

РЕАКЦИИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДЕФЕКТОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ А-ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ

Г. С. Мякенькая, Г. Л. Гуцев

Институт физики высоких энергий Академии наук Казахстана, 480082, Алма-Ата, Казахстан
(Получена 1.04.1992. Принята к печати 26.06.1992)

Проведены расчеты самосогласованным $\chi\alpha$ -методом дискретных вариаций в кластерном приближении стабильных комплексов, содержащих компоненты пары Френкеля и А-центра. Показано, что существует несколько механизмов образования и распада А-центров с различной энергией этих процессов. Величина энергии образования А-центра из связецентрированного комплекса (цепочка атом кремния—кислород—атом кремния) почти в 2 раза больше энергии образования А-центра при прямом выбивании собственного атома с последующим объединением вакансии с кислородом. Эти процессы будут приводить к регистрации больших значений пороговой энергии смещения при наблюдении ее с помощью порога появления А-центров.

А-центр в кремнии, как было показано в [1], не является первичным дефектом, т. е. междоузлем, вакансией или близкой парой. Доказательством этого утверждения служит тот экспериментальный факт, что после облучения кремния при 20 К А-центры не обнаружены. Следовательно, они появляются в процессе отжига, когда происходит ряд структурных изменений с участием вакансий, собственных межузельных атомов и кислорода. Атомы покидают свои устойчивые положения и диффундируют по кристаллу. Для этого им необходимо передать некоторую минимальную энергию, называемую пороговой.

Вообще при проведении многих расчетов, связанных с определением концентрации вводимых облучением дефектов, профиля их распределения по глубине и т. д., требуется знание величины пороговой энергии смещения (T_d). Здесь вся последующая процедура расчета предопределена первоначально заложенной величиной параметра T_d . Поэтому попытки подтвердить достоверность величины T_d постоянно возобновляются. Однако в большой совокупности работ, посвященных этой проблеме, мало таких, где рассматривается динамическая картина образования дефектов на микроскопическом уровне. В эксперименте фиксируется прямым или косвенным путем конечное состояние процесса — образовавшееся нарушение. В стандартно выполняемых расчетных работах такие данные о динамике также трудно получить. Например, часто применяемые полуэмпирические методы квантовой химии не позволяют представить всю динамику процесса дефектообразования. Напротив, методы типа молекулярной динамики могут дать макроскопическую картину развития нарушения на основе законов классической механики.

Здесь нами предлагается идея воспроизведения физической картины образования дефекта между двумя состояниями: начальным А (идеальная решетка) и конечным В (дефектная структура) через последовательности квазистационарных конфигураций. Такой подход позволит рассмотреть различные пути следования между крайними состояниями процесса дефектообразования. Нам кажется, что правомерно применить для решения этой задачи самосогласованный X_α -метод

дискретных вариаций (X_α -ДВ-метод), который кроме сведений об электронной структуре дает информацию о полной энергии системы. Идеология интерпретации результатов расчета основывается на свойстве физической системы, управляемой потенциалом $V(R_j)$, стремиться к состоянию, описываемому такой точкой R_j из n -мерного пространства координат, в которой потенциальная энергия достигает минимального значения. Такая конфигурация называется стабильной. Изменение внешних условий (координат атомов) влияет на вид потенциальной функции $V(R_j)$, при изменении последней первоначальный минимум может стать метастабильным локальным минимумом. В этом случае система должна перескочить из одного локального минимума в другой. Мы в расчете будем получать функции $V(R_j)$, а по минимумам находить стабильные и метастабильные состояния, изучая все возможные переходы из A в B . В то же время может реализоваться такая ситуация, когда одной и той же атомной подсистеме соответствует некоторое множество электронных состояний. Число таких состояний равно числу неэквивалентных последовательностей образования новых связей внутри кластера. Поэтому совокупность сведений об атомной и электронной подсистемах определяет конфигурацию данного дефекта, и рассмотрение выполнено в рамках X_α -ДВ-метода.

Прежде чем приступить к решению задачи, напомним экспериментальную ситуацию с определением T_d в Si — данные суммированы, например, в табл. 5 работы [2]. Из анализа этих данных следует, что значения пороговой энергии смещения для Si характеризуются разбросом, но из 8 приведенных значений есть два наиболее часто встречающихся: $T_d \approx 13$ эВ (3 случая) и 21 эВ (5 случаев). Значения $T_d \approx 13$ эВ получены с применением метода, в которых измерялась та или иная интегральная электрофизическая характеристика при комнатной температуре (300 К) в образцах n -типа проводимости [3-5]. В то же время величина $T_d \approx 21$ эВ приводится в работах, где эксперименты выполнены при температуре жидкого азота (~ 80 К) в образцах кремния n -, а также p -типа проводимости [4, 6], и, кроме того, в работе [7], где методом ЭПР фиксировался определенный тип дефекта — A -центр. В первой группе работ [3-5] измерение скорости введения дефектов, как описано в [8], происходит при комнатной температуре, при которой подвижны как вакансии, так и межузельные атомы. Дефекты представляют собой различные комплексы, концентрации которых, вообще говоря, не пропорциональны концентрации первичных дефектов. Конечно, низкие температуры — это способ заморозить подвижность части дефектов (в том числе и вакансий), но собственные межузельные атомы в Si не теряют ее и при 4 К. Тем не менее следует отметить экспериментальный факт — при низких температурах пороговая энергия смещения возрастает, хотя близкое к низкотемпературным значение $T_d = 20.4$ эВ установили авторы работы [7] при регистрации A -центров методом ЭПР при комнатной температуре. Однако из измерения энергетической зависимостей скоростей введения A -центров и углеродных комплексов $C_1 + C_5$ (индекс «1» относится к межузельной компоненте, а «5» — к замещающей) при различных температурах следует [9], что регулярно расположенные атомы характеризуются эффективной пороговой энергией смещения $T_d^{\text{eff}} = 38-40$ эВ.

Теоретические работы по определению T_d носят в основном оценочный характер [10-12], хотя известны работы по вычислению T_d в Si методом молекулярной динамики [12-14]. По данным [11, 12], образование пары вакансия—межузельный атом представляет собой трехступенчатый процесс. Вначале происходит разрыв четырех связей с затратой энергии $4D$ (D — энергия связи). Затем атом переходит в междоузлие, для чего необходимо раздвинуть атомы, препятствующие его движению. Наконец, в окрестности незнамого узла происходит релаксация решетки с выделением энергии. Значение T_d , вычисленное в [12], составляет 23.6 эВ, а в [11] — 30.1 эВ. По данным метода молекулярной динамики получаются значения

как 13 \AA], так и 22 эВ [14], что в методах такого рода связано с различным толкованием конечной конфигурации в виде разделенной пары Френкеля.

Все-таки, анализируя имеющиеся экспериментальные данные по T_g в Si, мы приходим к выводу, что для сравнения с расчетными данными, полученными X_a -ДВ-методом, следует взять работу [7], где рассматривался один тип дефектов, а именно А-центр в Si [15]. Основой нашей модели является кластер Si_5H_{12} , называемый в дальнейшем «идеальным» и имеющий следующие границы запрещенной зоны $E_g = |E_v - E_c| = 2.25$ эВ: $E_v = \varepsilon(3t_1) = -7.025$ эВ — верхнее заполненное состояние, совпадающее с краем валентной зоны, и нижнее — вакантная орбиталь $3a_1^*$, совпадающая с дном зоны проводимости $E_c = \varepsilon(3a_1^*) = -4.775$ эВ (через ε обозначается энергия соответствующего одноэлектронного уровня). Поскольку А-центр — хорошо идентифицированный методом ЭПР дефект симметрии C_{2v} , известно, что компонентами при его образовании являются: а) вакансия (V), б) собственные межузельные атомы, в) атомы кислорода. Мы рассчитали последовательно каждый из этих дефектов, а также возможные комплексы, составными частями которых являются перечисленные элементы (а—в) в решетке Si сначала без облучения, а далее рассмотрели облучение электронами как источник развала ассоциаций, выбрав те из них, при разрушении которых возникают А-центры. Отметим, что при электронном облучении концентрация сложных дефектов не слишком велика, поэтому, вероятно, будут превалировать наиболее простые механизмы образования дефектов.

а. Вакансия. Вакансия этим методом и в таком же кластере изучена нами ранее и описана в работе [16], где величина энергии релаксации атомов из ближайшей координационной сферы составляла ≈ 8 эВ, т. е. была того же порядка, что и значение энергии смещения атома Si из узла решетки. Показано, что релаксация может происходить через смещение как к свободному узлу, так и от него. Потенциальная энергия, рассчитанная X_a -ДВ-методом как функция синхронного смещения ближайших атомов кремния (симметрия тетраэдра), имеет структуру с двумя минимумами.

б. Межузельный атом. Поиски стабильной конфигурации изолированного межузельного атома X_a -ДВ-методом, как и другими полуэмпирическими методами, не привели к успеху, так как межузельный атом легко образует комплексы как с собственными атомами [17], так и с примесными [18]. Переходы из тетраэдрического (T) междоузлия в гексагональное (H) через седловую точку не сопровождаются изменением заряда, как предсказывалось в [19], а Si^{++} не стабилизируется в T -междоузлии, как показано в расчетах [20]. Причины этого подробно обсуждаются в работе [17].

в. Изолированный кислород. Этот дефект изучался нами в работе [21], где сделаны следующие выводы: кислород в узле нестабилен; стабильной конфигурацией симметрии C_{2v} является А-центр; минимум полной энергии [22] достигается при расположении атома кислорода на расстоянии $z \approx 0.4 \text{ \AA}$ от узла; при смещении атома O вдоль оси $\langle 111 \rangle$ полная энергия кластера E_c также имеет локальный минимум, однако глубина его весьма невелика, ~ 0.2 эВ.

Далее, компоненты (а—в) могут взаимодействовать и образовывать комбинации, их нами найдено четыре: I — расщепленная по оси $\langle 001 \rangle$ пара ($\text{Si}_i + \text{O}_j$) [18] (рис. 1, а); II — связецентрированная конфигурация ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) [23] (рис. 1, б), обозначаемая в литературе как BC-конфигурация; III — А-центр ($V + \text{O}$); IV — пара кислород—кислород в вакансии ($\text{O}_2 + \text{Si}_4\text{H}_{12}$).

Геометрия стабильной конфигурации I (расщепленная пара) следующая: ось симметрии C_2 , атом кислорода находится в плоскости (110) между двумя узловыми атомами Si, междоузельный атом Si смещен по оси $\langle 00\bar{1} \rangle$ в противоположную сторону от атома кислорода на $\sim 0.4 \text{ \AA}$, при этом оптимальное расстояние между компонентами межузельный атом Si_i и атом кислорода O_j есть $R(\text{Si}_i-\text{O}_j) = 1.73 \text{ \AA}$. Электронная структура расщепленной пары приведена на рис. 2 при

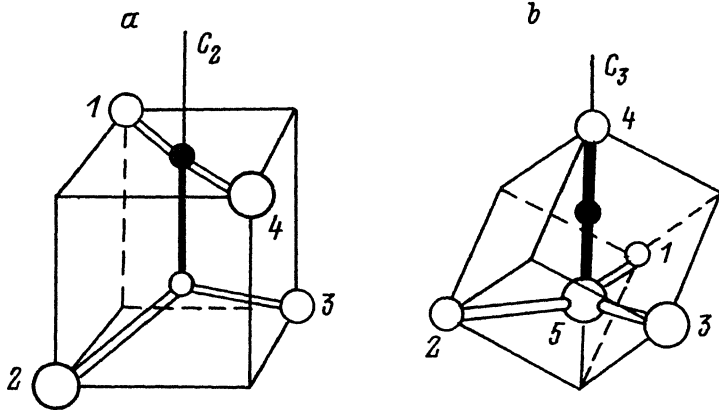


Рис. 1. Модель кластера: *a* — расщепленная пара; *b* — связецентрированная конфигурация (BC-конфигурация).

различных R ($\text{Si}_I\text{—O}_I$). Как видно из рис. 2, электронная структура кластера почти не зависит от геометрии и довольно стабильна, поэтому вырождений здесь ждать не приходится. 2 электрона находятся на двух уровнях симметрии $8a_1$ и $5a_2$, основное состояние системы триплетное: $20a_1^4 4b_1^2 11a_2^1 11b_2^2$.

Конфигурация II имеет ось симметрии $\langle 111 \rangle$ и при смещения атома кислорода по положительному и отрицательному направлениям оси z проявляет (рис. 3, *a*) энергетическую устойчивость. Электронная структура BC-комплекса (рис. 3, *b*) почти не меняется от смещения, а также O по оси C_3 , за исключением возникновения пересечения уровней $6a_1$ и $5e$, однако они достаточно глубокие, чтобы оказывать влияние на формирование новых связей. В запрещенной зоне кластера (Si—O—Si) + Si_3H_{12} находится акцепторный уровень симметрии a_1^* , вследствие

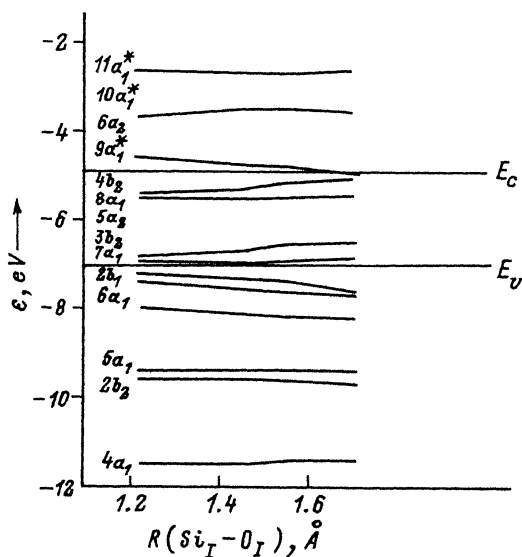


Рис. 2. Электронная структура кластера $\text{Si}_I\text{—O}_I\text{—Si}_3\text{H}_{12}$ как функция расстояния между атомами Si_I и O_I .

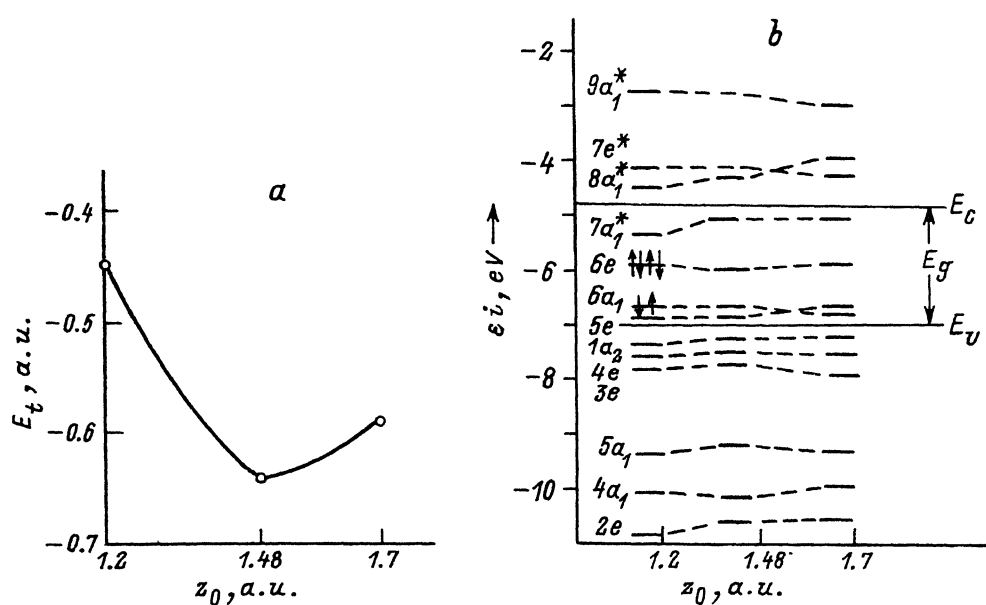


Рис. 3. Характеристики ВС-конфигурации: а — полная энергия системы как функция смещения атома кислорода по оси $\langle 111 \rangle$; б — электронный спектр.

чего ВС-конфигурация может быть электрически активной только при возбуждении перехода $6e-7a_1^*$, например, с помощью подсветки.

Конфигурация III, А-центра, описана выше. Комплекс $O_2 + V$ (конфигурация IV) может проявлять стабильность до температуры $\sim 450^\circ\text{C}$.

Перечисленные стабильные комплексы существуют при комнатной температуре, в каждый из них неявно входит вакансия, а самым глубоким минимумом обладает конфигурация II. До этого момента рассматривалась необлученная система. При облучении падающие частицы в актах столкновения с атомами решетки передают им некоторую энергию, приводящую систему в движение: $d^2z_i/dt^2 = -(F_i + f_i)/m_i$, где z_i — компонента радиус-вектора i -го атома, F_i — возвращающая сила, f_i — приложенная сила, t — время. Сила f_i противоположна по направлению F_i и при образовании дефекта должна быть больше нее. Падающая частица производит смещения атома из комплекса при выполнении вышеизложенных условий.

В идеальном кластере смещение собственного атома Si возможно по 2 направлениям: $\langle 001 \rangle$ (симметрия C_{2v}) и $\langle 111 \rangle$ (симметрия C_{3v}).

В первом случае полная энергия кластера E_T (рис. 4, кривая 1) монотонно увеличивается, пока атом Si (5) (см. рис. 1) не попадает в плоскость (110) , где в результате его взаимодействия с атомами решетки происходит изменение характера роста функции E_T . Энергетический барьер для ухода Si (5) из узла в направлении $\langle 001 \rangle$ не менее 5 эВ. Возвращающая сила $-F_1 \approx 4.5$ эВ/Å.

Во втором случае при движении в направлении $\langle 111 \rangle$ атом Si (5) (рис. 4, кривая 2) преодолевает барьер ~ 7 эВ, попадает в центр треугольника, образованного тремя ближайшими соседями, раздвигает их, оказываясь в седловой точке в некотором локальном минимуме. Такая конфигурация получила название полувакансии и ее свойства, рассчитанные в рамках X_α -ДВ-метода, описаны в работе [24]. Возвращающая сила $-F_2 \approx 10.5$ эВ/Å, что в 2 раза больше, чем в первом случае. Смоделировано тригональное искажение 1-й координационной

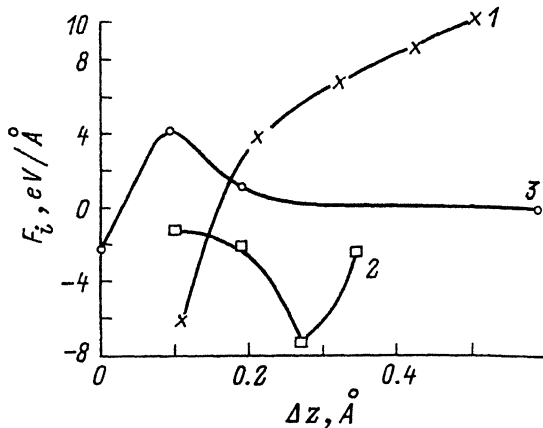
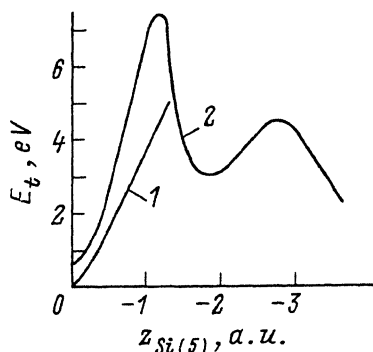


Рис. 4. Полная энергия кластера Si_5H_{12} как функция смещения атома Si (5) из узла в направлениях $\langle 001 \rangle$ (1) и $\langle 111 \rangle$ (2).

Рис. 5. Возвращающая сила F_i при смещении атома Si в направлении $\langle 001 \rangle$ (1) и атома O из центра кластера в направлениях $\langle 001 \rangle$ (2) и $\langle 111 \rangle$ (3).

сферы в кластере, требуемая для релаксации энергия равна ≈ 6 эВ. Отсюда необходимая энергия для смещения Si из узла составляет $T_d \approx 13$ эВ, что совпадает с целым рядом экспериментальных данных, причем получено это значение только в предположении образования межузельного атома и вакансии. Однако и в этом случае возможно образование A-центра, если межузельный кислород взаимодействует с вакансией. Отсюда можно записать первую реакцию образования A-центра:

1) Si_i, V ; затем $V + O = A$ -центр.

Результаты расчета электронных характеристик кластеров при смещении атомов Si_i и O_j по оси $\langle 001 \rangle$, симметрия C_{2v}

$Z_{\text{O}}, \text{a. e.}$	0.65	0.0	$Z_{\text{Si}}, \text{a. e.}$	0.2	0.6	1.0
$Q(\text{Si} - \text{O}), e$	0.120	0.080	$Q(\text{Si}_i - \text{Si}), e$	0.240	0.250	0.260
$Q(\text{O}), e$	-0.436	-0.414	$Q(\text{Si}_j), e$	-0.181	-0.185	-0.187
$E_t - E_t^0, \text{a. e.}$	-0.4865	-0.4474	$Q(\text{Si}), e$	-0.030	-0.040	-0.050
$7a_1, \text{эВ}$	-5.272	-5.221	$E_t - E_t^0, \text{a. e.}$	-0.7066	-0.6660	-0.6230
$4a_2, \text{эВ}$	-6.695	-6.699	$7a_1, \text{эВ}$	} Уровней в запрещенной зоне нет		
$4b_2, \text{эВ}$	-6.790	-6.715	$4a_2, \text{эВ}$			
			$4b_2, \text{эВ}$			
$E_t^0 = -1236.0 \text{ a. e.}$			$E_t^0 = -1450.0 \text{ a. e.}$			

Заселенность молекулярных орбиталей, e

	0.65	0.0	0.2	0.6	1.0	
$2p_x(\text{O})$	1.600	1.490	$3p_x(\text{Si}_j)$	0.880	0.879	0.880
$2p_y$	1.360	1.480	$3p_y$	0.900	0.930	0.970
$2p_z$	1.530	1.480	$3p_z$	0.890	0.900	0.920
			$3s$	1.489	1.450	1.435
$3p_x[\text{Si}(2)]$	0.795	0.786	$3p_x[\text{Si}(1)]$	0.786	0.768	0.760
$3p_y$	0.568	0.564	$3p_y$	0.740	0.730	0.717
$3p_z$	0.691	0.683	$3p_z$	0.779	0.770	0.760
$3s$	1.775	1.818	$3s$	1.707	1.735	1.761
			$3p_x[\text{Si}(2)]$	0.739	0.751	0.763
			$3p_y$	0.824	0.842	0.856
			$3p_z$	0.790	0.792	0.795
			$3s$	1.679	1.653	1.642

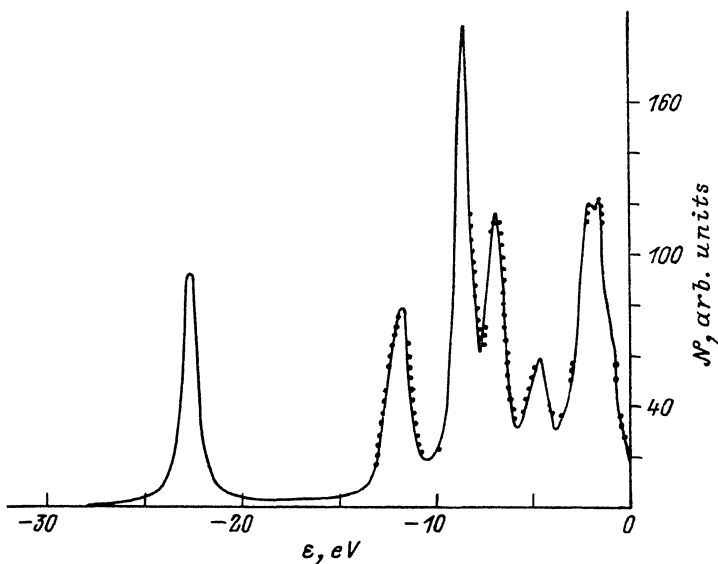
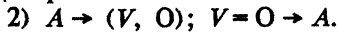


Рис. 6. Плотность состояний кластера $O-Si_4H_{12}(C_{2v})$ при координате атома кислорода $z_O = -0.6$ а.е. (сплошная линия) и $z_O = -1.2$ а. е. (точечная).

Как мы уже говорили, без облучения в образце существует некоторая концентрация A -центров, так как введение дефектов осуществляется в процессе выращивания кристалла, нагревания и т. д. При взаимодействии падающей частицы с атомом кислорода в позиции A -центра как в направлении $\langle 001 \rangle$, так и в направлении $\langle 111 \rangle$, возвращающая сила меняет знак (рис. 5, кривые 2, 3). Следовательно, атом кислорода совершает колебательные движения около некоторой точки равновесия. Из рис. 5 (кривые 1, 2) видно, что природа смещения по оси $\langle 001 \rangle$ собственного атома Si и примесного атома O различна. Кислород и кремний заряжены отрицательно (таблица), однако искажение их гибридных орбиталей происходит неодинаково. Для атома O уменьшается заселенность $2p_z$ -орбитали из-за $p-p$ -взаимодействия атома O с атомом Si, в то время как заселенность $3p_z$ -орбитали кремния растет. При движении атома O по оси z почти не меняется плотность состояний (\mathcal{N}) кластера $O + Si_4H_{12}(C_{2v})$ (рис. 6), в отличие от кластера $Si + Si_4H_{12}(C_{2v})$, где уровень симметрии $4b_2$ при росте z_{Si} продвигается вверх по зоне. \mathcal{N} , равная сумме парциальных плотностей s - и p -состояний (N), рассчитывается путем лоренцева уширения валентных одноэлектронных уровней ϵ_i :

$$\mathcal{N} = \sum_{n_i} N_{n_i} = \sum_{n,i} \sum_i f_{ni} \gamma / \pi [(\epsilon - \epsilon_i)^2 + \gamma^2],$$

где f_{ni} — маликеновская заселенность nl -атомного состояния в i -ой молекулярной орбитали, γ — параметр уширения, $\gamma = 0.4$. Так, при смещении Si от $z = 0.2$ до $z = 1.0$ а. е., или $\Delta z = 0.42 \text{ \AA}$, уровень $4b_2$ поднимается на $\Delta \epsilon (4b_2) = 0.6$ эВ. Отсюда у собственного межузельного атома Si возможно проявление донорных свойств. Энергетический барьер для ухода атома O из A -центра в междоузлие ≈ 3 эВ. Это рассмотрение приводит к следующей реакции распада и образования A -центра.



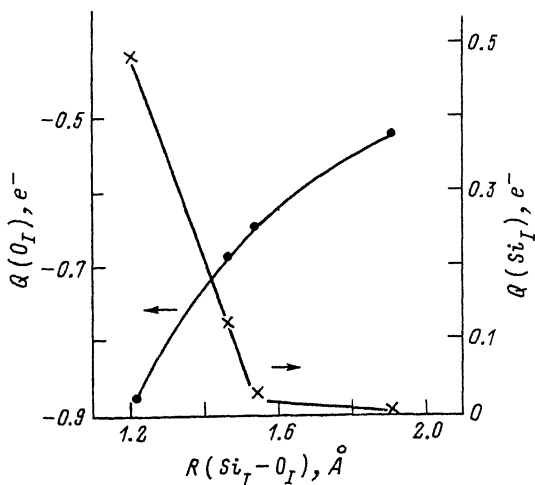


Рис. 7. Заряды на атомах Si_I и O_I при вариации их координат.

Расщепленная пара ($Si_I + O_I$) при облучении может быть разрушена двояким образом: либо при смещении Si_I , тогда имеем

3) $Si_I; A$,

либо при смещении O_I , тогда получаем

4) $Si, O_I, O + V \rightarrow A$.

Разрушение расщепленной пары происходит почти без изменения картины энергетических уровней (рис. 2), в то время как заряды на атомах Si_I и O_I меняются немонотонно. При $R(Si-O) > 1.5 \text{ \AA}$ заряд на атоме Si_I близок к нулю (рис. 7), возвращающая сила при смещении $Si_I - F_3 = 10.3 \text{ эВ/\AA}$ (рис. 8) и при смещении $O_I - F_4 = 4.8 \text{ эВ/\AA}$.

И все-таки концентрация возникающих A -центров недостаточна для их регистрации методом ЭПР, так как (еще раз напомним) самым глубоким минимумом обладает связецентрированная конфигурация (рис. 1, b), комплекс, в котором задействован кислород. Следовательно, для ее возбуждения потребуются большая энергия падающих электронов, что автоматически приводит к увеличению пороговой энергии смещения. Полная энергия комплекса ($Si-O-Si$) приведена на рис. 3, a . Минимальная энергия реализуется, когда атом O находится посередине между двумя атомами Si , из них один, $Si(5)$, смещен по

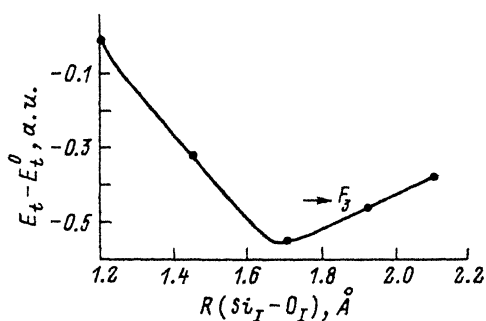


Рис. 8. Потенциальная энергия при движении атома O_I в конфигурации расщепленной пары. $E_t^0 = -1236.0 \text{ а. е.}$

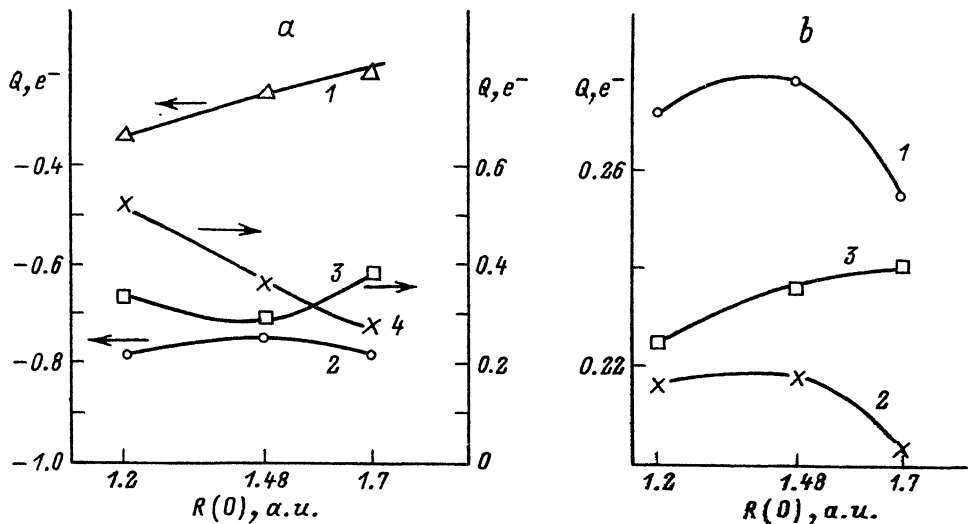


Рис. 9. Электростатические характеристики атомов кластера Si—O—Si—Si₃H₁₂. а — заряды на атомах: 1 — Si, 2 — O, 3 — Si (4), 4 — Si (5). б — интегралы перекрытия: 1 — Q [O—Si (4)], 2 — Q [O—Si (5)], 3 — Q [Si (5)—Si (1)].

(III) до центра треугольника, другой остается в узле. 2 атома кремния, завершающие эту структуру, не находятся в эквивалентных положениях, так как один, Si (5), образует s^2p^2 -гибридизацию, а другой, Si (4), — sp^3 -гибридизацию. Отсюда отличаются и их зарядовые характеристики (рис. 9, а), и интегралы перекрытия (рис. 9, б), причем прочность связи Si (4)—O больше, чем для Si (5)—O, а зонная картина почти неизменна (рис. 3, б). Разрушение данного центра, который, как мы уже говорили, является электрически неактивным, может идти следующими путями: если выбивается Si (4), то

5) Si₁, A,

если же выбивается O, то

б) Si, O₁; O + V → A.

Дифференцирование кривой на рис. 3, а дает величину возвращающей силы для атома кислорода $F_5 \approx 35.3 \text{ эВ/\text{А}}$, т. е. значительно большую, чем в предыдущих случаях, поэтому и энергия падающей частицы должна быть больше. Так что при экспериментальном наблюдении А-центров, как и следует из работы [7], пороговая энергия равна $T_d = 20.4 \text{ эВ}$ и, значит, больше, чем в других экспериментах при комнатной температуре. При понижении температуры облучения состояния с меньшей энергией, например состояния комплексов Si₁+O₁, оказываются незанятыми, а заполнено только состояние с наименьшей энергией — BC, вследствие чего пороговая энергия возрастает, что и наблюдается экспериментально.

Для O₂ + Si₄H₁₂ рассчитаны электронная и геометрическая структуры при центрально-симметричном расположении двух атомов кислорода (симметрия D_{2d}). Были найдены различные связанные структуры комплекса, характеризующиеся разным заполнением уровней 9b₂ и 10a₁. Наиболее низкой энергии соответствует структура с межъядерным расстоянием $R(O_1 - O_1) = 2.67 \text{ \AA}$. Соответствующая электронная конфигурация имеет верхний заполненный уровень 9b₂, отделенный от низшего вакантного уровня 10a₁* зазором в 1.2 эВ. Конфигурации в основном состоянии 10a₁²9b₂⁰ и 10a₁¹9b₂¹ имеют донорные уровни вблизи края зоны проводимости ($\approx E_c - 0.2 \text{ эВ}$). Однако эти конфигурации, характеризуемые меньшими

длинами связей, по-видимому, являются нестабильными, поскольку вблизи минимумов их потенциальных энергий находятся точки, в которых происходит пересечение уровней $10a_1$ и $9b_2$, где наблюдается смена электронных конфигураций. Глубина локального минимума полной энергии < 0.2 эВ, что сравнимо с kT при температуре распада термодоноров (> 450 °С). Поэтому комплекс будет разваливаться, один атом кислорода, уходя, будет диффундировать по кристаллу, а другой образует стабильный комплекс — А-центр.

7) O_i, A .

Заметим, что после образования пары Френкеля или другого промежуточного комплекса процессы миграции и образования новых комплексов из компонентов происходят безактивационно или с энергией, значительно меньше пороговой.

Таким образом, путем сравнения пороговой энергии, полученной при регистрации А-центров методом ЭПР и в расчетах, мы показали, что имеется несколько каналов образования А-центров, возникающих при разрушении различных конфигураций. Однако самым решающим для заключения о величине T_d является канал разрушения ВС-цепочки (Si—O—Si), так как, во-первых, это конфигурация с самым глубоким минимумом полной энергии, во-вторых, оказывается, что довольно много кислорода в образце находится в связанном состоянии, в противном случае пороговая энергия смещения с образованием близкой пары $V + Si_i$ равнялась бы $T_d \approx 13$ эВ. В то же время оценена роль коллективных эффектов в процессе образования дефектов [25], и, согласно нашим расчетам, величина энергии возбуждения составляет ~ 6 эВ. Что касается вопроса об анизотропии пороговой энергии образования дефектов, то, как следует из расчетов, картина роста полной энергии при смещении собственного атома Si из узла в направлениях $\langle 001 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ различна (рис. 4), что скажется на величине пороговой энергии. Однако наблюдаемую анизотропию при регистрации А-центров смоделировать не представляется возможным, так как понижается симметрия рассматриваемой системы, а кластеры твердого тела низкой симметрии, типа C_{1h} и некоторые другие, плохо поддаются машинному расчету.

Изложенные механизмы образования и распада А-центров в кремнии не исключают дополнительных источников появления как атомов кислорода, так и собственных атомов из более сложных комплексов с участием атомов примеси. Распад сложных комплексов может привести к увеличению эффективного значения пороговой энергии. Действительно, как и наблюдали авторы работы [9], эффективное значение пороговой энергии смещения для кремния составляет $T_d^{eff} = 38—40$ эВ. Оно отличается от значения T_d почти в 2 раза, и, возможно, это различие объясняется еще и тем фактом, что для образования термически устойчивых дефектов должно иметь место их пространственное разделение приблизительно на 2 межатомных расстояния. Рассмотрение таких разделенных пар в нашем кластере проводить некорректно, поэтому мы учитывали образование близких пар.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] G. D. Watkins, J. W. Corbett. Phys. Rev., 121, 1001 (1961).
- [2] Дж. Корбетт, Ж. Бургуэн. В кн.: Точечные дефекты в твердых телах. М. (1979).
- [3] В. С. Вавилов, В. М. Пацкевич, Б. Я. Юрков, П. Я. Глазунов. ФТТ, 2, 1431 (1960).
- [4] Т. И. Коломенская, С. В. Разумовский, С. И. Винтовкин. ФТП, 1, 789 (1967).
- [5] R. L. Novak. Bull. Am. Phys. Soc., 8, 235 (1963).
- [6] P. C. Banbury. In: Radiation Effects in Semicond. (ed. by F. L. Vook). N. Y. (1968).
- [7] Н. Н. Герасименко, А. В. Двуреченский, В. И. Панов, Л. С. Смирнов. ФТП, 6, 991 (1972).
- [8] Ж. Бургуэн, М. Ланно. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М. (1985).
- [9] Л. С. Берман, Н. А. Витовский, В. Н. Ломасов, В. Н. Ткаченко. ФТП, 24, 1816 (1990).
- [10] F. Zeitz. Disc. Faraday Soc., 5, 271 (1949).
- [11] W. Kohn. Phys. Rev. A, 94, 1409 (1954).

- [12] R. Bänerlein. In: Radiation Damage in Solids (ed. by D. Billington). N. Y. (1962).
- [13] Ю. Н. Книжников. Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев (1971).
- [14] А. Ф. Аккерман, В. П. Глумов, Г. С. Мякенькая. Препринт ИФВЭ АН КазССР, ПП-9 (1973).
- [15] G. Vemski. J. Appl. Phys., 30, 1195 (1959).
- [16] Г. Л. Гуцев, Г. С. Мякенькая. ФТП, 22, 1153 (1988).
- [17] G. S. Myakenkaya, G. L. Gutsev, N. N. Gerasimenko, V. V. Frolov, M. A. Chubisov, J. Corbett. In: Proc. VII Int. Conf. IBMM-90, USA, AP-48, p. 86.
- [18] Г. Л. Гуцев, Г. С. Мякенькая. ФТП, 22, 1219 (1988).
- [19] J. C. Bourgoin, J. G. Corbett. Phys. Lett. A, 38, 135 (1972).
- [20] Y. Bar-Yam, J. D. Joannopoulos. Phys. Rev. B, 30, 2216 (1984).
- [21] Г. Л. Гуцев, Г. С. Мякенькая. ФТП, 23, 1042 (1989).
- [22] G. L. Gutsev, G. S. Myakenkaya, V. V. Frolov, V. B. Glazman. Phys. St. Sol. (b), 153, 659 (1989).
- [23] G. S. Myakenkaya, G. L. Gutsev, N. N. Gerasimenko. In: Proc. Int. Conf. Sci. Techn. Def. Control Semicond., 347. Yokahama (1989).
- [24] G. S. Myakenkaya, G. L. Gutsev, Yu. Obukhov, V. M. Samoylov. Preprint ITF 127-88, Moscow (1988).
- [25] В. И. Панов, Л. С. Смирнов. ФТП, 7, 212 (1973).

Редактор Л. В. Шаронова
