

©1995 г.

СВОЙСТВА ВИСТАБИЛЬНОЙ ПАРЫ  $C_iC_s$  В КРЕМНИИ

*В.М.Сирацкий, В.И.Шатовцов, В.Л.Шиндич,  
Л.И.Шпидар, И.И.Ясковец*

Институт физики Национальной академии наук Украины,  
252650, Киев, Украина  
(Получена 27 мая 1993 г. Принята к печати 31 января 1995 г.)

Обсуждается микроскопическая модель бистабильного дефекта  $C_iC_s$ , имеющего различные конфигурации в разных зарядовых состояниях. На основании простых оценок энергии различных состояний  $C_iC_s$  установлена природа асимметрии адиабатических потенциалов, соответствующих различным конфигурациям дефекта.

Возникающие при облучении в кристаллических полупроводниках дефекты представляют собой, как правило, сложные образования, включающие в свой состав атомы как матричного вещества, так и примеси. В отличие от дефектов кулоновского типа [1], радиационные дефекты приводят к появлению в запрещенной зоне глубоких уровней. Причина состоит в том, что электрически активными (участвующими в обмене носителями заряда с зонами) фрагментами таких дефектов являются оборванные или искаженные связи между атомами, входящими в состав дефекта. В силу этого изменение зарядового состояния радиационных дефектов приводит к появлению дополнительных химических связей между компонентами дефекта (либо уничтожению имеющихся) и, следовательно, сопровождается изменением конфигурации всей дефектной квазимолекулы. Таким образом, полная энергия дефекта определяется не только числом локализованных на нем электронов, но и конфигурацией атомов и связей, входящих в состав дефектной молекулы.

Стабильные и метастабильные состояния дефекта определяются минимумами энергии  $E = \min E(j, x) = E(j, x_m)$ . Здесь  $x$  — обобщенная координата, описывающая изменение конфигурации дефекта, а  $x_m$  — ее значение, минимизирующее  $E(j, x)$  при заданном числе заполнения  $j$ .

В обычных метастабильных дефектах типа донорно-акцепторных пар (например,  $F_iA_s$ , где  $F_i$  — межузельный атом железа, а  $A_s$  — атом акцептора в положении замещения) при разных числах заполнения  $j$

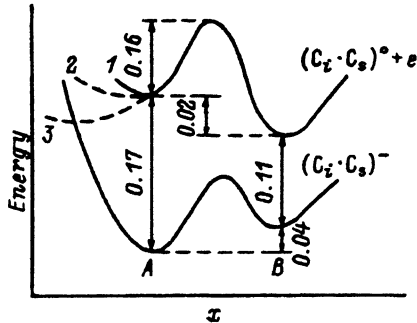


Рис. 1. Конфигурационно-координатная модель дефекта  $C_iC_s$ . Энергетические зазоры указаны в эВ.

стабильной является одна и та же конфигурация. Однако, например, в случае дефекта  $C_iC_s$  в кремнии разным зарядовым состояниям соответствуют разные стабильные конфигурации (рис. 1). Такую асимметрию иногда связывают с тем, что в относительных вероятностях нахождения дефектов в той или иной конфигурации проявляется колебательный вклад в энтропию [2]. Здесь мы покажем, что упомянутая асимметрия в случае дефекта  $C_iC_s$  в кремнии имеет микроскопическую природу, обусловленную характером распределения электронной плотности на дефекте.

Вероятность нахождения дефекта при заданном числе электронного заполнения  $j$  ( $j = 0, 1, \dots$ ) в состоянии с энергией  $E(j, x)$  определяется каноническим распределением

$$P(x, j) = C \exp\{-[E(x, j) - j\zeta]/kT\}, \quad (1)$$

где  $\zeta$  — уровень Ферми, а нормировочная константа  $C$  определяется условием

$$\sum_j \int dx P(x, j) = 1.$$

Энергия  $E(x, j)$  может иметь достаточно сложную зависимость от конфигурационной координаты  $x$ . Однако для нас представляет интерес вероятность нахождения дефекта в  $j$ -м зарядовом состоянии, определяемая выражением

$$P(j) = \frac{\int dx \exp\{-[E(x, j) - j\zeta]/kT\}}{\sum_j \int dx \exp\{-[E(x, j) - j\zeta]/kT\}}. \quad (2)$$

Видно, что основной вклад в интегралы, фигурирующие в (2), дают окрестности минимумов  $E(j, x_m)$ , вблизи которых

$$E(x, j) \simeq E(j, x_m) + (1/2)d^2 E(x, j)/dx^2 + \dots$$

Поэтому после введения обозначения  $k_{aj} = d^2 E(x, j)/dx^2|_{x_a}$  получим  $\int dx \exp[-E(x, j)] \simeq \sum_a (2\pi/k_{aj})^{1/2} \exp[-E(x_a, j)]$ , где суммирование ведется по всем минимумам конфигурации  $A$ . Величина  $k_{aj}$  имеет смысл

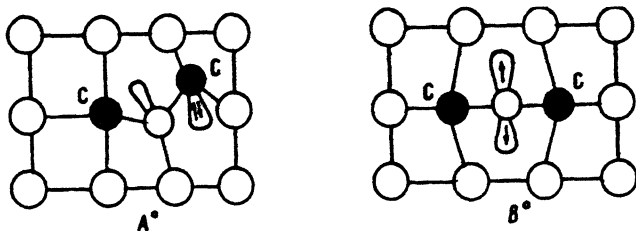


Рис. 2. Микроскопическая структура дефекта  $C_iC_s$  в нейтральном состоянии в разных атомных конфигурациях.

упругой константы при числе заполнения  $j$  в конфигурации  $A$ . Таким образом, отношение вероятностей нахождения дефектов в разных конфигурациях  $A, B$  при соответствующих числах заполнения  $j$  и  $i$  равно

$$P_a(j)/P_b(i) = \exp \left[ -\frac{E(x_a, j) - E(x_b, i) - (1/2)kT \ln(k_{aj}/k_{bi})}{kT} \right]. \quad (3)$$

Величины  $k_{aj}$  определяются степенью деформационной восприимчивости данной конфигурации и могут в принципе различаться на порядок, как это имеет место, например, в халькогенидных стеклообразных полупроводниках [3]. В таких случаях при построении конфигурационно-координатных моделей на основании экспериментальных данных по определению относительных вероятностей реализации той или иной конфигурации (см. также [4]) учет вклада колебательной энтропии действительно необходим. В случае дефекта  $C_iC_s$  в кремнии разность минимумов адиабатических потенциалов конфигураций  $A$  и  $B$  составляет  $\approx 0.02$  эВ, как это следует из экспериментальных данных, полученных в области температур  $\sim 100$  К. Чтобы дать соответствующий вклад в относительные вероятности реализации конфигураций за счет энтропийных членов, необходимы отношения  $k_{aj}/k_{bj} > 10^2$ . В случае дефекта  $C_iC_s$ , в котором все атомы связаны жесткими ковалентными связями, причем при изменении  $j$  число связей в данной конфигурации не меняется, приведенное отношение упругих констант представляется маловероятным.

Теперь обратимся к микроскопическим моделям дефекта  $C_iC_s$ , который может находиться в двух атомных конфигурациях  $A$  и  $B$  (рис. 2). Полный анализ адиабатических потенциалов конфигураций этого дефекта, разумеется, требует квантово-механического рассмотрения многочастичной задачи с учетом симметрии электронных состояний. Однако имея в виду лишь качественную сторону дела, воспользуемся простым энергетическим анализом, применявшимся в теории электронных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников, обусловленных наличием центров с отрицательной корреляционной энергией [5]. Энергии дефекта в этих конфигурациях в отсутствие лишнего электрона (отсчет ведется от  $s$ -уровня атома углерода) равны

$$E(B^0) = 3P_{Si} + 6P_C - 8E(C - Si) + E_{def}(B^0),$$

$$E(A^0) = 2P_{Si} + 7E(C - Si) - E(Si - Si) + U_C - U(C - Si) + E_{def}(A^0), \quad (4)$$

где  $P_{Si}$  ( $P_C$ ) — энергия электронов на  $p$ -уровне атома Si (C),  $E(C-Si)$  ( $E(Si-Si)$ ) — энергия связи между атомами кремния и углерода (кремния и кремния),  $U_C$  — эффективная энергия кулоновского взаимодействия электронов на оборванной  $sp^3$ -связи углерода, а  $U(C-Si)$  — энергия кулоновского притяжения между положительно заряженным атомом Si и отрицательно заряженным атомом C. Возможное изменение величин энергий связи между атомами в обеих дефектных конфигурациях по сравнению с ненарушенным кристаллом учитывается введением соответствующих энергий деформации  $E_{def}$ .

Как можно показать, среди других возможных распределений электронов в случае конфигурации A приведенное на рис. 2 имеет наименьшую энергию в силу большей электроотрицательности атома C. Именно такая конфигурация наблюдается экспериментально в родственном дефекте  $C_i$  [6].

В отрицательно заряженном состоянии лишний электрон локализуется на оборванной связи атома кремния, так что для энергий дефекта в конфигурациях A и B имеем

$$E(B^-) = 4P_{Si} + 6P_C - 8E(C-Si) + U(Si) + E_{def}(B^-),$$

$$E(A^-) = 3P_{Si} + 7P_C - 7E(C-Si) - E(Si-Si) + U_C + E_{def}(A^-), \quad (5)$$

Асимметрия в рассматриваемой конфигурационно-координатной модели есть

$$\Delta(AB) = [E(A^0) - E(B^0)] - [E(A^-) - E(B^-)] = U(Si) - U(C-Si) + \delta. \quad (6)$$

Нетрудно убедиться, что этот результат остается в силе и в том случае, когда в конфигурации B атом Si связан с атомами C посредством  $p$ -, а не  $sp^3$ -связей, как это предполагалось выше:

Величина  $\delta$ , фигурирующая в (3), определяется выражением

$$\delta = [E_{def}(A^0) - E_{def}(A^-)] - [E_{def}(B^0) - E_{def}(B^-)],$$

т. е. равна разности энергий автолокализации носителей заряда в конфигурациях A и B и, следовательно,  $\Delta(AB)$  не зависит от изменения характера связей между атомами в дефектной молекуле, обусловленного перестройкой конфигурации дефектной молекулы. Таким образом, упомянутая асимметрия адиабатических потенциалов имеет электронное происхождение. Поскольку в межузельном положении атом C находится в расщепленном состоянии (совместно с атомом Si), то  $U(Si)$  и  $U(C-Si)$  — величины одного порядка ( $U(Si) \geq U(C-Si)$  [7]). Величина  $\delta$ , равная разности энергий автолокализации электрона в конфигурациях A и B, очевидно, имеет порядок величины разности  $U(Si) - U(C-Si)$  (автолокализация происходит на оборванных связях, а не на связывающих состояниях, как это имеет место, например, в случае вакансий в  $p$ -Si).

Как отмечалось в работе [4], в конфигурации B стоков сдвиг отсутствует. Из приведенного рассмотрения следует, что этот сдвиг можно ожидать в конфигурации A, поскольку в положении  $A^-$  кулоновское

взаимодействие между атомами Si и C отсутствует, и поэтому возможно смещение конфигурации по сравнению с состоянием  $A^0$ . В связи с этим можно ожидать, что конфигурационно-координатная модель дефекта  $C_iC_s$  будет иметь вид, представленный на рис. 1 кривыми 2 или 3, а не 1 как это обычно предполагается [4]. Если реализуется случай 3, то энергия активации перехода  $A^- \rightarrow A^0$  будет совпадать с энергетическим положением уровня дефекта  $C_iC_s$  в конфигурации A.

Таким образом, используемый здесь простой подход позволил выяснить природу особенностей конфигурационно-координатной модели дефекта  $C_iC_s$ , приводящих к наличию двух путей перехода дефекта в нейтральное состояние:  $A^- \rightarrow A^0$  и  $A^- \rightarrow B^- \rightarrow B^0 + e$ . Если энергия активации первого процесса равна  $\varepsilon_a \simeq 0.17$  эВ, то второго —  $\varepsilon_a + E(B^0) - E(A^0) = 0.15$  эВ. По этой причине заполнение дефекта  $C_iC_s$  происходит по второму процессу, и в холловских измерениях проявляется именно эта энергия, а не  $\varepsilon_a$  (см. также работу [8]).

### Список литературы

- [1] J.A. van Vechten, C.D. Thurmand. Phys. Rev., **14**, 3539 (1976).
- [2] H.W. Branz, R.S. Crandal. Appl. Phys. Lett., **55**, 2634 (1989); B. Hamilton, A.R. Peaker, S. Pantelides. Phys. Rev. Lett., **61**, 1627 (1988).
- [3] М.И. Клиггер. УФН, **152**, 623 (1987).
- [4] L.W. Sang, X.D. Zhan, B.W. Benson, G.D. Watkins. Phys. Rev., **42**, 5765 (1990).
- [5] M. Kastner. J. Non-Cryst. Sol., **31**, 223 (1978); R.A. Street, N.F. Mott. Phys. Rev. Lett., **35**, 1293 (1975).
- [6] G.D. Watkins, K.L. Brower. Phys. Rev. Lett., **36**, 1329 (1976).
- [7] Л.И. Шпинар, И.И. Ясковец, М.И. Клиггер. ФТП, **24** (1990).
- [8] В.М. Сирацкий, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич, Л.И. Шпинар, И.И. Ясковец, ФТП, **24**, 1795 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова