

УДК 539.2 : 530.145 : 518.12

© 1990

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВАКАНСИИ КРЕМНИЯ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ

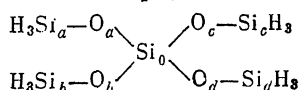
Е. М. Дианов, В. О. Соколов, В. Б. Сулимов

В кластерной модели с помощью квантовохимического метода МЧПДП/3 рассчитаны свойства вакансии кремния в кварцевом стекле в зарядовых состояниях $V_{Si}^{\pm 2}$, V_{Si}^0 , V_{Si}^+ , V_{Si}^{2+} с учетом релаксации атомов кислорода первой координационной сферы дефекта.

В последние годы активно исследуются собственные и примесные дефекты, обуславливающие оптическое поглощение в кварцевом стекле, являющемся основным материалом для изготовления волоконных световодов с малыми потерями. Основное внимание уделяется дефектам, возникающим вблизи кислородных узлов атомной сетки ν -SiO₂. Такие дефекты подробно изучались и в наших работах [1-8] методом численного моделирования. Однако не меньший интерес представляют дефекты, образующиеся в кремниевых узлах атомной сетки ν -SiO₂, например в связи с проблемами волоконной оптики интересны свойства примесей замещения — атомов углерода и германия. Поэтому возникает задача изучения свойств подобных дефектов методом численного моделирования в рамках единой модели и с помощью единого расчетного метода. Настоящая работа посвящена простейшему дефекту — вакансии кремния V_{Si} .

Вакансия кремния изучалась ранее в теоретических работах [9, 10] с помощью различных вариантов метода сильной связи без учета как пространственной зависимости матричных элементов, так и релаксации атомного окружения дефекта. По-видимому, именно столь упрощенный подход стал причиной явной противоречивости результатов работ [9, 10]. Так, в [9] не найдено каких-либо состояний дефекта в запрещенной зоне диоксида кремния, соответственно отсутствует и оптическое поглощение. В [10] обнаружено локализованное состояние вакансии, лежащее в запрещенной зоне, причем переход электрона с этого уровня в зону проводимости сопровождается оптическим поглощением вблизи 7.6 эВ. Поэтому изучение вакансии кремния представляет заметный интерес.

Расчеты свойств V_{Si} выполнены с помощью полумпирического квантовохимического метода МЧПДП/3 [11] в рамках кластерной модели ν -SiO₂. Детали использованного подхода и, в частности, критерий выбора кластера излагались достаточно подробно в [1]. Для моделирования дефектов, образующихся вблизи кремниевого узла, необходимо использовать кластер, в центре которого находится именно этот узел. Минимальный кластер, удовлетворяющий условиям орбитальной стехиометрии [12] с учетом использования водородоподобных атомов H для насыщения оборванных связей поверхностных атомов кластера, имеет вид



Условие орбитальной стехиометрии [12] заключается в требовании включения в число рассматриваемых атомных орбиталей лишь тех, которые

участвуют в образовании связей между атомами кластера, причем состав орбиталей должен отвечать стехиометрии вещества. В случае SiO_2 следовало бы учесть по одной sp^3 -гибридной орбитали каждого из периферийных атомов Si, образующих связи с атомами O. Однако вместо этого мы использовали атомы H для насыщения остальных sp^3 -гибридных орбиталей каждого из атомов Si; как показывают расчеты, это дает удовлетворительные результаты при выполнении требования фиксированной геометрии SiH_3 -групп (длина связи Si—H 1.5 Å, угол H—Si—H $109^\circ 27'$). С учетом только орбиталей, участвующих в связях между реальными атомами, состав кластера выражается формулой $\text{Si}_{(1+1/4)}\text{O}_4 = \text{Si}_2\text{O}_4$, т. е. стехиометричен.

Контрольные расчеты свойств такого кластера показали, что он вполне удовлетворительно описывает как геометрическую, так и электронную структуру диоксида кремния. Путем минимизации полной энергии кластера были определены длины связей Si—O и углы Эйлера, определяющие ориентацию центрального SiO_4 -тетраэдра, который мог вращаться как целое

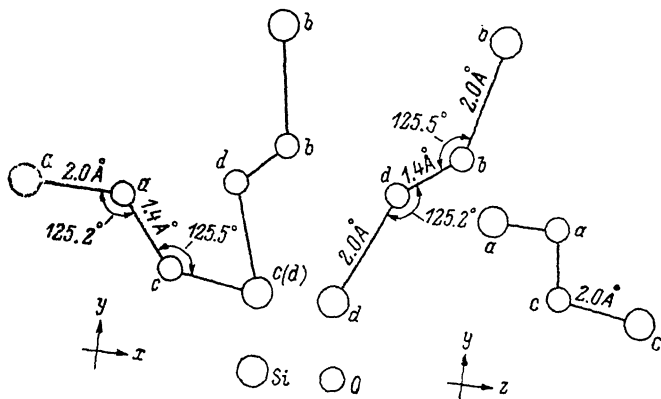


Рис. 1. Расположение атомов дефекта V_{Si}^0 (a, b, c, d — индексы атомов).

вокруг фиксированного атома Si_0 . Атомы Si_a, b, c, d были также фиксированы в положениях, отвечающих идеальной сетке диоксида кремния. Углы O—Si—O не изменялись и были равны $109^\circ 27'$, а углы Si—O—Si определялись ориентацией SiO_4 -тетраэдра и положением атомов кислорода O_a, b, c, d на соответствующих тетраэдрических осях (эти положения, т. е. расстояния Si_0 — O_a, b, c, d , также оптимизировались). Группы SiH_3 могли поворачиваться как целое вокруг атомов кремния в соответствии с перемещениями атомов кислорода, так что углы O—Si—H всегда составляли $109^\circ 27'$.

Полученные в результате длины связей Si—O составляют 1.63 Å, углы Si—O—Si равны приблизительно 138° , а SiO_4 -тетраэдры развернуты на 25° . Эти параметры близки как к вычисленным ранее для кластера с центральным атомом кислорода, так и к средним экспериментальным значениям [1]. Полученные в расчете ширина запрещенной зоны (10.5 эВ), заряды атомов Si и O (+1.33 |e| и -0.66 |e| соответственно), плотность состояний для разрешенных зон близки как к результатам наших предшествующих расчетов на основе кластера с центральным атомом кислорода, так и к экспериментальным характеристикам [1].

Вакансия V_{Si} моделировалась путем удаления центрального атома Si_0 . Релаксация атомов кислорода первой координационной сферы V_{Si} ($\text{O}_a, \text{O}_b, \text{O}_c, \text{O}_d$) изучалась с помощью минимизации полной энергии кластера по отношению к трем координатам каждого из этих атомов. Атомы кремния второй координационной сферы дефекта ($\text{Si}_a, \text{Si}_b, \text{Si}_c, \text{Si}_d$) были фиксированы в положениях, отвечающих узлам идеальной сетки $\nu\text{-SiO}_2$, группы SiH_3 могли поворачиваться как целое вокруг этих фиксированных атомов кремния в соответствии с перемещениями атомов кислорода, так что углы O—Si—H и H—Si—H оставались тетраэдрическими ($109^\circ 28'$). Были изу-

чены зарядовые состояния вакансии V_{Si}^0 , V_{Si}^{-1} , V_{Si}^{-2} , V_{Si}^{+1} и V_{Si}^{+2} (зарядовые состояния моделировались за счет изменения полного заряда кластера). Расчеты показали, что строение и свойства V_{Si} существенно зависят от зарядового состояния дефекта.

На рис. 1 изображено расположение атомов первой и второй координационных сфер дефекта V_{Si}^0 . Видно, что в процессе релаксации атомы кислорода O_a и O_c , O_b и O_d попарно сближаются, так что соответствующие связи Si—O отклоняются в среднем на 9.5° от своих первоначальных направлений, отвечающих идеальной сетке ν -SiO₂. В результате образуются атомные цепочки $\equiv Si_a - O_a - O_c - Si_c \equiv$ и $\equiv Si_b - O_b - O_d - Si_d \equiv$, каждая из которых по существу представляет собой пероксидный мостик с расстоянием Si—Si, равным 5.03 Å. Свойства пероксидного мостика и их зависимость от расстояния Si—Si изучались в наших работах [6-8], где было получено, в частности, значение равновесного расстояния Si—Si в пероксидном мостике 4.30 Å. Таким образом, пероксидные мостики в V_{Si}^0 несколько «растянуты» по сравнению с изолированным дефектом. В [6-8] изучались также свойства пероксидного мостика для расстояния Si—Si, равного 5.0 Å. Поэтому остановимся на основных отличиях свойств атомных цепочек $\equiv Si - O - O - Si \equiv$ в V_{Si}^0 от свойств такого растянутого мостика. Эти отличия обусловлены близким расположением двух цепочек в V_{Si}^0 (расстояния $O_a - O_b$, $O_a - O_d$, $O_c - O_b$, $O_c - O_d$ в среднем составляют 3.3 Å) и заметным взаимодействием между ними, приводящим к смещению электронной плотности с атомов кислорода на атомы кремния, вследствие чего их полные заряды уменьшаются по абсолютной величине на 0.15 |e| и 0.37 |e| соответственно по сравнению с пероксидным мостиком (табл. 1 и [6-8]), связи Si—O ослабевают на 12 %, а связи O—O усиливаются на 6 % по сравнению с тем же дефектом [6-8]. Кроме того, взаимодействие между атомами кремния и кислорода, принадлежащими одной цепочке, но непосредственно не связанными между собой (например, $Si_a - O_c$ и т. п.), энергия которого в пероксидном мостике составляет -1.8 эВ [6-8], ослабляется в среднем в пять раз. Для двух цепочек $\equiv Si - O - O - Si \equiv$ такие изменения приводят к повышению суммарной энергии образования приблизительно на 13.5 эВ по сравнению с двумя изолированными пероксидными мостиками (энергия образования пероксидного мостика, т. е. разность энергии образования бездефектного и дефектного кластеров, для расстояния Si—Si, равного 5 Å, составляет 1.8 эВ [6-8]). С учетом энергии образования бездефектного кластера, равной -10.2 эВ, и энергии образования дефекта V_{Si}^0 (+5.4 эВ) находим, что для образования дефекта V_{Si}^0 требуется энергия 15.6 эВ. Таким образом, взаимодействие между цепочками $\equiv Si - O - O - Si \equiv$ в V_{Si}^0 снижает энергию образования этого дефекта всего на 1.5 эВ или на 10 %, в то время как остальная часть (около 90 %) энергии образования V_{Si}^0 обусловлена взаимодействием атомов в пределах каждой цепочки. Описанные выше изменения этого взаимодействия обусловлены лишь ко-

Таблица 1
Заряды атомов дефекта, |e|

| Si _a | Si _b | Si _c | Si _d | O _a | O _b | O _c | O _d |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| +1.17 | +0.93 | +1.17 | +0.94 | -0.69 | -0.17 | -0.69 | -0.17 |
| +0.91 | +1.13 | +0.91 | +1.12 | -0.20 | -0.49 | -0.20 | -0.49 |
| +0.90 | +0.90 | +0.90 | +0.90 | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 |
| +1.13 | +1.11 | +1.23 | +1.12 | -0.25 | -0.29 | -0.24 | -0.24 |
| +1.10 | +1.10 | +1.10 | +1.10 | -0.18 | -0.18 | -0.18 | -0.18 |

Примечание. Строки 1-5 относятся к заряду кластера -2, -1, 0, +1, +2 соответственно. Заряды фрагмента $\equiv Si - O - O - Si \equiv$ и двух фрагментов $\equiv Si - O$ составляют соответственно 0, -1.00 |e|, -1.00 |e| в зарядовом состоянии V_{Si}^0 и 0, -0.5 |e|, -0.5 |e| в зарядовом состоянии V_{Si}^{-1} .

личественными изменениями структуры состояний, ответственных за это взаимодействие; в качественном же отношении эти состояния практически те же, что и в случае пероксидного мостика [6-8].

Образование V_{Si}^0 сопровождается разрывом четырех связей Si—O. Отсюда следует оценка энергии диссоциации связи Si—O в ν -SiO₂: $15.6/4 = 3.9$ эВ, что близко к ранее найденному в наших расчетах значению 3.5 эВ [13] и хорошо согласуется с экспериментальными данными [14, 15].

Дефект V_{Si}^0 образует шесть уровней в запрещенной зоне диоксида кремния (рис. 2, а): причем четыре нижних попарно вырождены (небольшое расщепление верхней пары этих уровней обусловлено, по-видимому, кластерными эффектами) и двукратно заполнены электронами. Два верхних уровня не заполнены и также вырождены. Волновые функции состояний дефекта приведены в табл. 2. В ней припняты следующие обозначения. В столбце 3s указана одна из четырех пар атомов внутренней части кластера: Si_a, O_a и т. п. В каждой клетке таблицы через запятую указано несколько целых чисел, определяющих десятые доли значения коэффициента

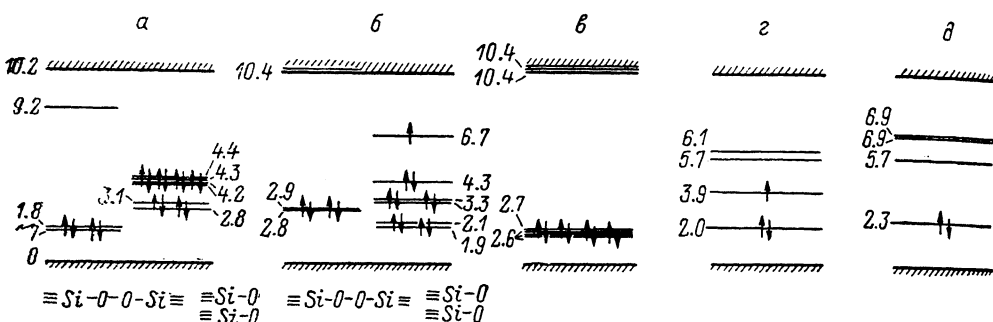


Рис. 2. Схемы уровней вакансии кремния в зарядовых состояниях V_{Si}^{2-} (а), V_{Si}^{-} (б), V_{Si}^0 (в), V_{Si}^{2+} (г).

при соответствующей атомной орбитали. Знак указывает знак этого коэффициента. Порядковый номер целого числа в клетке, считая слева направо и сверху вниз, определяет номер соответствующей молекулярной орбитали, относящейся к уровню энергии в щели плотности состояний («запрещенной зоне» SiO₂). Уровни энергии пронумерованы в порядке возрастания их энергии, отсчитываемой от верхнего края валентной зоны SiO₂ (точнее, от самого верхнего заполненного уровня в бездефектном кластере). Пример: в клетке, находящейся на пересечении столбца 2s и строки 0, для атома кислорода O_a последней (шестой) стоит число —0.2. Это означает, что в волновой функции верхнего уровня нейтральной вакансии кремния присутствует член $-0.2 \varphi_s(O_a)$. Направления осей координат показаны на рис. 1. Видно, что волновые функции двукратно заполненных уровней дефекта представляют собой линейные комбинации волновых функций заполненных состояний двух пероксидных мостиков [8].

В дипольном приближении разрешен переход электрона с каждого из уровней 3 и 4 на оба незаполненных уровня 5 и 6 (рис. 2, в). Как следует из табл. 2 при таких переходах происходит перенос электронной плотности на одну из цепочек $\equiv Si-O-O-Si \equiv$. Сила осциллятора переходов составляет $f \sim 10^{-1}$. Для оценки энергии переходов следует использовать разность энергий уровней с учетом поправки на взаимодействие электронов, равной разности кулоновского и обменного интегралов между начальным и конечным состояниями. В приближении МЧПДП эта поправка выражается через внутриатомные кулоновские и обменные интегралы, являющиеся параметрами метода, и составляет в данном случае 2.5 эВ. Таким образом, энергия переходов равна приблизительно 5.2 эВ (240 нм).

В зарядовом состоянии V_{Si}^{2+} связи между атомами кислорода не образуются, так что дефект представляет собой четыре близко расположенные

Таблица 2

Коэффициенты разложения по атомным орбиталам молекулярных орбиталей состояний вакансии, уровни которых расположены в щели плотности состояний

| | Кремний | | | | | Кислород | | | | | Полный заряд кластера Q | |
|---|--|--|--|---|---|--|--|--|---|---|--|---------------------|
| | | | | | | | | | | | | |
| | 3s | 3p _x | 3p _y | 3p _z | 2s | 2p _x | 2p _y | 2p _z | 2p _x | 2p _y | | 2p _z |
| a | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 2, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 1 4, 2, 2, 5 | -4, 4, 0, -6 -2, -1, -1, -3 | 0, 0, 0, 0 -2, -1, -1, -3 | 0, 0, 0, 0 -3, -3, -3, -3 | 0, 0, 0, 0 -3, 0, 2 -5, -3, 2 | +2 +1 |
| b | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | -1, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | -1, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 2, 3, 0 -5, -2, -2, 6 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 | 3, 3, 5, 0 0, 0, 0, 0 | +2 +1 |
| c | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0, 1 1, 1, -3 | 0, 0, 2 2, 0, 0, 0 0, 0, 0 | 0, 0, 0 3, 3, 0, 0 0, 0 | 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0 | 0, 0, 0, 0 2, 2, 0, 0 0, 0 | 0, 0, 0, 0 -3, 3, 3, 3 -1, 1, 1, 6 3, 3 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 2, -1, -3, 3 3, 3, 0 | 2, -3, -3, 3 -5, -5, 0, 1 1, 1 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 -4, 3, 0 0, 0, 0, -5, 5, 5 | 2, -2, 0, -4, 0 0, -5, 4, 0 -2, -2, 3 3, 3, 3, 3, 4, 2 | 2, -2, 0, -3 0, 3, -2, 0 3, 3, 3, 3, 5, 4, 2 | +2 +1 0 -1 |
| d | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0, -1 1, 0, 0, 0 0, 0 | 2, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 -2, 2, 0, 0 0, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0, 0 2, -2, 0, 0 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0, -2, 0 -2, 0, 0 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, -2, 2, 0 | 0, 0, 0, 0 -3, -4, 5, 0 2, -2, -3, 0 -3, 3, -3, 3 3, -3, 3, 0 -4, 5 | 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 0, 0, 0, 0 -2, 2, 0, 0 -0, 0 | -3, -4, 5, 0 2, -2, -3, 0 -3, 3, -3, 3 3, -3, 3, 0 -4, 5 | -1, 0, 2, 0 0, 0, 0, 0 -2, 1, 3, -3 -3, 4, 5, -1 | -1, 0, 2, 0 0, 0, 0, 0 -2, 1, 3, -3 -3, 4, 5, -1 | -1, 0, -2, 0 4, -3, -5, 0 +4, -3, 0, 0 0 -2, 2, -6, 1 -3, 3 | +2 +1 0 -1 |

(и потому сильно взаимодействующие между собой) группы $\equiv\text{Si}-\text{O}$ (рис. 3). Соответственно электронная структура дефекта V_{Si}^+ существенно отличается от дефекта V_{Si}^0 . Прежде всего следует отметить усиление связей $\text{Si}-\text{O}$ за счет перемещения электронной плотности с атомов Si на эти связи и за счет изменения структуры состояний, ответственных за них: вместо трех- и четырехцентровых орбиталей, характерных для пероксидного мостика [6-8] и сохраняющихся в дефекте V_{Si}^0 , в дефекте V_{Si}^+ связи $\text{Si}-\text{O}$ обусловлены двухцентровыми орбиталями, образованными связывающими комбинациями sp -гибридных орбиталей атомов кремния и $2p$ -состояний атомов кислорода. В результате энергия взаимодействия $\text{Si}-\text{O}$ существенно (на 70 %) возрастает, приближаясь, как и длины связей $\text{Si}-\text{O}$, к значениям, характерным для регулярной сетки $v\text{-SiO}_2$. Усиление взаимодействия $\text{Si}-\text{O}$ с избытком в 3.5 эВ компенсирует исчезновение связей $\text{O}-\text{O}$. Тем не менее за счет уменьшения внутрицентрового (одноатомного) притяжения элект-

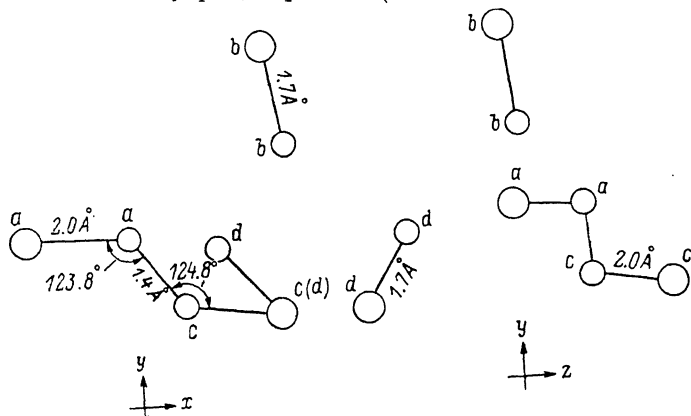


Рис. 3. Расположение атомов дефекта V_{Si}^+ (a, b, c, d — индексы атомов).

тронов на атомах кремния вследствие уменьшения электронной плотности на этих атомах энергия образования кластера для V_{Si}^+ оказывается на 12.8 эВ выше, чем для V_{Si}^0 .

Дефект V_{Si}^+ образует четыре уровня в средней части запрещенной зоны $v\text{-SiO}_2$ (рис. 2, ε), волновые функции которых приведены в табл. 2 (направление осей координат показано на рис. 3).

Неспаренный электрон, находящийся на втором уровне, характеризуется g -фактором ЭПР с $g_{\parallel} \approx 1.998$, $g_{\perp} \approx 2.002$ и испытывает сверхтонкое взаимодействие с ядрами трех атомов кислорода (приблизительно одинаковой интенсивности). В дипольном приближении разрешены переходы этого электрона на оба верхних (незаполненных) уровня. Энергии переходов составляют 1.8 эВ (700 нм) и 2.2 эВ (530 нм), силы осцилляторов $\sim 10^{-1}$. Как видно из табл. 2, волновые функции первого и второго уровней имеют сходное строение. Поэтому разрешены также переходы электрона с нижнего (двукратно заполненного) уровня на оба верхних. С учетом поправки на взаимодействие электронов, составляющей приблизительно 1.9 эВ, энергии этих переходов совпадают с приведенными выше; совпадают и силы осцилляторов. Таким образом, дефект V_{Si}^+ характеризуется поглощением в области 500—700 нм и сигналом ЭПР с аксиальным g -фактором.

Удаление второго электрона с дефекта V_{Si} сопровождается его дальнейшей перестройкой: в зарядовом состоянии V_{Si}^+ снова возникает притяжение O_a-O_c и O_b-O_d (однако очень слабое), обусловленное ковалентным взаимодействием, и образуются две цепочки $\equiv\text{Si}_a-\text{O}_a \dots \text{O}_c-\text{Si}_c \equiv$ и $\equiv\text{Si}_b-\text{O}_b \dots \text{O}_d-\text{Si}_d \equiv$, конфигурация и свойства которых уже не совпадают с пероксидным мостиком. В целом электронная структура V_{Si}^+ и свойства связей $\text{Si}-\text{O}$ в этом дефекте ближе к V_{Si}^+ , чем к V_{Si}^0 . Возникновение слабого притяжения между атомами кислорода при переходе к зарядовому состоянию V_{Si}^+ объясняется исчезновением отталкивания между

этими атомами, которое в зарядовом состоянии V_{Si}^+ обусловлено электроном, находящимся на втором уровне, волновая функция которого образована $2p$ -орбиталями атомов кислорода в несвязывающих и антисвязывающих комбинациях.

Дефект V_{Si}^+ образует в запрещенной зоне r - SiO_2 четыре уровня, причем верхние (незаполненные) уровни можно считать вырожденными (рис. 2, δ). Волновые функции приведены в табл. 2.

Расположение атомов кремния совпадает с показанным на рис. 1, а расположение атомов кислорода отличается от показанного на рис. 1 сокращением длин связей $Si-O$ от 2.04 до 1.66 Å, вследствие чего расстояния $O-O$ в цепочках увеличиваются от 1.44 до 2.35 Å; направления осей координат показаны на рис. 1.

Как видно, волновые функции в зарядовых состояниях V_{Si}^+ и V_{Si}^{2+} имеют разную структуру. Этим объясняется исчезновение разрешенных переходов между уровнями дефекта при удалении электрона с V_{Si}^+ и переходе к V_{Si}^{2+} . Очевидно, что этот дефект непарамагнитен.

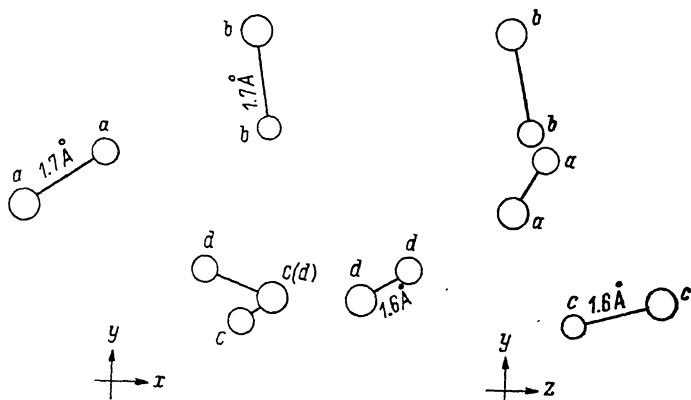


Рис. 4. Расположение атомов дефекта V_{Si}^- (a, b, c, d — индексы атомов).

Наличие двух незаполненных уровней вблизи края зоны проводимости в зарядовом состоянии V_{Si}^2+ позволяет предположить, что возможен захват одного или двух электронов на этих уровнях с переходом дефекта в зарядовые состояния V_{Si}^+ и V_{Si}^0 соответственно. Рассмотрим результаты расчетов этих зарядовых состояний. Расположение атомов в V_{Si}^- показано на рис. 4, а некоторые данные о V_{Si}^- и V_{Si}^0 приведены в табл. 1 (расположение атомов V_{Si}^0 лишь незначительно отличается от V_{Si}^-).

Общей существенной чертой дефектов V_{Si}^- и V_{Si}^0 , отличающей их от других зарядовых состояний вакансии, является наличие одной цепочки $\equiv Si-O-O-Si \equiv$ и двух групп $\equiv Si-O$ (рис. 4), взаимодействующих между собой. Как показали расчеты, в обоих зарядовых состояниях может образоваться как цепочка $\equiv Si_a-O_a-O_b-Si_c \equiv$ (этот случай приведен на рис. 4 и в табл. 1 для V_{Si}^-), так и цепочка $\equiv Si_b-O_b-O_c-Si_d \equiv$ (этот случай приведен в табл. 1 для V_{Si}^0), что объясняется антисвязывающим характером волновых функций незаполненных вырожденных уровней зарядового состояния V_{Si}^0 по отношению к парам атомов O_b-O_c и O_a-O_c соответственно: захват электрона на один из этих уровней приводит к разрыву либо связи O_b-O_c , либо связи O_a-O_c . Как видно из табл. 1, цепочки $\equiv Si-O-O-Si \equiv$ в зарядовых состояниях V_{Si}^- и V_{Si}^0 имеют практически одинаковые свойства, совпадающие со свойствами таких цепочек в V_{Si}^+ , и представляют собой «растянутые» пероксидные мостики [6-8]. В результате разрыва связи $O-O$ в одной из цепочек $\equiv Si-O-O-Si \equiv$ в дефекте V_{Si}^0 и локализации дополнительного электрона (электронов) на фрагментах $\equiv Si-O$ в V_{Si}^- и V_{Si}^0 в этих фрагментах существенно сокращаются расстояния $Si-O$, а энергия взаимодействия $Si-O$ возрастает почти вдвое по сравнению с V_{Si}^+ . Благодаря этому обстоятельству исчезновение одной из связей $O-O$ с избыт-

ком компенсируется и в зарядовом состоянии V_{Si}^- энергия образования кластера оказывается на 2.3 эВ ниже, чем в состоянии V_{Si}^0 . В зарядовом состоянии V_{Si}^{2-} взаимное кулоновское (ионное) отталкивание атомов кислорода фрагментов $\equiv Si-O$ приводит к небольшому (0.8 эВ) повышению энергии образования кластера по сравнению с V_{Si}^- . Таким образом, из всех изученных зарядовых состояний наиболее выгодным в энергетическом отношении оказывается V_{Si}^- . Поэтому дефект V_{Si}^0 действительно является электронной ловушкой.

Структура состояний, ответственных за связи атомов дефекта в цепочке $\equiv Si-O-O-Si \equiv$ и в группах $\equiv Si-O$, вполне аналогична структуре подобных состояний в пероксидном мостике [6-8] и в немостиковом атоме кислорода [13] соответственно. Взаимодействие фрагментов дефектов V_{Si}^- и V_{Si}^{2-} между собой приводит к заметному смещению уровней, образуемых этими фрагментами в запрещенной зоне $v=SiO_2$ по сравнению с изолированными дефектами, и к перемешиванию состояний двух фрагментов $\equiv Si-O$ между собой (рис. 2, а, б). Волновые функции уровней дефекта для зарядовых состояний V_{Si}^- и V_{Si}^{2-} отличаются лишь заменой $O_a \leftrightarrow O_b$ и $O_c \leftrightarrow O_d$ с соответствующим поворотом осей координат. Поэтому в табл. 2 приведены явные выражения лишь для волновых функций дефекта в зарядовом состоянии V_{Si}^- .

Направление осей координат показано на рис. 4. Из табл. 2 видно, что состояния пероксидного мостика, лежащие в запрещенной зоне $v-SiO_2$, сохраняются и в зарядовых состояниях V_{Si}^- и V_{Si}^{2-} , а состояния, образуемые фрагментами $\equiv Si-O$, представляют собой симметричные и антисимметричные комбинации состояний этих фрагментов, т. е. состояний двух немостиковых атомов кислорода [13].

В зарядовом состоянии V_{Si}^- неспаренный электрон находится на верхнем (шестом) уровне, относящемся к фрагментам $\equiv Si-O$, и испытывает сверхтонкое взаимодействие одинаковой интенсивности с ядрами двух атомов кислорода O_b и O_d . Это состояние характеризуется сигналом ЭПР с $g_1 \approx 2.000$, $g_2 \approx 2.003$. Зарядовое состояние V_{Si}^{2-} , очевидно, непарамагнитно.

Как известно [13, 14], для немостикового атома кислорода характерно оптическое поглощение при 2.0 и 4.75 эВ, обусловленное переходами между уровнями этого дефекта. В зарядовом состоянии V_{Si}^- соответствующие переходы сильно ослаблены ($f \leq 10^{-3}$) вследствие взаимного влияния фрагментов $\equiv Si-O$, приводящего к смешиванию волновых функций, и в пределах точности расчета должны рассматриваться как запрещенные. В зарядовом состоянии V_{Si}^{2-} все уровни, относящиеся к фрагментам $\equiv Si-O$, двукратно заполнены и переходы между ними невозможны (рис. 2, а). С другой стороны, переходы между состояниями пероксидного мостика также запрещены [6-8]. Таким образом, захват электрона на вакансию кремния V_{Si}^0 должен сопровождаться исчезновением оптического поглощения.

Во всех изученных зарядовых состояниях энергия образования дефекта (равная разности энергий образования кластеров для дефектов V_{Si}^- и идеального кластера, равной -10.2 эВ) оказывается значительно выше, чем для дефектов, образующихся вблизи кислородных узлов в $v-SiO_2$, и составляет +14.1, +13.3, +15.6, +28.4 и +40.8 эВ в зарядовых состояниях V_{Si}^{2-} , V_{Si}^- , V_{Si}^0 , V_{Si}^+ и V_{Si}^{2+} соответственно. Как видно, наиболее выгодны отрицательно заряженные и нейтральное состояния вакансии. Поэтому можно ожидать, что вакансия кремния образуется преимущественно в сильно неравновесных процессах, причем в ионизационных процессах (например, под действием жесткого γ -излучения, нейтронов или ионов) могут возникать дефекты V_{Si}^{2-} , V_{Si}^- , V_{Si}^0 (за счет захвата электрона или дырки возможен последующий переход в наиболее выгодное состояние V_{Si}^-), а в тепловых (например, при особо быстром охлаждении расплава) — дефект V_{Si}^+ . Таким образом, в зависимости от характера воздействия на кварцевое стекло наиболее вероятным и наблюдаемым эффектом, связанным с вакансиями кремния, будет возникновение либо поглощения в области 240 нм в отсутствие сигнала ЭПР, либо сигнала ЭПР с $g_1 \approx 2.000$, $g_2 - g_1 \approx 0.003$.

в отсутствие оптического поглощения. Заметим, что положение полосы поглощения непарамагнитного дефекта V^3Si (240 нм) такое же, как и у известных кислородно-дефицитных центров [16, 17], интерпретируемых в настоящее время либо как нейтральная вакансия кислорода, либо как двухкоординированный кремний, и это может влиять на интерпретацию экспериментов.

Список литературы

- [1] Sokolov V. O., Sulimov V. B. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1986. V. 135. N 1. P. 369—377.
- [2] Sokolov V. O., Sulimov V. B. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1986. V. 137. N 2. P. K167—K170.
- [3] Dianov E. M., Sokolov V. O., Sulimov V. B. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1988. V. 147. N 1. P. 261—266.
- [4] Дианов Е. М., Соколов В. О., Сулимов В. Б. // *Физ. и хим. стекла*. 1987. Т. 13. № 5. С. 774—776.
- [5] Edwards A. H., Fowler W. B. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1985. V. 46. N 7. P. 841—857.
- [6] Соколов В. О., Сулимов В. Б. // *Изв. вузов, физика*. 1987. Т. 30. № 4. С. 34—38.
- [7] Sokolov V. O., Sulimov V. B. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1987. V. 142. N 1. P. K7—K12.
- [8] Дианов Е. М., Соколов В. О., Сулимов В. Б. // *Высококачественные вещества*. 1988. № 2. С. 197—203.
- [9] Ciraci S., Erkos S. // *Sol. St. Comm.* 1981. V. 40. N 8. P. 801—803.
- [10] Gupta R. R. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N 10. P. 7274—7276.
- [11] Bingham R. C., Dewar M. J. S., Lo D. H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. N 6. P. 1285—1311.
- [12] Литинский А. О. // *Журн. структ. хим.* 1982. Т. 23. № 4. С. 40—55.
- [13] Дианов Е. М., Соколов В. О., Сулимов В. Б. // *Тр. Ин-та общей физики АН СССР* 1988. Т. 15. С. 127—139.
- [14] Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом стеклообразном SiO_2 . Рига, 1985. 244 с.
- [15] Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф. *Физическая химия силикатов*. М., 1988. 400 с.
- [16] Амосов А. В. *Стеклообразное состояние*. Л., 1983. С. 155.
- [17] Skuia L. N., Streletsky A. N., Pakovich A. B. // *Sol. St. Comm.* 1984. V. 50. N 12. P. 1069—1070.

Институт общей физики АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
3 февраля 1989 г.
В окончательной редакции
26 апреля 1990 г.