

ДЭЯР И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ БОРА В 6H-SiC

Т. Л. Петренко, В. В. Тесленко, Е. Н. Мохов

Институт полупроводников Академии наук Украины, 252650, Киев, Украина
(Получена 10.02.1992. Принята к печати 2.03.1992)

Впервые зарегистрирован спектр двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) в карбиде кремния, легированном бором. Определены константы сверхтонкого и квадрупольного взаимодействия для примесного центра бора с аксиальной симметрией g -тензора. В предположении, что основным является невырожденное A -состояние, в рамках метода МО ЛКАО проанализировано квадрупольное взаимодействие с ядром ^{11}B . Предложена модель примесного центра бора в виде π -электронного радикала BC_3 планарной конфигурации. Показано, что такая модель позволяет качественно объяснить особенности сверхтонкого взаимодействия с ядром ^{11}B .

Введение. Бор в карбиде кремния (SiC) является глубоким акцептором с уровнем залегания 0.4—0.7 эВ [1]. Известно также, что бор в виде неконтролируемой примеси практически всегда присутствует даже в специально не легированных кристаллах и является активатором фото- и электролюминесценции, что свидетельствует о важности этой примеси для технических применений. Наиболее информативным методом для изучения электронной структуры примеси бора в 6H-SiC оказался метод ЭПР высокого разрешения [2]. В этой работе описаны спектры ЭПР B_1 , B_2 и B_3 , соответствующие трем кристаллографически неэквивалентным позициям решетки, причем последний характеризуется аксиальной симметрией тензоров g и A . Однако отнесение спектров B_1 , B_2 , B_3 к определенным кристаллографическим позициям в [2] с нашей точки зрения некорректно. Из анализа сверхтонкого взаимодействия с ядрами ^{13}C в этой работе сделан вывод о замещении кремния бором (B_{Si}), что противоречит выводам работы [3], где считается, что бор замещает углерод (B_{C}). Одним из наиболее информативных методов определения местоположения центра является метод ДЭЯР. Однако попытка обнаружить ДЭЯР [3] оказалась неудачной.

В настоящей работе получен спектр ДЭЯР для трех кристаллографически неэквивалентных центров. Константы спинового гамильтониана удалось определить только для примесного центра бора, которому соответствует спектр ЭПР B_3 . Это связано с низкой симметрией спектров ЭПР и ДЭЯР для двух других позиций и сильным перекрытием спектров ЭПР. Кроме того, в настоящей работе рассмотрены особенности электронной структуры центра B_3 в 6H-SiC, основанные на полученных нами экспериментальных данных по ЭПР и ДЭЯР.

Экспериментальные данные

Исследовались образцы 6H-SiC p -типа, легированные бором в процессе диффузии при 1800—2000 °С. Методика получения и анализа политипного состава образцов описана в [4].

Спектр стационарного ДЭЯР для центра B_3 в 6H-SiC исследовался на супергетеродинном радиоспектрометре 3 см диапазона при 1.7—4.2 К. Спектр

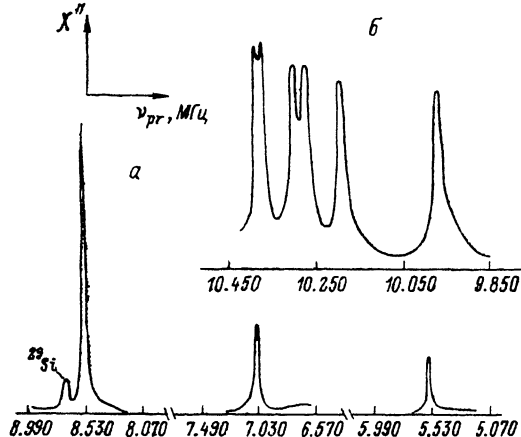


Рис. 1. Вид квадрупольного триплета в спектре ДЭЯР для ядер ^{11}B при посадке на высокополевое крыло линии ЭПР ($H \parallel c$) (а) и линии ДЭЯР, соответствующей СТВ с ядрами ^{29}Si для одной из координационных сфер (б). H лежит в плоскости $\{T\bar{5}, 2, 13, 0\}$ и составляет угол $\theta = 36^\circ$ с осью кристалла.

ДЭЯР достаточной интенсивности удалось зарегистрировать только на некоторых образцах. На рис. 1 показана часть спектра ДЭЯР, соответствующая сверхтонкому (СТВ) и квадрупольному (КВ) взаимодействию с ядрами ^{11}B и ^{29}Si . Идентификация магнитных изотопов, порождающих данную линию ДЭЯР, осуществлялась путем определения магнитного момента соответствующего ядра при $H \parallel c$ с помощью соотношений

$$d\nu_{pr}/dH \approx g\beta_{\text{я}}, \quad \nu_{pr} = \nu_{\text{л}} + A/2, \quad (1)$$

где $\nu_{\text{л}} = g_{\text{я}}\beta_{\text{я}}H$, а ν_{pr} — наблюдаемая частота ДЭЯР. Изменение резонансного магнитного поля H осуществлялось перестройкой частоты генератора СВЧ. Сепарация линий ДЭЯР, соответствующих спектру V_3 , проводилась путем исследования зависимости интенсивности этих линий от «посадки» магнитного поля на различные участки спектра ЭПР при ориентациях $H \parallel c$ и $H \perp c$, для которых перекрытие спектров ЭПР наименьшее.

Для определения констант СТВ и КВ была изучена угловая зависимость частот ДЭЯР в плоскостях $\{T\bar{5}, 2, 13, 0\}$ и $\{0001\}$.

Экспериментально наблюдавшиеся угловые зависимости линий ДЭЯР ^{29}Si для пяти координационных сфер (КС) центра V_3 приведены на рис. 2. Для интерпретации экспериментальных угловых зависимостей рассмотрим возможные типы КС для кремниевых узлов, так как экспериментально наблюдается СТВ только с ядрами ^{29}Si . Под координационной сферой понимается совокупность атомов решетки, переходящих друг в друга при операциях точечной группы симметрии дефекта. В табл. 1 приведены все возможные типы КС, в которых могут находиться магнитные изотопы ^{29}Si в предположении, что реализуется модель V_{Si} . Однако табл. 1 справедлива и в случае V_{C} . Более того, данные табл. 1 не меняются в зависимости от того, какую из трех кристаллографических позиций в решетке занимает бор. Из сравнения угловых зависимостей частот ДЭЯР и данных табл. 1 видно, что только на основании соображений симметрии ни по данным ДЭЯР, ни тем более ЭПР в принципе невозможно установить, какой из трех кристаллографических позиций решетки и какой модели замещения (V_{Si} или V_{C}) соответствует исследуемый экспериментальный ЭПР спектр V_3 . Однако расстояние от КС до примеси бора будет зависеть от позиции бора в решетке. Например, в

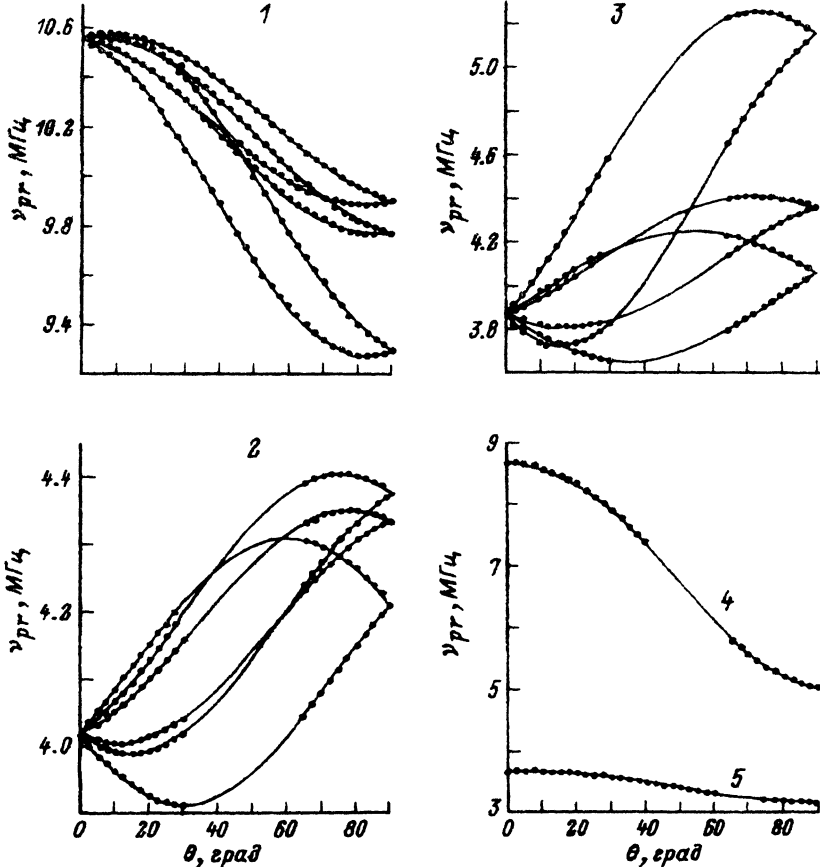


Рис. 2. Угловые зависимости частот ДЭЯР ядер ^{29}Si в плоскости $\{111, 2, 13, 0\}$ для координационных сфер 1-5, θ — угол между направлениями магнитного поля и осью с кристалла. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет.

случае V_C ближайшая кремниевая КС для всех трех кристаллографических неэквивалентных позиций находится на расстоянии $3d$, соответствующем длине связи Si—C. В случае же модели V_{Si} для гексагональной позиции решетки эта сфера находится на расстоянии $12d$. Таким образом, для определения местоположения примеси бора в решетке $6H\text{-SiC}$ и определения КС, в которой находится изотоп ^{29}Si , необходимо привлекать другие соображения, не связанные с симметрией, например величины констант СТВ и КВ, которые в значительной степени определяются расстоянием. Угловые зависимости частот ДЭЯР для определения СТВ с ядрами ^{29}Si спектра V_3 описывались соотношением [5]






$$\nu_{pr} = [(MA - \nu_n)^2 + M^2B^2]^{1/2},$$

$$A = \sum_{pq} l_p A_{pq} h_q, \quad B^2 = \sum_{pqr} l_p l_r A_{pq} A_{rq} - A^2,$$

$$l_q = \sum_p h_p g_{pq} / g,$$

(2)

Возможные типы координационных сфер решетки
6H-SiC(B)

№ КС	Вид КС	Симметрия комплекса ¹¹ B—ядро ²⁹ Si в дан- ной КС	Количество линий в спектре ДЭЯР	
			H c	H ⊥ c
1		C _{3v}	1	1
2		C _s	1	3
3		C ₁	1	6
4		C _s	1	3
5		C ₁	1	6

Примечание. ● — атомы Si, ось c перпендикулярна плоскости рисунков и проходит через центр соответствующей КС.

Таблица 2

Константы сверхтонкого и квадрупольного взаимодействия центра B₃
в 6H-SiC(B)

№ КС	Главные значения тензора СТВ, МГц			φ, град	Симметрия КС	Q', МГц	Изотоп
	A _{xx}	A _{yy}	A _{zz}				
1	25.62	24.21	26.68	7.8	C _s	—	²⁹ Si
2	3.21	3.01	2.22	30.5	C _s	—	²⁹ Si
3	2.02	4.92	1.83	16.3	C _s	—	²⁹ Si
4	4.39	4.39	11.67	0	C _s	—	²⁹ Si
5	0.70	0.70	1.77	0	C ₁ или C _s	—	²⁹ Si
6	±3.94	±3.94	±4.99	0	C _{3v}	0.75	¹¹ B

$$g = \sqrt{\sum_{pq} h_p h_q \sum_r g_{pr} g_{qr}},$$

где $M = \pm 1/2$, h_p — направляющие косинусы магнитного поля, A_{pq} и g_{pq} — компоненты тензора СТВ и g -тензора. СТВ и КВ с собственным ядром ¹¹B рассчитывалось с точностью до второго порядка по квадрупольному взаимодействию согласно [6]. Экспериментально определенные константы спинового гамильтониана приведены в табл. 2. При этом оси координат выбраны так, что ось $z' \parallel c$, ось y' направлена на ядро кремния, а начало координат совпадает с центром КС. Ось x' совпадает с осью x главной системы координат, φ — угол поворота главной системы координат x, y, z вокруг оси x' . Абсолютные знаки констант СТВ не определялись. Величина Q' определяется выражением

$$Q' = e^2 q Q / 6, \quad (3)$$

где q — градиент электрического поля на ядре ¹¹B, а Q — ядерный квадрупольный момент. КС 4 и 5 являются «квазиаксиальными», так как для них справедливо

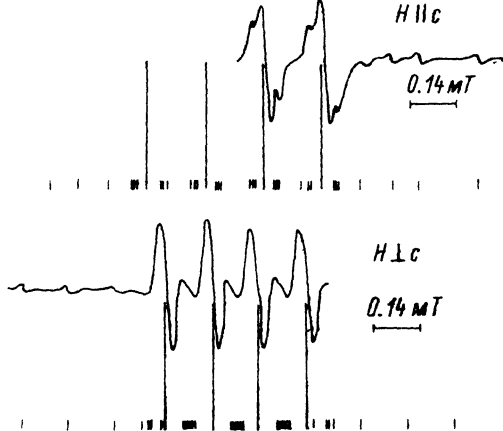


Рис. 3. Сравнение рассчитанного с помощью констант из табл. 2 спектра ЭПР B_3 с экспериментальным, полученным на третьей гармонике частоты модуляции.

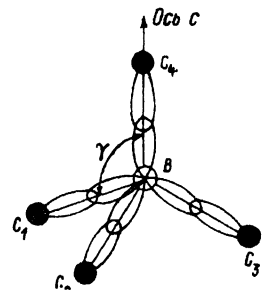
лишь приближенное равенство $A_{xx} = A_{yy}$. Это проявляется в том, что при направлениях магнитного поля, промежуточных между $H \parallel c$ и $H \perp c$, наблюдается расщепление соответствующих линий, однако масштаб рис. 2 (см. КС 4 и 5) не позволяет показать это расщепление (полное расщепление для КС 4 и 5 составляет соответственно 100 и 30 кГц). Следует отметить то важное обстоятельство, что не была обнаружена КС с аксиальным СТВ с ядром ^{29}Si . Это является аргументом в пользу модели B_{Si} , исходя из сравнения расстояний бор—кремний для случаев B_{Si} и B_{C} (соответственно $3d$ и $12d$).

В спектре ЭПР в кристаллах с малой концентрацией бора и соответственно более узкими линиями наблюдалась дополнительная структура, не описанная в предыдущих работах. Для улучшения разрешения в спектре ЭПР нами использовалась техника детектирования на третьей гармонике частоты модуляции при $F_m = 33$ кГц. На рис. 3 представлены экспериментально наблюдаемый спектр ЭПР B_3 (сплошная кривая) и рассчитанный с использованием констант СТВ (вертикальные отрезки), полученных методом ДЭЯР. Ввиду того, что спектр ЭПР B_3 накладывается на спектры B_1 и B_2 , на рис. 3 показана только часть экспериментального спектра B_3 , которая не искажена перекрытием. Интенсивность соответствующих сателлитов в спектре ЭПР полагалась пропорциональной вероятности попадания магнитного изотопа в КС, содержащую $n = 3$ атомов:

$$P = nx(1-x)^{n-1}, \quad (4)$$

где $x = 0.047$ — естественная концентрация ^{29}Si . Из рис. 3 видно, что наблюдается хорошее совпадение расчетного и экспериментального спектров ЭПР B_3 . В одном из кристаллов $6H\text{-SiC}$ с низким уровнем легирования бором спектр ЭПР B_3 оказался светочувствительным. При 60 К в этом образце наблюдались обычные спектры B_1 , B_2 , B_3 от неэквивалентных позиций в решетке, но при понижении температуры до 30 К спектр B_3 значительно уменьшался по интенсивности относительно B_1 и B_2 . При подсветке видимым светом интенсивность спектра B_3 восстанавливалась. Этот экспериментальный факт можно интерпретировать следующим образом. Каждой из трех кристаллографических позиций соответствуют различные, хотя и достаточно близкие, акцепторные уровни залегания в запрещенной зоне. В данном образце уровень легирования различными примесями и степень компенсации случайно оказались такими, что уровень Ферми при 30 К лежит выше уровня B_3 , но ниже B_1 и B_2 , а при 60 К — ниже всех трех

Рис. 4. Модель молекулы дефекта BC_4 с точечной симметрией C_{3v} (ось C_3 совпадает с осью c кристалла) для примесного центра бора. В — атом бора, $C_1—C_4$ — атомы углерода. Схематически показаны ГАО χ_σ (В) и χ_σ (С).



уровней. Этот эксперимент показывает, что исследуемому центру B_3 соответствует самый мелкий акцепторный уровень, что согласуется с выводом [2]. Следует отметить, что не было обнаружено линий ДЭЯР, соответствующих СТВ с ядрами ^{13}C . Этот факт нельзя объяснить только тем, что естественное содержание этого изотопа в 4 раза меньше, чем ^{29}Si , так как отношение сигнал/шум для экспериментальных спектров ДЭЯР, как правило, было выше четырех.

Анализ квадрупольного взаимодействия с ядром ^{11}B

В этом разделе мы проведем анализ величины КВ с ядром ^{11}B . Градиент электрического поля (ГЭП) на ядре можно разбить условно на три вклада. Первый вклад — от зарядов решетки идеального SiC. Как показывает наш расчет, в модели точечных ионов этот вклад мал и составляет 60 кГц для гексагональной позиции. Малая величина этого вклада обусловлена практически идеальным тетраэдрическим ближайшим окружением кремниевого узла. Второй — вызван смещением окружающих ионов от положения равновесия при легировании бором. Он был рассчитан в предположении, что расстояние бор—углерод вдоль оси c кристалла составляет 2.89 Å [2]. Для неискаженного тетраэдра это расстояние составляет 1.89 Å. При этом соответствующий вклад составляет ~70 кГц. Таким образом, первые два вклада не могут объяснить большую величину экспериментально наблюдаемого КВ (750 кГц). И, наконец, третий вклад обусловлен перераспределением электронного заряда, возникающего при замещении кремния бором. Для того чтобы учесть этот вклад, будем предполагать, следуя [7], что основным состоянием молекулы дефекта BC_4 (рис. 4) является невырожденное А-состояние:

$$|A\rangle = \frac{1}{(3 + \mu^2)^{1/2}} [\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \mu\psi_4]. \quad (5)$$

Базисные функции для системы из семи электронов запишем в виде детерминантов Слэтера

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \pm (7!)^{-1/2} |\varphi_{1\pm}\varphi_{2\pm}\varphi_{2\mp}\varphi_{3\pm}\varphi_{3\mp}\varphi_{4\pm}\varphi_{4\mp}|, \\ \psi_2 &= \pm (7!)^{-1/2} |\varphi_{1\pm}\varphi_{1\mp}\varphi_{2\pm}\varphi_{3\pm}\varphi_{3\mp}\varphi_{4\pm}\varphi_{4\mp}|, \\ \psi_3 &= \pm (7!)^{-1/2} |\varphi_{1\pm}\varphi_{1\mp}\varphi_{2\pm}\varphi_{2\mp}\varphi_{3\pm}\varphi_{4\pm}\varphi_{4\mp}|, \\ \psi_4 &= \pm (7!)^{-1/2} |\varphi_{1\pm}\varphi_{1\mp}\varphi_{2\pm}\varphi_{2\mp}\varphi_{3\pm}\varphi_{3\mp}\varphi_{4\pm}|, \end{aligned} \quad (6)$$

где знаки «+» и «-» обозначают направление электронного спина. Функция ψ_i ($i = 1 \div 4$) соответствует локализации дырки на i -связи. Функции φ_σ определяются как связывающие двухцентровые молекулярные орбитали бор—углерод

$$\varphi_\sigma = C_B\chi_\sigma(B) + C_C\chi_\sigma(C), \quad (7)$$

где $\sigma = 1 \div 4$, $C_C, C_B > 0$, $C_B^2 + C_C^2 \approx 1$; χ_σ — гибридные атомные орбитали (ГАО) бора и углерода. Параметр μ характеризует неэквивалентность связи, парал-

дельной оси c , и остальные трех, и является величиной, определяющей степень локализации дырки на одной из молекулярных орбиталей φ_σ .

Определим градиент электрического поля в основном состоянии $|A\rangle$ на ядре ^{11}B для аксиального центра бора в 6H-SiC . Согласно общей теории для ГЭП [5], имеем:

$$q_{zz} = \int \rho(r) \frac{(3z^2 - r^2)}{r^5} dr^3, \quad (8)$$

где $\rho(r)$ — плотность электронного заряда, определяемая в нашем случае посредством

$$\rho(r) = \frac{7}{3 + \mu^2} \int |\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \mu\psi_4|^2 dr_1^2 \dots dr_3^2. \quad (9)$$

Будем пренебрегать перекрестными членами:

$$\int \psi_\sigma \psi_{\sigma'} \frac{(3z^2 - r^2)}{r^5} dr^3, \quad \sigma \neq \sigma', \quad (10)$$

так как интеграл перекрытия функций φ_σ и $\varphi_{\sigma'}$ мал, а также двухцентровыми слагаемыми в интегралах

$$\int |\varphi_\sigma|^2 \frac{(3z^2 - r^2)}{r^5} dr^3. \quad (11)$$

Таким образом, мы рассматриваем только внутриатомный вклад в ГЭП. Используя выражения для ГАО бора в случае, когда связь, параллельная оси c , отличается от трех остальных [8], получаем окончательное выражение для внутриатомного вклада в ГЭП:

$$q = -\frac{(\mu^2 - 1)}{(\mu^2 + 3)} C_B^2 \left(1 - \frac{2 \cos^2 \gamma}{\sin^2 \gamma} \right) q_{zz}^0 K, \quad (12)$$

где $K \leq 1$ — коэффициент, учитывающий некоторую степень делокализации дырки по удаленным координационным сферам, q_{zz}^0 — значение ГЭП, соответствующее одной атомной p -орбитали, γ — угол между связью B-C_4 и одной из трех остальных. Заметим, что все четыре множителя в (12), стоящие перед q_{zz}^0 , не превышают единицу. Эксперимент с атомными пучками [9] дает значение

$$Q' = eq_{zz}^0 Q / 6 = -0.898 \text{ МГц}. \quad (13)$$

Сравнивая эту величину с экспериментальной константой $Q'_{\text{эксп}} = 0.755 \text{ МГц}$, можно сделать следующие выводы.

1. Близость констант свидетельствует о том, что дырка локализована в основном в ближайшем окружении бора ($K \leq 1$), что является сильным подтверждением используемой модели.

2. $(1 - 2 \cos^2 \gamma / \sin^2 \gamma) \leq 1$. Для неискаженного тетраэдра $\gamma = 109^\circ$ и данный сомножитель обращается в нуль, а при $\gamma = 90^\circ$ он равен единице. Таким образом, тетраэдр BC_4 является деформированным вдоль оси c кристалла, так что наиболее вероятным является расположение атомов B , C_1 , C_2 , C_3 на рис. 4 в одной плоскости. К аналогичным выводам пришли авторы [2] для тетраэдра BCSi_3 на основе соотношения между изотропной и анизотропной частями СТВ с ядром ^{13}C .

3. $(\mu^2 - 1)/(\mu^2 + 3) \leq 1$, т. е. $|\mu| \gg 1$ в отличие от предположения $\mu \approx 1$ в [7].

4. Для модели $V_{Si} C_B^2 < 0.5$, а для модели $V_C 0.5 < C_B^2 < 1$. С этой точки зрения более предпочтительной может показаться модель V_C . Однако следует иметь в виду, что из-за эффектов корреляции электронов данной σ -связи в кристалле [10] величина $\langle 1/r^3 \rangle_{2p}$ для бора, вероятно, является заниженной, и на основании этих данных нельзя отдать предпочтение модели V_{Si} или V_C .

Причину искажения тетраэдра BC_4 , установленного при анализе КВ, качественно легко понять. Действительно, ковалентный радиус бора меньше, чем кремния. Поэтому равновесное расстояние бор—углерод будет меньше, чем равновесное расстояние кремний—углерод. Поскольку мы определили, что $|\mu| \gg \gg 1$, то связь $B-C_4$ (рис. 4) осуществляется в основном одним электроном, а не двумя, как для остальных трех связей. Очевидно, конфигурация идеального тетраэдра BC_4 будет неустойчивой. Расстояние $B-C_4$ будет увеличиваться по двум причинам: 1) связь, осуществляемая одним электроном, является более слабой, чем осуществляемая двумя; 2) при увеличении расстояния $B-C_4$ происходит одновременное уменьшение длин связей $B-C_1$, $B-C_2$ и $B-C_3$ (рис. 4), которые приближаются к равновесным значениям, и энергия рассматриваемого комплекса понижается.

При деформации тетраэдра вдоль связи $B-C_4$ степень гибридизации функций $\chi_\sigma(B)$ и $\psi_\sigma(C)$ в (7) сильно изменяется. Эти функции более не являются чистыми sp^3 -гибридами. При $\gamma = 90^\circ$ орбиталь $\chi_4(B)$, параллельная оси c , вырождается в чистую p -орбиталь, а орбитали $\chi_1(C) + \chi_3(C)$ являются уже чистыми sp^2 -гибридами [8].

Таким образом, модель молекулы дефекта для аксиального центра бора в $bH-SiC$ представляет собой аналог π -электронного радикала BC_3 .

Анализ сверхтонкого взаимодействия с ядром ^{11}B

В этом разделе мы попытаемся дать качественное объяснение СТВ с ядром ^{11}B в рамках предложенной в предыдущем разделе модели.

Еще в первой работе Людвиг и Вудбери [3] обращалось внимание на необычный характер СТВ с ядром ^{11}B : контактный и диполь-дипольный члены СТВ имеют противоположные знаки. Однако хорошо известно, что если неспаренный электрон находится на гибридной атомной sp -орбитали, то контактный a и диполь-дипольный члены b должны иметь одинаковый знак, определяемый знаком g_s -фактора, так как

$$a = C_s^2 \left(\frac{16\pi}{3} \right) g_s \beta_x \beta_y |\psi(0)|^2, \quad b = C_p^2 g_x \beta_x \beta_y \langle r^{-3} \rangle. \quad (14)$$

Коэффициенты $0 < C_s, C_p < 1$ определяются степенью гибридизации и степенью локализации неспаренного электрона на данной орбитали. Поскольку $a = (A_{zz} + 2A_{xx})/3$, $b = (A_{zz} - A_{xx})/3$, знаки a и b (табл. 2) противоположны.

В рамках модели π -электронного радикала BC_3 неспаренный электрон, локализованный на π -орбитали бора, не должен давать вклад в изотропное СТВ с ядром ^{11}B . Механизмы спиновой поляризации, приводящие к возникновению изотропного СТВ в π -электронных системах, интенсивно изучались квантово-химическими методами [11, 12]. Так, в [11] изотропный вклад в СТВ с ядром углерода в π -радикале CN_3 разбивался на три части, соответствующие различным механизмам спиновой поляризации:

$$a^c = {}^1a^c + {}^2a^c + {}^3a^c. \quad (15)$$

Первое слагаемое соответствует дополнительному притяжению электронов π - и σ -связи со спином α за счет обменного взаимодействия, причем всегда ${}^1\alpha^c > 0$. Второе слагаемое соответствует изменению s -характера σ -связи (т. е. степени гибридизации для электронов со спином α по сравнению со спином β). Оно возникает из-за того, что обменное взаимодействие между электронами $2s$ - и $2p_z$ -орбиталей преобладает над обменным взаимодействием между электронами $2p_y$ - и $2p_z$ -орбиталей, поэтому также ${}^2\alpha^c > 0$. Третье слагаемое в (15) соответствует разному обменному взаимодействию электрона $2p_z$ -орбитали со спином α с электронами $1s$ -оболочки со спинами α и β , а значит ${}^3\alpha^c < 0$.

Непосредственный расчет [11] для радикала CH_3 показал, что все три слагаемых в (15) по абсолютной величине сравнимы: ${}^1\alpha^c = 30.5$, ${}^2\alpha^c = 48.2$, ${}^3\alpha^c = -38.2$ Гс.

Можно ожидать, что для нашего « π -радикала» BC_3 третье слагаемое будет преобладающим и результирующая спиновая плотность скажется отрицательной. Основной причиной этого, по-видимому, является следующее. В радикале CH_3 первые два механизма эффективны, поскольку электроотрицательность углерода больше, чем водорода, поэтому заселенность валентных орбиталей углерода больше единицы.

В радикале BC_3 ситуация обратная: электроотрицательность бора меньше, чем углерода, так что заселенность sp^2 -ГАО бора определяется коэффициентом C_B^2 в (7), причем $0 < C_B^2 < 0.5$. Это приводит к существенному уменьшению слагаемых ${}^1\alpha^c$ и ${}^2\alpha^c$. В то же время заселенность внутренней $1s$ -оболочки в любом химическом соединении равна двум, и третий механизм оказывается наиболее эффективным. Для модели BC_3 мы бы имели π -радикал BSi_3 и $C_B^2 \approx 1$, так что в этом случае работали бы все три механизма и следовало бы ожидать, что $a > 0$. Эти рассуждения являются еще одним, хотя и косвенным, подтверждением модели B_{Si} .

В заключение выражаем признательность А. Б. Ройцину, Б. Д. Шаниной, А. А. Бугаю за ценные замечания и интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] M. Ikeda, H. Matsunami, T. Tanaka. Phys. Rev. B, 22, 2842 (1980).
- [2] А. Г. Зубатов, И. М. Зарицкий, С. Н. Лукин, Н. Е. Мохов, В. Г. Степанов. ФТТ, 27, 322 (1985).
- [3] H. N. Woodbury, J. W. Ludwig. Phys. Rev., 134, 1083 (1961).
- [4] Е. Н. Мохов, Ю. А. Водаков, Г. А. Ломакина. Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников, 136. Л. (1980).
- [5] М. Д. Глинчук, В. Г. Грачев, М. Ф. Дейген, А. Б. Ройцин, Л. А. Суслин. Электрические эффекты в радиоспектроскопии, 322. М. (1981).
- [6] С. С. Ищенко, Н. П. Баран, М. Ф. Дейген, М. А. Рубан, В. В. Тесленко, В. В. Удод. ЖЭТФ, 57, 763 (1969).
- [7] M. Toyama. J. Phys. Soc. Japan., 20, 1827 (1965).
- [8] А. М. Стоунхэм. Теория дефектов в твердых телах. Электронная структура дефектов в диэлектриках и полупроводниках, 569. М. (1978).
- [9] G. Wessel. Phys. Rev., 92, 1581 (1953).
- [10] И. М. Резник, К. Б. Толпыго. ФТТ, 20, 3228 (1978).
- [11] T. Yonezawa, T. Kawamura, H. Kato. J. Chem. Phys., 50, 3482 (1969).
- [12] M. Karplus. J. Chem. Phys., 35, 1312 (1961).

Редактор Ю. Н. Михалев