

- [1] Мастеров В. Ф. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 1. С. 3—23.
 [2] Мастеров В. Ф., Саморуков Б. Е. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 4. С. 625—652.
 [3] Андрианов Д. Г., Каратаев В. В., Лазарева Г. В., Муравлев Ю. Б., Савельев А. С. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 7. С. 1252—1259.
 [4] Георгица Е. И., Постолаки И. Т., Смирнов В. А., Увтила П. Г., Юлдашев Ш. У. // Материалы для полупроводниковой электроники. Кишинев, 1986. С. 155—159.
 [5] Зотова Н. В., Карандашев С. А., Матвеев Б. А., Стусь Н. М., Талалакин Г. Н., Блинец Ю. Ю. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 6. С. 1079—1084.

Тираспольский государственный
 педагогический институт
 им. Т. Г. Шевченко

Получено 6.10.1988
 Принято к печати 7.12.1988

ФТП, том 23, вып. 4, 1989

КЛАСТЕРНЫЙ РАСЧЕТ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ЗАРЯДОВ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

Грехов А. М., Кустов В. Е., Трипачко Н. А., Шаховцов В. И.

Введение дефектов (примесей, термических и радиационных дефектов) приводит к образованию в монокристалле деформационных полей. Экспериментальное и теоретическое определение характеристик полей внутренних упругих напряжений является актуальной задачей физики твердого тела [1, 2]. Значительный интерес представляет эта проблема в случае монокристаллического кремния. Для этого материала был предложен метод парамагнитных тензонзондов (МПТЗ) [3, 4], позволяющий с достаточной точностью определять величину деформационного заряда различных дефектов. Кроме того, для кремния проведено значительное количество рентгеновских измерений изменения параметра решетки при введении примесей, например кислорода [5], углерода [6, 7], германия [7, 8] и др.

Цель настоящей работы — оценка деформационных зарядов дефектов в кремнии на основе кластерных квантово-химических расчетов и сравнение полученных результатов с экспериментом.

Величина деформационного заряда дефекта (A) в приближении упругого континуума с учетом сил поверхностного натяжения в кубическом кристалле имеет вид [2]

$$A = \frac{\Delta V}{4\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \frac{C_{11}}{C_{11} + 2C_{12}},$$

где ν — коэффициент Пуассона, C_{11} и C_{12} — постоянные упругой жесткости, ΔV — изменение объема кристалла при введении одного дефекта данного типа. Таким образом, расчет деформационного заряда дефекта сводится к вычислению величины ΔV . Эта задача решается с использованием кластерного подхода, в котором фрагмент структуры реального кристалла моделируется кластером промежуточного размера. При этом кластер, содержащий 15—30 атомов, в том числе интересующие нас дефекты и их ближайшие соседи, извлекается из решетки и рассматривается как большая молекула. Геометрические конфигурации связей атомов кластера определяются обычными требованиями к валентной связи для данного типа атомов и из условия минимизации полной энергии кластера.

На начальном этапе исследований выбраны односферный $[\text{SiSi}_4\text{H}_{12}]$ и двухсферный $[\text{SiSi}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}]$ кластеры, в которых роль граничных условий играют атомы водорода, насыщающие оборванные связи. На первый взгляд, выбор кластеров таких размеров для рассмотрения дальнедействующей деформации, связанной с наличием дефектов, может показаться недостаточно обоснованным.

Однако, во-первых, в работе не ставится целью расчет деформационных полей сложных дефектов в широком диапазоне межатомных расстояний; во-вторых, для расчета ΔV здесь находятся равновесные межатомные расстояния в кластере, которые определяют характером распределения электронов и ядер.

Известно, что ближайшие соседи вносят определяющий вклад в энергию взаимодействия атомов в кристаллах, поэтому, рассчитывая межатомные расстояния в кластере при условии минимизации полной энергии системы, мы в первом приближении найдем смещения атомов вблизи дефектов, которые могут обусловить и дальнедействующие деформационные поля. Естественно, тот факт, что при этом реальные деформационные поля дефекта фактически заменяются рассчитанным смещением атомов кластера, является приближением. Тем не менее очевидным оказывается и то, что по мере увеличения числа координационных сфер вокруг дефекта можно получить достаточно точное деформационное поле в интересующей нас центральной области, так как влияние более отдаленных координационных сфер будет уменьшаться. Следующим важным моментом является вопрос о влиянии на величину рассчитываемых расстояний граничных условий кластеров. Атомы водорода, безусловно, влияют на длины связей в центральной области кластеров. Однако это влияние уменьшается по мере увеличения числа координационных сфер кластеров, и нас интересуют не абсолютные значения длин связей, а их относительные изменения. Будут рассматриваться разности длин связей для кластеров без дефектов и с ними при одних и тех же граничных условиях. Погрешность, вносимая за счет кластерного подхода, при этом существенно уменьшается. В результате учет специфики влияния введения дефекта на длины связей позволяет оценить величину ΔV .

«Идеальный» кластер $[\text{SiSi}_4\text{H}_{12}]$ содержит центральный атом Si, 4 атома Si первой координационной сферы и 12 атомов H, насыщающих оборванные связи и играющих роль граничных условий (начальные значения $b_{\text{Si-Si}}=0.23517$, $b_{\text{Si-H}}=0.148$ нм). В этом кластере примесные атомы углерода и германия помещались вместо центрального атома Si.

«Идеальный» кластер $[\text{SiSi}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}]$ по сравнению с предыдущим имеет 12 атомов Si во второй координационной сфере и 36 атомов H. Атомы углерода и германия также помещались вместо центрального атома кремния, атомы кислорода занимали позиции внедрения.

Электронная структура кластеров рассчитывалась полуэмпирическими методами ППДП/2 [9], МЧПДП/3 [10], МПДП [11] с учетом s-, p-орбиталей атомов C, Si, O и Sn; s-, p-, d-орбиталей атома Ge; s-орбиталей атома H. Градиентным методом минимизировалась полная энергия кластеров как функция координат атомов. В результате полученные межатомные расстояния и интересующие нас длины связей позволили оценить величины ΔV при введении дефектов (см. таблицу).

Для кластеров $[\text{SiSi}_4\text{H}_{12}]$, $[\text{CSi}_4\text{H}_{12}]$ и $[\text{SnSi}_4\text{H}_{12}]$ оценивалось изменение объема первой координационной сферы при введении углерода и олова. Так, объем первой координационной сферы кластера $[\text{SiSi}_4\text{H}_{12}]$ $\Delta V_{\text{Si}}=49.1$, кластера

Изменение объема кристалла кремния при введении 1 атома примеси

Примесь	Экспериментальные данные ΔV , Å^3	Результаты расчета ΔV , Å^3	Метод расчета, вид кластера
C_S	-19 [6] -13 [7] -18 (МПТЗ)	-23	МПДП [$\text{CSi}_4\text{H}_{12}$]
Ge_S	2.4 [7, 8] 2.0 [4, 12] (МПТЗ)	1.5	ППДП/2 [$\text{GeSi}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}$]
Sn_S	11 [4] (МПТЗ)	13.7	МПДП [$\text{SnSi}_4\text{H}_{12}$]
O_I	14 [6] 17 (МПТЗ)	13.8	МЧПДП/3 [$\text{Si}(\text{O})_I\text{Si}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}$]
C_S-O_I	-	7.0	МЧПДП/3 [$\text{C}(\text{O})_I\text{Si}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}$]

$[\text{CSi}_4\text{H}_{12}] \Delta V_{\text{C}}=25.9$, кластера $[\text{SnSi}_4\text{H}_{12}] \Delta V_{\text{Sn}}=62.8 \text{ \AA}^3$. Отсюда найдено изменение объема кристалла при введении одного дефекта $\Delta V = \Delta V_{\text{C, Sn}} - \Delta V_{\text{Si}}$. При этом полученные величины находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными (см. таблицу).

Более правильно в расчете учитывать и следующие координационные сферы. Поэтому в дальнейшем были рассчитаны кластеры $[\text{SiSi}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}]$, $[\text{Si}(\text{O})_4\text{Si}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}]$ и $[\text{C}(\text{O})_4\text{Si}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}]$. Изменение объема при введении дефекта для сферически симметричных дефектов SiO_2 и CO_2 находилось аналогично предыдущему рассмотрению как разность объемов первых координационных сфер кластеров с дефектом и без него. Для определения изменения объема, приходящегося на 1 атом кислорода, полученная разность объемов делилась на 4. Результаты приведены в таблице и также находятся в хорошем согласии с экспериментом. Для дефекта C_S-O_I экспериментальные данные отсутствуют, и приведенное значение ΔV следует считать первой оценкой.

На основании проведенных расчетов можно заключить, что предложенная схема оценки деформационных зарядов дефектов перспективна и достаточно проста в применении. Можно использовать подход, основанный на квантово-химических расчетах кластеров промежуточных размеров (15—50 атомов), с учетом оптимизации геометрических параметров для оценки изменения объема кристалла при образовании дефектов различной сложности.

Л и т е р а т у р а

- [1] Теодосиу К. Упругие модели дефектов в кристаллах. М., 1985. 352 с.
- [2] Стоунхэм А. М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 1. М., 1978. 569 с.
- [3] Бугай А. А., Кустов В. Е., Семенов Ю. Г., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 6. С. 1824—1829.
- [4] Кустов В. Е., Мильвидский М. Г., Семенов Ю. Г., Туровский Б. М., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л. // ФТП. 1986. Т 20. В. 2. С. 270—274.
- [5] Takano Y., Maki M. // Acta Cryst. 1972. V. A28. P. 5171.
- [6] Baker J. A., Tucker T. N., Moyer N. E., Buschert R. C. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 9. P. 4365—4368.
- [7] Lee Y. T., Miyamoto N., Nishizawa J. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. N 4. P. 530—535.
- [8] Johnson E. R., Christian S. M. // Phys. Rev. 1954. V. 95. N 2. P. 560—561.
- [9] Маслов В. Г. // ЖСХ. 1977. Т. 18. В. 2. С. 414—415.
- [10] Bingham R. C., Dewar M. J. C., Lo D. M. // J. Am. Chem. 1975. V. 97. N 6. P. 1285—1293.
- [11] Dewar M. J. S., Thiel W. // Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 15. P. 4899—4907.
- [12] Кустов В. Е., Критская Т. В., Трипачко Н. А., Шаховцов В. И. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 2. С. 313—315.

Получено 1.11.1988

Принято к печати 7.12.1988

ФТП, том 23, вып. 4, 1989

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ *p*-Si

Казакевич Л. А., Лугаков П. Ф., Филиппов И. М.

При облучении выращенных по методу Чохральского (тигельных) монокристаллов *p*-Si наиболее эффективно образуются рекомбинационно активные радиационные дефекты (РД), вносящие в запрещенную зону донорный энергетический уровень $E_c + (0.30 - 0.38) \text{ эВ}$ (так называемые *K*-центры) [1, 2]. Представления о структуре и механизмах образования этих РД постоянно менялись [1—6], и в настоящее время наиболее распространенными являются две точки зрения, согласно которым *K*-центрами могут быть комплексы углерод—кислород—дивакансия [3, 5, 7] или междуузельный углерод—междуузельный