО (lowest unoccupied molecular orbital), т. е. попадают в „запрещенную зону“. Энергия, необходимая для перевода электрона с „примесного“ уровня в „зону проводимости“, значительно меньше, чем энергия перехода „валентная зона“–„зона проводимости“ в кластере. Несмотря на то что энергии одноэлектронных хартри-фоксовских состояний в кластерных расчетах имеют лишь качественное соответствие положениям уровней в реальном кристалле, тем не менее расчет хорошо воспроизводит тенденцию расположения энергий основного состояния изолированных атомов халькогенов в кремнии, которая соответствует донорному характеру центров и уменьшению энергии ионизации основного состояния центра в ряду S–Se–Te.

Тетраэдрическая симметрия изолированных примесных дефектов и симметрия A_1 их основного состояния соответствуют экспериментальным данным по исследованию ЭПР и оптических переходов на центрах, связанных с атомами халькогенов в кремнии. Согласно расчетам, волновая функция основного состояния (НОМО) атомов халькогенов в положении замещения в решетке кремния, практически полностью локализованная в пределах 1-й координационной сферы, определяется вкладами *s*-состояний (с незначительной примесью *d*-состояний) атома халькогена и sp^3 -состояний соседних атомов кремния.

Химические связи изолированных атомов халькогенов с ближайшими соседними атомами кремния в решетке имеют частично ионный характер, оставаясь преимущественно ковалентными. Электроотрицательность халькогенов уменьшается в ряду S–Se–Te. Все 4 связи примесного атома с соседними атомами кремния эквивалентны и имеют порядок связи ~ 0.5 (незначительно увеличиваясь в ряду S–Se–Te). Валентность атомов халькогенов в решетке кремния равна ~ 2 . Для атомов кремния порядок связи между соседними атомами равен ~ 1 , валентность атомов кремния равна ~ 4 .

3.3. Димеры S₂, Se₂ и Te₂

Для расчета свойств димеров халькогенов в кристалле кремния в основном использовались кластеры, сохраняющие симметрию этих примесных дефектов D_{3d} , — в частности, кластеры $\text{Ch}_2\text{Si}_{16}\text{H}_{42}$, показанные на рис. 2.

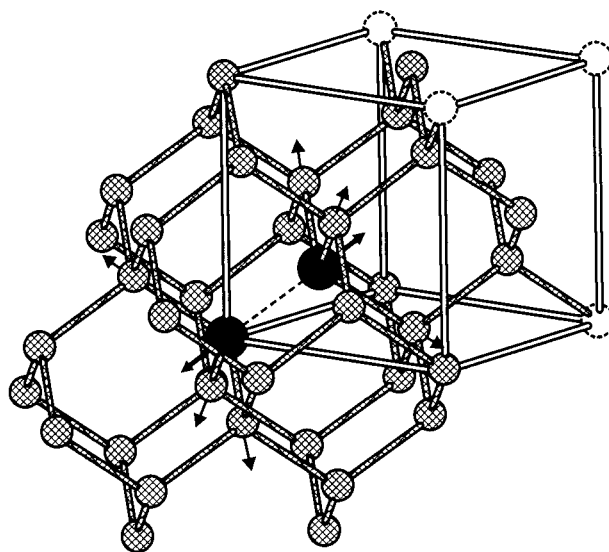


Рис. 2. Кластер типа $\text{Ch}_2\text{Si}_{16}\text{H}_{42}$ (Ch = Si, S, Se или Te). Светлые шары — атомы кремния, черные шары большего размера — атомы халькогенов (атомы водорода не показаны). Стержни изображают химические связи в решетке (пунктирная линия соответствует ее отсутствию). Также выделена условная кубическая ячейка для решетки алмаза. Стрелками показаны направления смещения атомов при релаксации решетки.

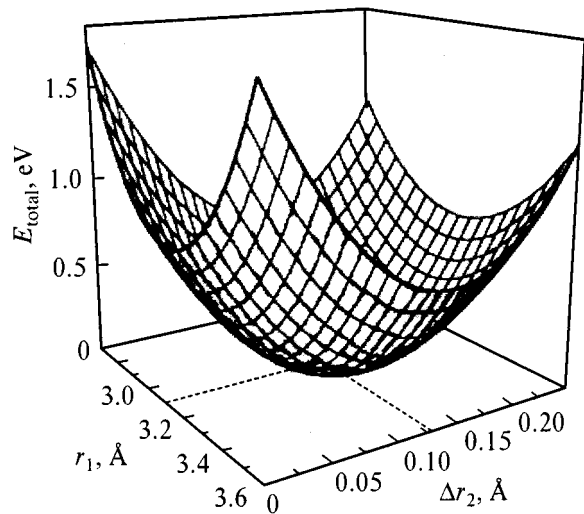


Рис. 3. Поверхность полной энергии кластера $\text{Se}_2\text{Si}_{36}\text{H}_{42}$, содержащего димер Se_2 ; r_1 — расстояние между атомами селена, Δr_2 — смещение атома кремния, соседнего с атомом селена, относительно положения в идеальной решетке.

Минимуму полной энергии кластера, содержащего два атома халькогена в соседних узлах решетки, соответствует симметричное смещение этих атомов в направлении $\langle 111 \rangle$, приводящее к увеличению расстояния между ними. Три атома кремния, ближайших к каждому атому халькогена, также смещаются в направлении $\langle 111 \rangle$. Симметрия дефекта остается D_{3d} , направления смещений показаны стрелками на рис. 2. На рис. 3 показана поверхность полной энергии кластера (поверхность потенциальной энергии — ППЭ), содержащего димер Se_2 , в координатах расстояний r_1 (между атомами селена) и Δr_2 (относительных смещений атомов кремния, соседних с примесным атомом, от положения в идеальной решетке). В табл. 3 приведены результаты расчета в базисах SBK и 3-21G(+1d) равновесных расстояний между атомами халькогенов в $\text{Ch}_2\text{Si}_{36}\text{H}_{42}$, соответствующих минимуму полной энергии кластера.

Релаксация решетки вокруг димера халькогена, так же как и в случае изолированных примесей атомов, приводит к значительному уменьшению полной энергии кластера. В базисе SBK(+1d) изменение энергии для димера S_2 равно 2.20 эВ, для Se_2 — 3.13 эВ и для Te_2 — 7.61 эВ, в базисе 3-21G(+1d) аналогичные изменения энергии равны: для S_2 — 2.19 эВ, для Se_2 — 2.82 эВ и для Te_2 — ~ 6.4 эВ.

Рассчитанные одноэлектронные значения энергий высших заполненных орбиталей для димеров атомов халькогенов расположены несколько выше уровней энергии высших заполненных орбиталей соответствующих изолированных атомов халькогенов, оставаясь при этом внутри „запрещенной зоны“. Это соответствует экспериментально наблюдаемому характеру образования более „мелких“ доноров в кремнии при образовании примесных центров, включающих в свой состав 2 атома халькогена [2,4,6].

Анализ распределения электронной плотности в кластерах, содержащих димеры, выявил существенные отличия в характере образования химических связей халькогенов по сравнению с их химическими аналогами — двухатомными молекулами S_2 , Se_2 , Te_2 . Основное отличие состоит в отсутствии химической связи между атомами халькогенов в димере. Порядок связи между ними близок к нулю. Атомы халькогенов „предпочитают“ удалиться друг от друга и образовать более прочные связи с тремя соседними атомами кремния. Порядок связей между атомом халькогена и атомом кремния в этом случае становится ~ 0.6 – 0.7 (по сравнению с величиной ~ 0.5 для изолированных атомов халькогенов, образующих связи с четырьмя соседними атомами кремния). Полная валентность атома халькогена остается равной ~ 2 .

Для оценки энергий связи примесных атомов в димере рассчитывались полные энергии одинаковых кластеров, отличавшихся взаимным расположением атомов халькогенов в решетке. Учитывая, что изменения электронной плотности, вносимые примесным дефектом, сильно локализованы в пространстве, даже незначительно разнесенные атомы халькогенов в пределах ограниченного кластера могут приближенно рассматриваться как изолированные.

Сравнение величин полных энергий кластеров, в которых атомы халькогенов расположены в соседних узлах (димеры), и кластеров, в которых атомы халькогенов не являются ближайшими соседями друг друга (два „изолированных“ атома), показало, что энергия кластеров, содержащих димер, имеет меньшую величину по сравнению с аналогичными кластерами, содержащими „изолированные“ атомы халькогенов, т.е. энергетически более выгодным является образование димеров. Например, в базисе SBK(+1d) с учетом релаксации решетки вокруг примесных дефектов и учетом корреляционных поправок (МП2) разница энергий, связанных с образованием димера из двух изолированных атомов халькогенов, составила 2.40, 1.90 и ~ 1.5 эВ для S_2 , для Se_2 и для Te_2 соответственно. Полученные результаты качественно соответствуют известным тенденциям в образовании донорных центров в кремнии, содержащих 2 атома халькогена. А именно они объясняют увеличение концентрации этих центров с уменьшением температуры технологической обработки образцов, легированных атомами халькогенов, а также увеличение активности в их образовании в ряду Te–Se–S. Величины полученных оценок энергий образования димеров, по-видимому, достаточно близки к реальным величинам. В частности, из анализа экспериментальных температурных зависимостей кинетики накопления донорных центров, состоящих из двух атомов селена, ранее нами была определена энергия образования этих центров ~ 1.4 эВ [55]. Следует отметить, что вклад энергий, связанных с релаксацией решетки вокруг примесных дефектов, в энергию образования димеров является существенным и не может игнорироваться при получении количественных оценок этой величины для халькогенов в кремнии.

3.4. Более сложные комплексы

Известно, что в кремнии, легированном халькогенами, кроме донорных центров, связанных с изолированными примесными атомами и димерами, при определенных условиях технологической обработки наблюдаются более „мелкие“ доноры. Установленные особенности характера образования димеров позволяют предположить возможность образования комплексов в кремнии, состоящих из большого числа атомов халькогенов, ответственных за образование этих более мелких донорных центров.

Проведение расчетов сложных комплексов методами, использованными в настоящей работе, встречает ряд трудностей. Во-первых, при усложнении комплекса сильно увеличивается размерность пространства координат примесных атомов, а также соседних атомов решетки, требующих оптимизации для определения их равновесного положения. Во-вторых, для расчета энергии образования комплекса как разницы энергии при различных пространственных положениях примесных атомов в пределах одного кластера (аналогично тому, как была определена энергия образования димеров) требуются кластеры очень больших размеров. *Ab initio* расчеты кластеров, содержащих большое число атомов, в полноэлектронных базах требуют огромных вычислительных ресурсов и часто практически не выполнимы.

Альтернативой в этих случаях служат расчеты с использованием полуэмпирических методов, которые, однако, не обеспечивают точности расчетов *ab initio* и могут рассматриваться как вспомогательные для оценки тенденций в свойствах рассматриваемых систем.

Расчеты, не требующие определения энергии образования комплексов, например при определении релаксации решетки вокруг комплекса, могут быть выполнены с использованием относительно небольших кластеров. Для ограничения области поиска равновесной геометрии решетки в случае сложных комплексов существенную помощь оказывают закономерности и тенденции, установленные при расчетах более простых комплексов.

Результаты проведенных нами предварительных расчетов сложных комплексов показывают, что образование комплекса, состоящего из 3 атомов халькогенов в соседних узлах решетки, приводит к увеличению энергии высшей заполненной молекулярной орбитали по сравнению с димерами и изолированными примесными атомами, т. е. приводит к образованию более „мелкого“ донора.

Характер образования химических связей в тримере в целом аналогичен характеру образования химических связей в димере. Атомы халькогенов также не образуют химических связей между собой и стремятся удалиться друг от друга. Некоторое отличие характерно для центрального примесного атома. В тримере у этого атома есть только два ближайших соседних атома Si (в отличие от трех для крайних примесных атомов). Поэтому центральный атом халькогена смещается в направлении $\langle 100 \rangle$ к ближайшим соседям и образует

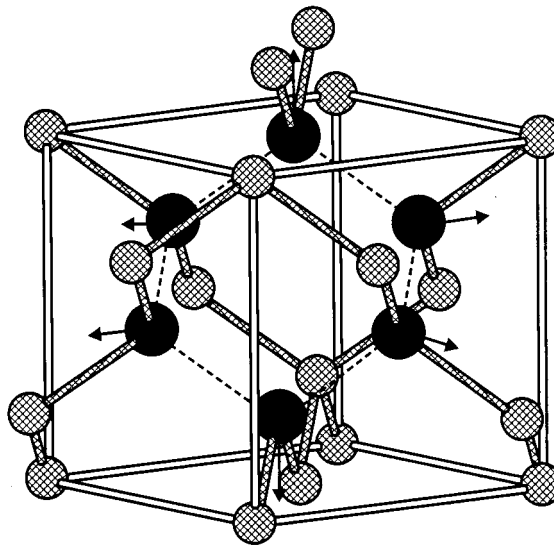


Рис. 4. Комплекс, состоящий из 6 атомов халькогенов, замкнутых в кольцо. Обозначения те же, что на рис. 2.

только две, но более сильные, химические связи, оставаясь двухвалентным в решетке кремния.

Добавление каждого следующего атома халькогена к примесному комплексу качественно не изменяет рассмотренную картину образования химических связей. Увеличение размера комплекса приводит к монотонному увеличению энергии высшей заполненной молекулярной орбитали по сравнению с исходным комплексом, т. е. к образованию все более „мелких“ доноров.

Существенное отличие в свойствах проявляется при образовании замкнутого комплекса. Впервые такая возможность в решетке Si появляется для 6 примесных атомов, топологически замкнутых в кольцо (рис. 4). В этом случае все 6 атомов халькогенов, смещенных в направлении $\langle 100 \rangle$ к ближайшим атомам кремния и удаленных друг относительно друга, образуют по 2 связи с соседними атомами Si. Релаксированный кластер, содержащий кольцо из 6 атомов халькогенов, отличается значительно меньшей энергией высшей заполненной молекулярной орбитали по сравнению с кластером, содержащим изолированный примесный атом. Это означает, что для такого комплекса следует ожидать проявления свойств очень глубокого донора (или нейтрального центра). Кроме того, как следует из расчетов, проведенных с использованием полуэмпирического метода PM3 [56], при образовании замкнутого кольца из изолированных атомов халькогенов должна выделяться значительно большая энергия, чем при образовании незамкнутого комплекса, содержащего столько же примесных атомов. Комплекс, замкнутый в кольцо, также, по-видимому, является химически инертным образованием в решетке кремния. Добавление следующего примесного атома к комплексу приведет к обрыву одной из существовавших связей атома халькогена с атомом кремния, что энергетически невыгодно.

4. Заключение

Представленные в работе результаты расчетов из первых принципов равновесной геометрии, электронной структуры и химических свойств примесных дефектов в кремнии, состоящих из атомов халькогенов, позволяют сделать следующие выводы.

Для изолированных атомов халькогенов характерно смещение ближайших соседних атомов кремния в направлении $\langle 111 \rangle$ от примесного атома, оставляющих тетраэдрическую симметрию дефекта. Рассчитанная величина смещения составляет $\sim 2.43 \text{ \AA}$ для атомов S, $\sim 2.48 \text{ \AA}$ для атомов Se и $\sim 2.60 \text{ \AA}$ для атомов Te. Одноэлектронные состояния изолированных атомов халькогенов в кремнии качественно соответствуют уровням энергии в „запрещенной зоне“ соответствующих донорных центров. Атомы халькогенов образуют 4 эквивалентные химические связи с ближайшими атомами Si с порядком связи ~ 0.5 и имеют полную валентность ~ 2 .

Для димеров, содержащих 2 атома халькогена в соседних „узлах“ решетки, характерно смещение этих атомов друг относительно друга в направлении $\langle 111 \rangle$. Равновесные расстояния между ними равны $\sim 3.08 \text{ \AA}$ для атомов S, $\sim 3.10 \text{ \AA}$ для атомов Se и $\sim 3.20 \text{ \AA}$ для атомов Te. Три атома Si, ближайших к каждому атому халькогена, смещаются (в направлениях $\langle 111 \rangle$) так, что расстояние до примесного атома составляет $\sim 2.33 \text{ \AA}$ в S_2 , $\sim 2.38 \text{ \AA}$ в Se_2 и $\sim 2.50 \text{ \AA}$ в Te_2 . Симметрия дефекта — D_{3d} . Одноэлектронные состояния димеров соответствуют донорным центрам, имеющим меньшую энергию ионизации по сравнению с изолированными примесными атомами. Установлено, что атомы халькогенов в димере не образуют химической связи между собой (порядок связи близок к нулю) и образуют три эквивалентные связи с ближайшими атомами кремния (порядок связи $\sim 0.6-0.7$). Валентность каждого атома халькогена в димере остается равной ~ 2 . Показана стабильность димеров в решетке кремния, связанная с уменьшением полной энергии кристалла при их образовании. Рассчитанные энергии образования равны $\sim 2.4 \text{ эВ}$ для S_2 , $\sim 1.9 \text{ эВ}$ для Se_2 и $\sim 1.5 \text{ эВ}$ для Te_2 . Для расчета энергии образования димеров является существенным учет релаксации решетки вокруг примесных дефектов.

При образовании более сложных примесных дефектов, содержащих атомы халькогенов, следует ожидать проявления особенностей в свойствах замкнутых комплексов. В частности, они могут отличаться значительно большей энергией образования и проявлять свойства очень глубокого донорного (или даже нейтрального) центра.

Список литературы

- [1] F. Richou, G. Pelous, D. Lecrosnier. Appl. Phys. Lett., **31** (8), 525 (1977).
- [2] H.G. Grimmeiss, E. Janzen, B.J. Skarstam. Appl. Phys., **51**, 3740, 4212 (1980).
- [3] S.D. Brotherton, M.J. King, G.J. Parker. J. Appl. Phys., **52** (7), 4649 (1981).
- [4] H.G. Grimmeiss, E. Janzen, H. Ennen, J. Schirmer, J. Schneider, R. Worner, C. Holm, E. Sirtl, P. Wagner. Phys. Rev. B, **24** (8), 4571 (1981).
- [5] R. Schaub, G. Pensl, M. Schulz, C. Holm. Appl. Phys. A, **34**, 215 (1984).
- [6] G. Pensl, G. Roos, C. Holm, P. Wagner. *Defects in semiconductors*, ed. by H.J. von Bardeleben. [Mater. Sci. Forum, **10-12**, 911 (1986)].
- [7] H.G. Grimmeiss, E. Janzen, K. Larsson. Phys. Rev. B, **25**, 2627 (1982).
- [8] E. Janzen, K. Larsson, R. Stedman, H.G. Grimmeiss. J. Appl. Phys., **53**, 7520 (1982).
- [9] E. Janzen, H.G. Grimmeiss. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **15**, 5791 (1982).
- [10] E. Janzen, R. Stedman, G. Grossmann, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **29**, 1907 (1984).
- [11] E. Janzen, G. Grossmann, R. Stedman, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **31**, 8000 (1985).
- [12] W.E. Krag, W.H. Kleiner, H.J. Zeiger. Phys. Rev. B, **33**, 8304 (1986).
- [13] O. Meyer, N.G.E. Johansson, S.T. Picraux, J.W. Mayer. Sol. St. Commun., **8**, 529 (1970).
- [14] T.F. Lee, R.D. Pashley, T.C. McGill, J.W. Mayer. J. Appl. Phys., **46** (1), 381 (1975).
- [15] G. Foti, S.U. Campisano, E. Rimini, G. Vitali. J. Appl. Phys., **49**, 2569 (1978).
- [16] А.А. Таскин, Б.А. Зайцев, В.И. Ободников, Е.Г. Тишковский. ФТП, **34**, 318 (2000).
- [17] R. Worner, O.F. Schirmer. Sol. St. Commun., **51** (9), 665 (1984).
- [18] J.R. Niklas, J.M. Speath. Sol. St. Commun., **46** (2), 121 (1983).
- [19] A.B. Van Oosten, C.A.J. Ammerlaan. Phys. Rev. B, **38**, 13 291 (1988).
- [20] N. Achtziger, W. Witthuhn. Phys. Rev. Lett., **75**, 4484 (1995).
- [21] T.G. Brown, D.G. Hall. Appl. Phys. Lett., **49**, 245 (1986).
- [22] T.G. Brown, P.L. Bradfield, D.G. Hall. Appl. Phys. Lett., **51**, 1585 (1987).
- [23] J.C. Swartz, D.H. Lemmon, R. Thomas. Sol. St. Commun., **36**, 331 (1980).
- [24] H.G. Grimmeiss, E. Janzen. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **14**, 33 (1983).
- [25] V. Kalyanaraman, M.M. Chandra, V. Kumar. J. Appl. Phys., **54**, 6417 (1983).
- [26] Е.В. Астрова, И.Б. Большаков, А.А. Лебедев, О.А. Михно. ФТП, **19**, 597 (1985).
- [27] H.R. Vydyanath, J.S. Lorenzo, F.A. Kroger. J. Appl. Phys., **49**, 5928 (1978).
- [28] N. Sclar. J. Appl. Phys., **52**, 5207 (1981).
- [29] E. Sorman, W.M. Chen, A. Henry, S. Anderson, E. Janzen, B. Monemar. Phys. Rev. B, **51**, 2132 (1995).
- [30] М.С. Юнусов, С. Каримов, Б.Л. Оксенгендлер, А. Юсупов. ФТП, **31**, 708 (1997).
- [31] Р. Мак-Вини, Б. Сатклиф. *Квантовая механика молекул* (М., Мир, 1972).
- [32] C.C.J. Roothaan. Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951).
- [33] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boats, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. J. Comput. Chem., **14**, 1347 (1993).
- [34] A. Zunger, U. Lindefelt. Phys. Rev. B, **26**, 5989 (1982).

- [35] A. Zunger, U. Lindefelt. Phys. Rev. B, **27**, 1191 (1983).
- [36] F. Beeler, O.K. Anderson, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett., **55**, 1498 (1985).
- [37] F. Beeler, O.K. Anderson, M. Scheffler. Phys. Rev. B, **41**, 1630 (1990).
- [38] G.G. DeLeo, G.D. Watkins, W.B. Fowler. Phys. Rev. B, **23**, 1851 (1981).
- [39] G.G. DeLeo, G.D. Watkins, W.B. Fowler. Phys. Rev. B, **25**, 4962 (1982).
- [40] L.A. Hemstreet. Phys. Rev. B, **15**, 834 (1977).
- [41] L.A. Hemstreet, J.O. Dimmock. Phys. Rev. B, **20**, 1527 (1979).
- [42] S.K. Estreicher. Phys. Rev. B, **60**, 5375 (1999).
- [43] Р. Мессмер. В сб.: *Полуэмпирические методы расчета электронной структуры*, под ред. Дж. Сигала (М., Мир, 1980) т. 2, с. 272.
- [44] E.R. Davidson, D. Feller. Chem. Rev., **86**, 681 (1986).
- [45] I. Mayer. Int. J. Quant. Chem., **XXIX**, 73 (1986).
- [46] I. Mayer. Int. J. Quant. Chem., **XXIX**, 477 (1986).
- [47] В.А. Верязов, А.В. Лeko, В.А. Эварестов. ФТТ, **41**, 1407 (1999).
- [48] W.J. Stevens, H. Brasch, M. Krauss. J. Chem. Phys., **81**, 6026 (1984).
- [49] W.J. Stevens, H. Brasch, M. Krauss, P. Jansien. Can. J. Chem., **70**, 612 (1992).
- [50] M.J. Frish, M. Head-Gordon, J.A. Pople. Chem. Phys. Lett., **166**, 275 (1990).
- [51] P. Carsky, I. Hubac. Theoret. Chim. Acta, **80**, 407 (1991).
- [52] *Физические величины*. Справочник, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
- [53] К.-П. Хьюбер, Г. Герцберг. *Константы двухатомных молекул* (М., Мир, 1984).
- [54] *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*, под ред. акад. В.Н. Кондратьева (М., Наука, 1974).
- [55] А.А. Таскин, Е.Г. Тишковский. ФТП, **32**, 1306 (1998).
- [56] J.J.P. Stewart. J. Comp. Chem., **10**, 209 (1989).

Редактор Т.А. Полянская

Chalcogen dimers in silicon

A.A. Taskin

Institute of Semiconductor Physics,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The *ab initio* Hartree-Fock total-energy calculations were used to study the structure, chemical properties, and energetics of chalcogen dimers in silicon lattice. Equilibrium lattice geometry, electronic density distribution, and parameters of chemical bonds of atoms have been determined. It has been shown that the relaxation of lattice near impurity defects contributes significantly in the total energy of crystal. We predict formation of chalcogen dimers to be energetically favorable. The estimations of binding energies are in good agreement with available results of experimental investigations of dimer formation reactions. Structures, electronic and chemical properties of impurity clusters containing up to six chalcogen atoms are being discussed.