

©1994

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПО ПОДРЕШЕТКАМ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Ю.Х.Вскилов, О.И.Горбатов, М.Ю.Лашкевич, А.В.Рубан

Разработанная методика расчета энергии образования точечных дефектов в полупроводниковых соединениях методом ЛМТО-функций Грина с учетом маделунговских поправок. Исследовано распределение примесей кремния по подрешеткам в соединениях A_3B_5 . Результаты расчета сопоставлены с экспериментом.

Размещение примесного атома по подрешеткам в полупроводниковых соединениях сильно влияет на их свойства. В зависимости от того, в какой подрешетке будет размещена примесь, она будет проявлять себя либо как акцептор, либо как донор (этим определяется тип примесной проводимости). Атомы примеси, которые имеют промежуточную валентность по сравнению с валентностями компонентов соединения, могут быть также амфотерными, т.е. в одном и том же полупроводниковом кристалле примесь может быть как донором, так и акцептором.

Изучение распределения примеси проводилось экспериментальными [1] и теоретическими методами. Теоретические методы в основном базировались на феноменологическом термодинамическом анализе системы [2]. При этом рассматривалось распределение примеси между двумя «фазами»: катионными и анионными узлами. Достижения в расчетах электронной структуры точечных дефектов в полупроводниках из «первых принципов» квантовой механики [3,4] служат основой для последовательного решения задачи о распределении примесей по подрешеткам в полупроводниковых соединениях.

В настоящей работе развит метод определения энергии образования точечных дефектов на основе расчетов из «первых принципов» квантовой механики методом ЛМТО-функций Грина [5] в рамках теории функционала плотности [6]. Метод применен для анализа размещения примесей по подрешеткам в полупроводниковых соединениях. В разделе 1 настоящей статьи описаны основные этапы методики расчета электронной структуры точечных дефектов и учтен маделунговский вклад от ближайшего окружения примесного атома. В разделе 2 получены формулы для расчета энергии образования точечных дефектов и приводятся результаты расчетов для случая распределения примеси Si по подрешеткам в соединениях A_3B_5 .

1. Детали расчета электронной структуры точечных дефектов

Самосогласованный расчет электронной структуры идеального кристалла проводился методом линейных МТ-орбиталей (ЛМТО) в приближении атомных сфер [7] с самосогласованием по заряду. Рассматривались сферически-симметричные самосогласованные потенциалы в геометрии перекрывающихся сфер Вигнера-Зейца равного радиуса для всех сортов атомов (для структуры типа алмаза и цинковой обманки в соответствии с [8] вводились пустые сферы). Обменно-корреляционный потенциал выбирался в форме Педью-Цунгера [9].

Для определения электронных характеристик примеси замещения или вакансии в рамках метода функции Грина необходимо определить прежде всего функцию Грина идеального кристалла. Эта функция Грина может быть использована в уравнении Дайсона непосредственно, однако из-за недиагональности матрицы гамильтониана ее использование недостаточно удобно. В [5] была введена матрица пути рассеяния $g(E)$ [10,11], для которой уравнение Дайсона имеет локальный вид, особенно в том случае, когда учитывается перенормировка потенциала только на примесном атоме. $g(E)$ удобно находить из функции Грина метода ЛМТО, которая вычисляется интегрированием по зоне Бриллюэна потенциальной функции и структурных констант (для этой цели был использован наиболее удобный линейный метод тетраэдров [12]). Учет свойств симметрии кристаллической решетки позволяет упростить определение функции Грина основы и примеси [13].

Решив уравнение Дайсона, мы можем найти плотность состояний на примесном атоме и электронную плотность, а затем провести самосогласование в рамках ТФП [6]. На практике использовалась процедура вычислений по моментам плотности состояний [14], которые следует определять непосредственным интегрированием функции Грина. При этом, поскольку энергетическая зависимость $g(E)$ очень сложна и имеет большое число особенностей, необходимо вычислить функцию Грина в очень большом числе точек (до нескольких тысяч). Избежать столь существенных затрат можно, если использовать предложенный в [15] метод интегрирования в комплексной плоскости энергий.

При проведении самосогласования в задаче об электронных характеристиках одиночной примеси определенные трудности представляет определение маделунговского вклада в эффективный потенциал

$$V_M(r_{\mathbf{R}}) = \sum_{\mathbf{R}' \neq \mathbf{R}} \frac{2q_{\mathbf{R}}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}, \quad (1)$$

где

$$q_{\mathbf{R}} = -Z_{\mathbf{R}} + \int_{\mathbf{R}} \rho(\mathbf{r}_{\mathbf{R}}) d\mathbf{r},$$

$Z_{\mathbf{R}}$ — заряд \mathbf{R} -й атомной сферы.

Для упорядоченных материалов потенциал Маделунга может быть рассчитан при помощи, например, процедуры Эвальда. Однако для примесной задачи, где распределение электронов в атомной сфере

сложным образом зависит от расстояния до дефекта, непосредственное использование (1) является практически невозможным. Поэтому для оценки маделунговского вклада используют различные приближения. Например, в [16] им вообще пренебрегали, мотивируя это тем, что при расчете электронной структуры постоянная сдвигка (1) влияет лишь на сходимость метода. В [17] было предложено выбирать радиус атомной сферы примеси таким образом, чтобы она оставалась электронейтральной (тогда маделунговский вклад просто зануляется). Этот способ, однако, непригоден для расчета электронной структуры таких дефектов, как, например, вакансия (радиус ее атомной сферы необходимо бы было выбрать равным нулю).

Для V_M можно использовать следующие два приближения: правило сумм Фриделя [14] и приближение экранировки ближайшими соседями [5]. Первый вариант основан на том, что потенциал Маделунга представляет собой жесткую сдвигку эффективного потенциала, которую можно подобрать из условия выполнения правила сумм Фриделя.

Второй вариант определения потенциала Маделунга основан на том, что область, в которой перенормируется потенциал, вообще говоря, не является зарядово нейтральной. При этом вполне допустимым является предположение о локализации недостающего (или избыточного) заряда в атомных сферах, непосредственно окружающих эту область. В одноузельном приближении этого будут ближайшие соседи примеси. Тогда в (1) суммирование необходимо проводить только для этих атомных сфер, считая, что все изменение заряда в атомной сфере примеси равномерно распределено между ее ближайшим окружением.

В принципе если учитывать перенормировку потенциала не только на примесном атоме, но и на всех атомах основы, то оба способа вычисления маделунговского потенциала должны дать одинаковый результат. Однако эта задача практически не выполнима из-за огромных вычислительных трудностей.

В работе при проведении зарядового самосогласования использовалось требующее меньших затрат машинного времени предположение о локализации недостающего (или избыточного) заряда в атомных сферах, непосредственно окружающих примесь. Тогда суммирование необходимо проводить только для этих атомных сфер, считая, что все изменение заряда в атомных сферах примеси равномерно распределено между ее ближайшим окружением. При этом результаты расчета электронной структуры оказываются вполне удовлетворительными.

2. Расчет энергий смещений

Размещение примесного атома C в соединении типа A_3B_5 определяется изменением энергии при переносе C из одной подрешетки в другую.

Удобно ввести следующие энергетические параметры:

$$E_B = E_B(C) + E_A(B) - E_A(C) - E_B(B),$$

$$E_A = E_A(C) + E_B(A) - E_B(C) - E_A(A), \quad (2)$$

где $E_A(C)$ — энергия атома сорта C в подрешетке A .

Сразу отметим тот факт, что размещение примесного атома С в соединениях A_3B_5 определяется изменением энергии при переносе С из одной подрешетки в другую.

Если $E_A < 0$ и $E_B > 0$, то С выгоднее находиться в позиции А, а если $E_A > 0$ и $E_B < 0$, то С выгоднее находиться в позиции В. В случае $E_A > 0$ и $E_B > 0$ примесь С амфотерна.

Согласно теории функционала плотности [6], полная энергия кристалла E как функция электронной плотности $n(\mathbf{r})$ может быть записана в следующем виде:

$$E[n] = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + T_s[n] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{n'(\mathbf{r})n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} - \sum_i \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}, \quad (3)$$

где Z_i — заряд ядра i -го атома, R_i — его радиус-вектор, $T_s[n]$ — кинетическая энергия невзаимодействующих электронов с той же плотностью $n(\mathbf{r})$, E_{xc} — обменно-корреляционная энергия.

Истинная электронная плотность кристалла соответствует минимуму $E[n]$ и находится из уравнений Кона-Шэма

$$-\Delta^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}),$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\text{occ}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (4)$$

где ε_i , $\phi_i(\mathbf{r})$ — собственные значения и собственные функции. Эффективный потенциал V_{eff} можно представить в виде

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

где

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}|}$$

— внешний по отношению к электронам потенциал,

$$V_c(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}'|}$$

— кулоновский электростатический потенциал электронов, $V_{xc}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный потенциал, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r})$ — хартриевский потенциал $V_H(\mathbf{r})$, т.е. классический электростатический потенциал.

В приближении локальной плотности имеем

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (6)$$

В реальных кристаллах электронную плотность $n(\mathbf{r})$ можно разбить на две части $n(\mathbf{r}) = n_c(\mathbf{r}) + n_v(\mathbf{r})$, где $n_c(\mathbf{r})$ — основная плотность, почти

не зависящая от расположения атомов в кристалле, а $n_v(\mathbf{r})$ — плотность валентных электронов, которая может сильно меняться и рассчитывается в методе ЛМТО-функций самосогласованно [5].

Кинетическую энергию невзаимодействующих электронов можно представить в виде

$$T_s = \sum_a \varepsilon^{core} + \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon N_v(\varepsilon) d\varepsilon - \int n_c(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int n_v(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (7)$$

где $N_v(\varepsilon)$ — плотность состояний в валентной зоне.

Если слегка изменить потенциал

$$V_{eff}(\mathbf{r}) \Rightarrow V_{eff}(\mathbf{r}) + \delta V_{eff}(\mathbf{r}),$$

то изменение остовных уровней в первом порядке теории возмущений будет

$$\sum_{\alpha} \delta \varepsilon^{core} = \sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int n_c(\mathbf{r}) \delta V_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (8)$$

Выделяя константу и воспользовавшись формулами (3), (5)–(8), имеем

$$\begin{aligned} E &= \text{const} + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon N_v(\varepsilon) d\varepsilon + \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} - \\ &- \int n_v(\mathbf{r}) V_{eff}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) V_c(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \\ &= \text{const} + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon N_v(\varepsilon) d\varepsilon + \int d\mathbf{r} \left(n_c(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{2} V_c(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + \right. \right. \\ &\left. \left. + \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \right) + n_v(\mathbf{r}) < \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) - V_{xc}(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} V_c(\mathbf{r}) \right). \quad (9) \end{aligned}$$

Воспользовавшись приближением атомной сферы [5], имеем $r < S_i$

$$V_{ext}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = \frac{Z_i}{r} + \sum_j \frac{Z_j}{R_{ij}},$$

$$V_c(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = V_{ci}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) + \sum_j \frac{Q_j}{R_{ij}}, \quad (10)$$

где S_i — радиус i -й атомной сферы, \mathbf{r} — точка наблюдения, Q_i — заряд электронов в i -й атомной сфере,

$$V_{ci}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$

— кулоновский потенциал внутри i -й атомной сфере.

Потенциал $V_{ci}(\mathbf{r})$, очевидно, разбивается на сумму вкладов остовных электронов $V_{ci}^c(\mathbf{r})$ и вклада валентных электронов $V_{ci}^v(\mathbf{r})$, т.е. $V_{ci}(\mathbf{r}) = V_{ci}^c(\mathbf{r}) + V_{ci}^v(\mathbf{r})$.

Очевидно, что

$$\begin{aligned} \int n(\mathbf{r})V_c(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n'(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}, \\ \int n_v(\mathbf{r})V_{ci}^c(\mathbf{r})d\mathbf{r} &= \int n_c(\mathbf{r})V_{ci}^v(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \\ \sum_i \int d\mathbf{r}n_c(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \left(\frac{Z_i}{r} - \frac{1}{2}V_{ci}^c(\mathbf{r}) + \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \right) &= \text{const.} \end{aligned} \quad (11)$$

Из формул (9)–(11) следует

$$\begin{aligned} E = \text{const} + \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon N_v(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_i \int d\mathbf{r}n_c(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \left(\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i)) - \right. \\ \left. - V_{xc}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) - \frac{1}{2}V_{ci}^v(\mathbf{r}) \right) + \sum_{i < j} \frac{Z_i^v Z_j^v - Q_i^v Q_j^v}{R_{ij}}, \end{aligned} \quad (12)$$

где Q_i^v — заряд валентных электронов в i -й атомной сфере.

Кристалл может быть разделен на сильно возмущенный кластер и слабо возмущенную оставшуюся часть кристалла. Изменение плотности состояний относительно идеального кристалла $\Delta N_v(\varepsilon)$. Оно состоит из изменения плотности внутри кластера $\Delta N_v^o(\varepsilon)$ и изменения вне кластера $\Delta N_v^I(\varepsilon)$; $\Delta N_v^o(\varepsilon)$ рассчитывается по формуле Ллойда и зависит от изменения потенциала внутри кластера ΔV_{eff} .

В результате изменение энергии имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta E = \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon \Delta N_v^o(\varepsilon) d\varepsilon + \Delta \sum_i \int_{AS} d\mathbf{r}n_v(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) \left(\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i)) - \right. \\ \left. - v_{xc}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) - \frac{1}{2}V_{ci}^v(\mathbf{r}) \right) - \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{\bar{Q}_\alpha^v \Delta Q_\beta^v}{R_{\alpha\beta}} - \sum_\alpha \Delta V_{M\alpha} \bar{Q}_\alpha^v, \end{aligned} \quad (13)$$

где α, β — индексы, относящиеся к возмущенному кластеру; i — индексы, относящиеся к невозмущенной части кристалла; \bar{Q}_α^v — усредненный заряд валентных электронов в атомной сфере α .

Единственным вкладом изменения электронной плотности вне кластера в изменение энергии является маделунговский вклад в эффективный потенциал ($\Delta V_{M\alpha}$). В формуле (13) учтены в первом порядке по теории возмущений маделунговские поправки от атомов вне кластера.

Соединение	Примесь	E_A, Ry	E_B, Ry	Поведение примеси	
				Теория	Экспер.
AlP	Si	0.44	0.30	X	-
AlAs	Si	0.21	0.26	X	-
AlSb	Si	0.01	-0.05	A	A
InP	Si	-0.02	0.28	D	D
InAs	Si	-0.32	0.36	D	D

X — примесь проявляет амфотерные свойства. A — примесь-акцептор.
D — примесь-донор.

Параметры E_A , E_B были рассчитаны по формулам (2), (13), и на основе этих расчетов спрогнозированы возможные размещения атомов примеси Si в некоторых соединениях A_3B_5 . Результаты расчетов и экспериментов [18] приведены в таблице. В расчете заполненная d -зона In рассматривалась как валентная зона, так как она близка к sp -зоне.

Как видно из таблицы, для соединений AlSb, InP, InAs предсказанное теоретически поведение примеси Si совпадает с экспериментом. В соединениях AlP, AlAs примесь Si будет проявлять амфотерные свойства, т.е. атом Si может сесть как в одну, так и в другую подрешетку. В этом случае вероятность размещения примесного атома будет определяться соотношением свободных узлов в подрешетках. Таким образом, развитая методика позволяет без привлечения подгруппочных параметров предсказывать позиции и поведение легирующей примеси.

Учитывая несферические поправки к электронной плотности и к потенциалам [19], можно, по всей видимости, улучшить результаты расчетов.

Список литературы

- [1] Баргуэр Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М.: Мир, 1985.
- [2] Фистуль В.И. Амфотерные примеси в полупроводниках. М.: Metallurgia, 1992.
- [3] Puska M.J., Jersen O., Gunnarsson O., Nieminen R.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 334. N 4. P. 2695-2705.
- [4] Puska M.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 7347-7366.
- [5] Gunnarsson O., Jepsen O., Andersen O.K. // Phys. B. 1983. V. 27. N 12. P. 7144-7168.
- [6] Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С.С.Лундквиста и Н.Марча. М.: Мир, 1987. 400 с.
- [7] Skriver H.L. The LMTO method. Berlin, Heidelberg: Springer, 1984. 281 p.
- [8] Lambrecht W.R.L., Andersen O.K. // Phys. B. 1986. V. 34. N 4. P. 2439-2449.
- [9] Perdew J.P., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 10. P. 5048-5079.
- [10] Korringa J. // Physica. 1947. V. 13. P. 392-398.
- [11] Konn W., Rostoker N. // Phys. Rev. 1954. V. 95. N 5. P. 1111- 1120.
- [12] Lambin Ph., Vigneron J.P. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 6. P. 3430-3437.
- [13] Koenig C., Stefanou N., Koch J.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 8. P. 5307-5319.
- [14] Walliams A.R., Kubler J., Gelatt C.D. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 12. P. 6094-6118.
- [15] Zeller R., Deutz J., Dederichs P.H. // Solid State Commun. 1982. V. 44. N 4. P. 993-997.
- [16] Braspenning P.J., Zeller R., Dederichs P.H., Lodder A. // J. Phys. F. 1982. V. 12. N 1. P. 105-124.

- [17] Akai H. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. N 43. P. 8045-8063.
[18] Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп.
М.: Мир, 1967. 478 с.
[19] Podlousky R., Zeller R., Dederichs P.H. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 12. P. 5777-5790.

Московский институт стали
и сплавов

Поступило в Редакцию
29 июня 1993 г.
