

МЕЖДОУЗЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ *f*-ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ

В. И. Фистуль, А. В. Шмугуров

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 5 июля 1993 г. Принята к печати 12 июля 1993 г.)

Модифицированная теория Вайзера, ранее примененная для междоузельных *d*-примесей с частично заполненными электронными оболочками, распространена на *f*-примеси в кремнии. Найдены наиболее вероятные электронные конфигурации, зарядовые состояния и энтальпии растворимости 4*f*-атомов в междоузлиях кремния.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по определению зарядового состояния, формы вхождения в кристаллическую решетку и растворимости различных примесей в полупроводниках. Но попытки теоретического прогнозирования этих характеристик для большинства примесей, особенно для *d*- и *f*-примесей, оказывались несостоятельными. Этим вопросам посвящены работы, обзор которых приведен в [1]. Для междоузельных примесей наиболее плодотворным сегодня является подход Вайзера [2, 3], анализирующий баланс энергетических затрат на весь процесс растворимости. Схематически он представлен на рис. 1. Примесный атом испаряется из стандартного состояния (собственный кристалл примеси), переносится на поверхность полупроводника и проникает в междоузлие, образуя тем самым легированный кристалл. На поверхности полупроводника примесный атом может ионизироваться. При этом в полупроводнике изменяется положение уровня Ферми. В междоузлии на атом или на ион действуют силы отталкивания и притяжения. Выражение для ΔH_f^i в случае размещения в междоузлии ионизированной примеси будет

$$\Delta H_f^i = \Delta H_A + I - A_B + U_r - U_p, \quad (1)$$

где *I* — потенциал ионизации примесного атома, *A_B* — работа выхода электрона из вещества В. В случае нейтральной примеси, поскольку затрат на ионизацию не требуется, в (1) положим *I* = 0. Величины ΔH_A , *I* и *A_B* являются табличными. Поэтому для нахождения ΔH_f^i главным образом следует определить энергии притяжения (поляризации) и отталкивания. Для расчета энергии поляризации в [3] был использован метод Мотта-Литтлетона [4], развитый ранее для щелочно-галлоидных кристаллов. Сущность этого метода заключается в том, что введенный в кристаллическую решетку положительный ион вызывает поляризацию электронных оболочек окружающих атомов; наведенные при этом диполи взаимодействуют как с примесным атомом, так и между собой. Полная энергия системы в этом случае понижается на величину *U_p*. Применительно к полупроводникам в основе этого метода приняты следующие допущения.

1. Дипольный момент μ , наводимый на атомах полупроводника, изменяется линейно с электрическим полем напряженностью *E*.

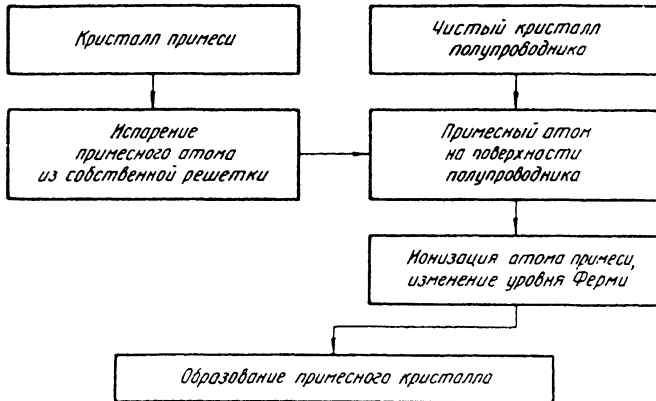


Рис. 1. Модель растворения примесных атомов в междоузлиях полупроводникового кристалла [2, 3].

2. Поляризуемость атомов кристалла α выбирается таким образом, чтобы не было зависимости от поляризации других атомов, особенно соседних. Поляризуемость — величина изотропная.

3. Дипольный момент направлен по радиус-вектору от заряда q .

4. Электрическое поле в центре атома равно векторной сумме поля, созданного зарядом, и полей, созданных всеми другими диполями, наводимыми на атомах кристалла. Поскольку дипольный момент на атоме μ_i зависит от дипольных моментов, наводимых на других атомах, задача нахождения дипольных моментов включает N одновременных уравнений по N атомам решетки. Предполагается, что дипольные моменты на атомах, расположенных в одной сфере, одинаковы.

В данной работе мы не будем рассматривать математическую трактовку теории Вайзера. Она полно изложена в оригинальных работах [2, 3] и в нашем переиздании содержится в [5].

Для нахождения энергии отталкивания U_r Вайзер использовал двухпараметрический потенциал Борна-Майера вида

$$U_r = A_{\text{exp}} [(r_i + r_s - r) / \rho], \quad (2)$$

где r_i , r_s , r — радиусы иона примеси, атомов полупроводника и расстояние между примесным атомом и атомами кристалла соответственно; A и ρ — параметры, вычисляемые из данных по сжимаемости кристалла. В использовании «радиусного» подхода, т. е. в расчетах (2), состоит, пожалуй, главный недостаток теории Вайзера. Дело в том, что в действительности размеры атомов и ионов — величины не постоянные. Они меняются в зависимости от соединения, в которое они входят, т. е. от одной неэквивалентной связи к другой в зависимости от геометрии структуры. Как отмечено в [6], «нет размеров ионов вообще, есть размеры их относительно того или иного иона. Это понятие всегда определяется для пары ионов». Из-за неопределенности в величинах радиусов и других параметров, определяющих U_p и U_r , теория Вайзера не могла дать результаты, хорошо совпадающие с опытом. Согласие с экспериментом более или менее наблюдается только для Li^+ в Si и Ge.

Была серия попыток улучшить результаты Вайзера. В основном эти попытки связаны с иным выбором значений радиусов атомов, меры спада потенциала ρ и постоянной A , входящих в потенциал Борна-Майера (2). Так, в [7] учтена зависимость U_r от степени заполнения внешней оболочки атома. И эта энергия разделена на две составляющие: одна обусловлена замкнутыми электронными оболочками примесного атома и определяется с помощью потенциала Борна-Майера, другая возникает за счет взаимодействия внешнего s -электрона примесного атома и химических связей атома полупроводника. Прием, предложенный

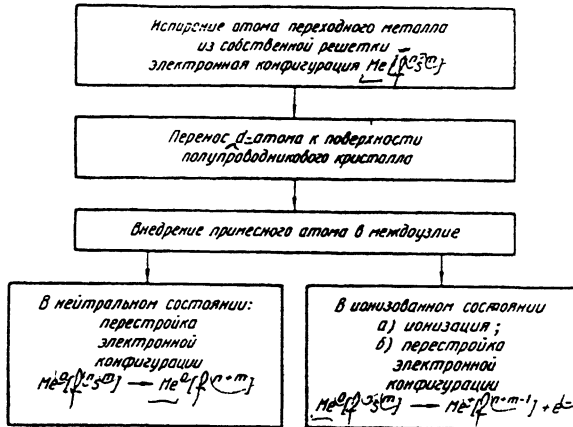


Рис. 2. Модель растворения примесных f -атомов в междоузлиях кремния.

автором [7], открыл возможность применить подход Вайзера к примесям переходных металлов, что ранее сделать было невозможно.

Помимо уже высказанных критических замечаний о подходе Вайзера укажем еще общий недостаток всех перечисленных работ: пренебрежение не равным нулю внутренним кристаллическим потенциалом в междоузельном пространстве. Важным является также учет релаксации решетки вблизи междоузельного примесного атома.

В [1] была модифицирована теория междоузельной растворимости d -примесей, которую мы в настоящей работе распространяем и на f -примеси в кремнии. Анализ основан на применении полуэмпирического метода, рассматривающего потенциалы взаимодействия примесного атома с атомами матрицы. Модель вхождения f -атома в кристалл изображена на рис. 2. Отличие от схемы Вайзера (рис. 1) состоит в учете перестройки электронной конфигурации f -атома при размещении его в междоузлиях решетки полупроводника. Допущениями в данной модели являются: а) в паровой фазе атомы f -металла находятся в свободном состоянии с электронной конфигурацией $f^n s^m$; б) атомы примеси не взаимодействуют друг с другом ни в паровой фазе, ни в позициях внедрения в решетке полупроводника; они взаимодействуют в междоузлиях только с собственными атомами кристалла. В такой схеме над примесным атомом совершается работа по его отрыву из собственного кристалла, по его переносу к поверхности полупроводника и внедрению в междоузлие с одновременной перестройкой электронной конфигурации с $f^n s^m$ на f^{n+m} .

Энтальпия, как следует из общей термодинамики, определяется только начальным и конечным состояниями системы. За начальное состояние мы приняли атом в паровой фазе, а за конечное — этот же атом, внедренный в междоузлие. Для удобства расчетов мы выбрали схему, в которой свободный примесный атом получается возгонкой из собственной решетки. На этот процесс затрачивается энергия атомизации $\Delta H_{ат}$.

В конечном состоянии (междоузлии) на атом примеси действуют силы отталкивания за счет перекрывания электронных оболочек атомов примеси и кристалла, внутреннее кристаллическое поле и в случае ионизованного состояния примесного центра — сила притяжения, обусловленная поляризацией решетки ионом примеси.

В энергетических зарядах необходимо еще учитывать энергию экстростабилизации $\Delta \delta_e$ и энергию промотирования ΔP , идущую на переход электрона между усредненными по термам уровнями для конфигураций $f^n s^m$ и f^{n+m} . Энергия

экстрастабилизации зависит от электронной конфигурации f -примеси в H - и T -междоузлиях и определяется величиной расщепления f -уровней кристаллическим полем. Поскольку сами величины δ_e составляют доли от величины расщепления D_q , а последняя для различных f -примесей в междоузлиях кремния составляет $0.1 \div 0.3$ эВ, то разность $\Delta\delta_e$ таких малых величин будет лежать в пределах ошибки расчетов. Поэтому в первом приближении разностью энергий экстрастабилизации можно пренебречь.

Энтальпия растворения ΔH_s^i представляет собой алгебраическую сумму энергетических затрат на переход из начального в конечное состояние примесного атома (нижний индекс « s » означает твердую фазу, а верхний индекс « i » междоузлие).

Если примесный атом в междоузлии нейтрален, то энергия поляризации U_p равна нулю и ΔH_s^i будет иметь вид

$$\Delta H_s^i (\text{Me}^0) = \Delta H_{\text{at}} + U_r - U_{\text{cr}} + \Delta P. \quad (3)$$

Для ионизованного состояния примеси необходимо учитывать энергию поляризации решетки полупроводника и энергии ионизации примесного атома. Ее оценивают с помощью потенциала ионизации I_s , в качестве которого нами выбран орбитальный потенциал ионизации s -электрона свободного атома. Такой подход предполагает, что в результате одновременной перестройки и ионизации электронная конфигурация примесного центра становится f^{m+m-1} . Энтальпия растворения в этом случае имеет вид

$$\Delta H_s^i (\text{Me}^+) = \Delta H_{\text{at}} + U_r - U_{\text{cr}} - U_p + \Delta P + I_s. \quad (4)$$

Величины ΔH_{at} являются табличными. Обычно они относятся к 298 К. Для любой другой температуры

$$\Delta H_{\text{at}} = \Delta H_{\text{at}}^{(298)} + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT, \quad (5)$$

где температурная зависимость теплоемкости также является табличной величиной.

Относительно энергии промотирования приходится констатировать, что в литературе отсутствуют значения энергий центров тяжести термов для различных валентных конфигураций f -элементов. Оценить даже грубо энергию промотирования для этих элементов не представляется возможным, и поэтому в (3) и (4) принято $\Delta P = 0$. В этих уравнениях ΔH_{at} и I_s являются табличными. Энергия поляризации и внутренний кристаллический потенциал полностью тождественны рассчитанному в [1] при анализе d -примесей и равны соответственно 4.54 и 5.97 эВ.

Теоретический анализ величины U_r , развитый далее, содержит главную особенность — отказ от потенциала Борна-Майера (2), т. е. от радиусного подхода. При этом U_r определялась по методу Малликена [8], по которому

$$U_r = \beta \nu \sum_{k,l} \bar{I}_{kl} \cdot S_{kl}^2, \quad (6)$$

где \bar{I}_{kl} — средний потенциал ионизации k -электрона атома полупроводника и l -электрона примесного атома; S_{kl} — интеграл перекрытия между этими электронами; β — калибровочный параметр ($\beta < 1$), подбираемый по наилучшему совпадению между теоретическими и экспериментальными значениями ΔH_s^i ; ν —

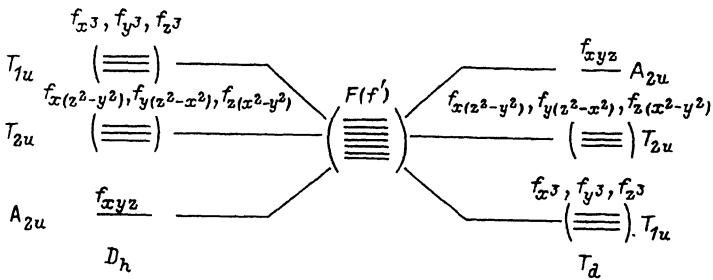


Рис. 3. Расщепление f -уровней в тетраэдрическом окружении.

коэффициент, учитывающий локальные искажения кристаллической решетки вблизи междоузельного примесного атома.

Для определения интеграла перекрытия S_{kl} в (6) необходимо знание электронных состояний f -примесей в междоузлиях решетки кремния.

Укажем на важную особенность, проявляемую в расщеплении f -уровней: для состояний f -атомов в тетраэдрическом междоузлии характер расщепления соответствует расщеплению в октаэдрическом окружении. Это связано с более сильным влиянием второй координатной сферы. При этом имеются синглетное A_{2u} и два триплетных T_{2u} и T_{1u} состояния (рис. 3). Характер расщепления и заполнения f -уровней представлен на рис. 4, а.

Интерес представляет примеси Tm, Yb, Lu, у которых $4f$ -оболочка оказывается полностью заполненной под действием кристаллического поля и остаются еще электроны. По нашему мнению, у этих атомов должны осуществляться следующие переходы:

$${}^{69}\text{Tm} (4f^{43}5d^06s^2) - {}^{69}\text{Tm} (4f^{44}5d^1),$$

$${}^{70}\text{Yb} (4f^{44}5d^06s^2) - {}^{70}\text{Yb} (4f^{44}5d^2),$$

$${}^{71}\text{Lu} (4f^{44}5d^16s^2) - {}^{71}\text{Lu} (4f^{44}5d^3).$$

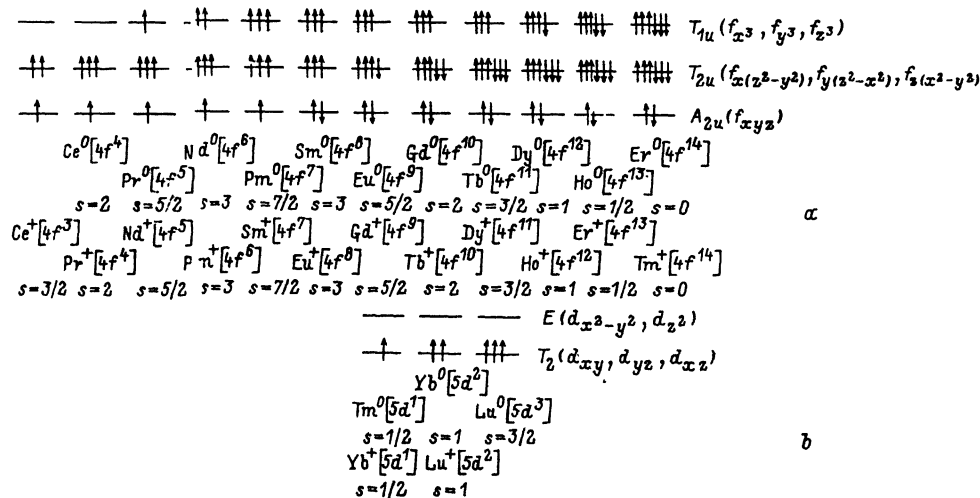


Рис. 4. Заполнение электронами расщепленных уровней f -атомов в T -междоузлиях кремния.



Рис. 5. Энтальпии растворения f -примесей в кремнии в нейтральном (штриховая линия) и ионизованном (сплошная) состояниях.

Характер расщепления и заполнения для этих состояний у элементов Tm, Yb, Lu аналогичен d -атомам в T -междоузлии (рис. 4, б).

Электронные состояния f -атомов в гексагональных междоузлиях в данной работе не рассматриваются, так как они более важны для определения энергетики миграции, а не растворимости.

С учетом состояний f -примесей в T -междоузлии кремния были вычислены интегралы перекрытия для первых двух ближайших окружений. Для примесей Tm, Yb, Lu интегралы перекрытия вычислялись для d -орбиталей примесного атома с sp^3 -гибридизированными орбиталями кремния также для двухсферного приближения.

Учет искажений кристаллической решетки вблизи f -атома примеси произвести на данном этапе развития теории не представляется возможным, поскольку разработанная в [1] методика для d -примесей подразумевает использование модельной примеси, которую из-за отсутствия надежных экспериментальных данных по растворимости выбрать не удалось. Поэтому коэффициент ν в выражении (6) нами принят равным единице.

Коэффициент β выбирается по наилучшему соответствию теоретических и экспериментальных значений энтальпии растворения. Однако для f -примесей экспериментальные данные отсутствуют, поэтому интуитивно коэффициент β был выбран равным 0.05, что при расчетах дает возможность получить значения энтальпии растворения порядка единиц эВ.

Следует отметить, что при дальнейшем экспериментальном исследовании коэффициент β должен быть уточнен. Для примесей Tm, Yb, Lu, у которых валентными оказываются d -электроны, коэффициент $\beta = 0.5$ для нейтрального состояния и 0.154 — для ионизованного, как это было в случае d -примесей [1].

По разработанной теории растворимости примесей f -атомов в кремнии были проведены расчеты энтальпий растворения $4f$ -примесей в междоузельных позициях кристаллической решетки кремния. Результаты расчетов представлены в табл. 1 и на рис. 5. Вычисления проводились для примесей в нейтральном и ионизованном состояниях. Преимущественным является состояние с наименьшей энтальпией растворения. Преимущественные зарядовые состояния и их электронные конфигурации представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что $4f$ -атомы в междоузлиях кремния должны находиться главным образом в нейтральном

Таблица 1

Энтальпии растворения и потенциалы взаимодействия f -примесей в T -междоузлии кремния

Примесь и электронная конфигурация	ΔH_{af} , эВ	Нейтральное состояние		Ионизованное состояние	
		U_r , эВ	ΔH_S (Me), эВ	U_r , эВ	ΔH_S , эВ
Ce ⁰ [4 f^4] Ce ⁺ [4 f^3]	4.84 {	8.30	7.17	6.98	6.78
Pr ⁰ [4 f^5] Pr ⁺ [4 f^4]					
Nd ⁰ [4 f^6] Nd ⁺ [4 f^5]	3.40 {	9.81	7.24	9.60	7.98
Pm ⁰ [4 f^7] Pm ⁺ [4 f^6]					
Sm ⁰ [4 f^6] Sm ⁺ [4 f^7]	2.14 {	7.14	3.31	6.88	4.14
Eu ⁰ [4 f^9] Eu ⁺ [4 f^8]					
Gd ⁰ [4 f^{10}] Gd ⁺ [4 f^9]	4.15 {	4.38	2.56	3.04	2.84
Tb ⁰ [4 f^{11}] Tb ⁺ [4 f^{10}]					
Dy ⁰ [4 f^{12}] Dy ⁺ [4 f^{11}]	3.10 {	2.25	0.62	2.29	0.81
Ho ⁰ [4 f^{13}] Ho ⁺ [4 f^{12}]					
Er ⁰ [4 f^{14}] Er ⁺ [4 f^{13}]	2.88 {	1.20	1.89	1.30	0.23
Tm ⁰ [4 $f^{14}5d^1$] Tm ⁺ [4 f^{14}]					
Yb ⁰ [4 $f^{14}5d^2$] Yb ⁺ [4 $f^{14}5d^1$]	1.57 {	9.20	4.80	1.44	1.26
Lu ⁰ [4 $f^{14}5d^3$] Lu ⁺ [4 $f^{14}5d^2$]					

Таблица 2

Преимущественные состояния $4f$ -элементов в междоузлиях кремния

Атом примеси	Электронная конфигурация															
	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}	d^1	d^2	d^3	
Ce	Ce ⁺															
Pr			Pr ⁰													
Nd			Nd ⁺													
Pm				Pm ⁰												
Sm					Sm ⁰											
Eu						Eu ⁰										
Gd							Gd ⁰									
Tb								Tb ⁰								
Dy									Dy ⁰							
Ho									Ho ⁺							
Er										Er ⁺						
Tm													Tm ⁰			
Yb													Yb ⁺			
Lu														Lu ⁺		

состоянии, за исключением примесей Nd, Ho, Er, Yb, Lu, которые должны быть ионизированными.

Как и в случае d -примесей [1], на зависимостях энтальпии растворения от порядкового номера элемента наблюдаются характерные изломы в середине периода, а именно у Gd ($4f^{10}$), Eu ($4f^9$), и резкое увеличение величины энтальпии растворения в конце периода у Lu ($4f^{14}5d^2$). Представленные зависимости согласуются с изменением физико-химических свойств $4f$ -элементов, таких как температуры плавления и испарения, потенциалы ионизации и др. На таких зависимостях наблюдается аналогичный разрыв монотонности изменения свойств в области Eu—Gd.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. И. Фистуль, А. В. Шмугуров. ФТП, 23, 688 (1989).
- [2] K. Weiser. J. Phys. Chem. Sol., 18, 149 (1960).
- [3] K. Weiser. Phys. Rev., 126, 1427 (1962).
- [4] N. F. Mott, V. J. Littelton. Trans. Faraday Soc., 34, 485 (1938).
- [5] В. И. Фистуль. Амфортерные примеси в полупроводниках. М. (1992).
- [6] А. С. Марфунин. Введение в физику минералов. М. (1984).
- [7] Б. Л. Оксенгендлер. В кн.: «Радиационно-активируемые процессы в кремнии» / под ред. Ш. А. Вахидова / Ташкент, 165 (1977).
- [8] R. Mulliken. J. Phys. Chem., 56, 295 (1952).

Редактор Л. В. Шаронова
