

## ПРЕИМУЩЕСТВЕННОЕ ПОЛОЖЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ IV ГРУППЫ В АРСЕНИДЕ ГАЛЛИЯ

Фистуль В. И., Шмугуров В. А.

Рассмотрена вероятность вхождения примесей IV группы (C, Si, Ge, Sn) в различные кристаллохимические позиции решетки арсенида галлия. Модель основана на сравнении величин энтальпий растворения примесей в позициях замещения и внедрения. Энтальпия растворения рассчитывалась с использованием представлений о химической связи примесных атомов с атомами кристаллической решетки. Величина энергии химической связи определялась с помощью квантово-химического метода Малликаена. Показано, что примеси IV группы занимают позиции замещения, причем для углерода характерно замещение атомов мышьяка, а для остальных — атомов галлия.

Важным вопросом физического материаловедения полупроводников является установление преимущественной формы вхождения примесных атомов в кристаллическую решетку. В настоящее время строгой и законченной теории, позволяющей предсказать поведение примесей в полупроводниках, не разработано, а знания растворимости, зарядовых состояний и местоположений примесных атомов в полупроводниковых кристаллах носят эмпирический характер.

Интерес представляют примеси IV группы в соединении GaAs, которые, как показывает практика, являются амфотерными, и при этом они занимают либо катионную (доноры), либо анионную (акцепторы) подрешетку. Попытка теоретического обоснования амфотерности указанных примесей была сделана в работе [1]. Оценка вероятности замещения примесным атомом элемента V или III группы (As или Ga) проводилась сравнением энергий образования химической связи атома примеси с атомами кристалла для Ga- и As-подрешеток. При этом для определения величины энергии связи использовался метод Харрисона [2].

Предлагаемый в [1] подход позволяет предсказать преимущественную подрешетку для примесей IV группы, но он не дает ответа на такой важный вопрос, как величина энтальпии растворения, которая, на наш взгляд, более надежно определяет позиции примесных атомов в решетке, так как в этом случае учитываются энергетические затраты на процесс растворения, включая и энергию образования химической связи. Например, не исключается такой вариант: энергия химической связи какой-либо примеси окажется меньше в подрешетке As (либо Ga), чем в подрешетке Ga (As), однако примесный атом входит в противоположную подрешетку Ga (As). Это связано с тем, что при растворении происходит образование тех или иных вакансий ( $V_{Ga}$  или  $V_{As}$ ), энергии образования которых различны [3]. При этом сумма всех энергетических затрат на процесс растворения примеси в подрешетке As (Ga), включая энергии образования вакансий и химической связи примесного атома с атомами окружения, может оказаться больше, чем в подрешетке Ga (As). Таким образом, критерием местоположения примесных атомов в решетке полупроводникового кристалла должна быть энтальпия растворения примеси в различных кристаллохимических позициях в решетке. Преимущественным будет то положение, для которого энтальпия растворения меньше по величине.

В настоящей работе предлагается методика, позволяющая определить как энергетические характеристики растворимости, так и преимущественную форму вхождения примесей IV группы в GaAs.

## П р и м е с и з а м е щ е н и я

Модель растворения для примесей в позициях замещения заключается в следующем: примесный атом, испаряясь из своей собственной решетки, переносится к поверхности полупроводникового кристалла, в котором произошло высвобождение ряда узельных позиций, т. е. образовались вакансии, которые занимают примесные атомы, образуя химическую связь с атомами ближайшего окружения. Поскольку энтальпия растворения определяется только конечным и начальным состояниями системы, она может быть описана выражением

$$\Delta H_s^s = \Delta H_{ат} + \Delta H_f^v - D_0, \quad (1)$$

$\Delta H_{ат}$  — энергия атомизации примеси из своей собственной решетки,  $\Delta H_f^v$  — энергия образования вакансий,  $D_0$  — энергия образования химических связей примесного атома с атомами кристаллической решетки. Верхний индекс  $s$  указывает на узельные позиции, а такой же нижний — на растворение в твердой фазе.

Первые два слагаемых в (1) отражают энергетические затраты в начальной стадии процесса растворения,  $D_0$  — на конечном этапе. Величины  $\Delta H_{ат}$  являются табличными [4]. Значения энергий образования вакансий галлия и мышьяка взяты из работы [3], где они указаны соответственно равными 1.8 и 2.6 эВ.

Энергию образования тетраэдрических химических связей примесного атома с атомами ближайшего окружения в кристаллической решетке GaAs определяли с помощью квантово-химического метода Малликена [5]

$$D_0 = \sum_{ij} X_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{kl} Y_{kl} + \frac{1}{2} \sum_{mn} K_{mn} - P + E_i, \quad (2)$$

где  $\sum_{ij} X_{ij}$  — обменная энергия по всем связывающим парам электронов,  $\sum_{kl} Y_{kl}$  — энергия электрон-электронного отталкивания для несвязывающих электронов,  $\sum_{mn} K_{mn}$  — обменная энергия между несвязывающими электронами,  $P$  — энергия прототирования, т. е. энергия, необходимая для перевода примесного атома из основного состояния в валентное,  $E_i$  — энергия ионного взаимодействия.

В свою очередь

$$\sum_{ij} X_{ij} = \sum_{ij} A_i S_{ij} \bar{I}_{ij} \frac{1}{S_{ij} + 1}, \quad (3)$$

где  $A_i$  — эмпирический параметр, равный 0.65 для  $s-s$ -связей, 1 — для  $s-p$ -и  $s$ -связей и 1.5 для  $\pi$ -связей;  $S_{ij}$  — интеграл перекрывания для  $i$ -электрона атома полупроводника и  $j$ -электрона атома примеси, участвующих в образовании химической связи;  $\bar{I}_{ij}$  — их средний потенциал ионизации.

Энергия электрон-электронного отталкивания  $\sum_{kl} Y_{kl}$  выражается как

$$\sum_{kl} Y_{kl} = \beta \sum_{kl} \bar{I}_{kl} S_{kl}^2, \quad (4)$$

где  $S_{kl}$  — интеграл перекрывания  $k$ -электрона примеси, не участвующего в образовании химической связи, и  $l$ -электрона атома матрицы,  $\bar{I}_{kl}$  — их средний потенциал ионизации,  $\beta$  — эмпирический параметр, подбираемый экспериментально по лучшему соответствию теоретических и экспериментальных значений энтальпии растворения для хорошо изученной примеси ( $\beta \leq 1$ ).

Следует заметить, что в случае примесей IV группы все их четыре внешних электрона идут на образование тетраэдрических связей, т. е. все электроны

располагаются на связывающих электронных орбиталях. Поэтому  $\sum_{kl} Y_{kl}$  и  $\sum_{mn} K_{mn}$  мы не учитывали в своих расчетах, так как они отражают взаимодействия электронов, расположенных, согласно теории молекулярных орбиталей, разрыхляющих орбиталях, которые в данном случае свободны от электронов. Химическую связь между атомами Ga и As мы рассматриваем как  $sp^3$  гибридизованную, образуемую за счет частичного перехода одного электрона атома As [ $4s^2 4p^3$ ] к атому Ga [ $4s^2 4p^1$ ], которые приобретают электронные конфигурации  $As^+ [4s^1 4p^3]$  и  $Ga^- [4s^1 4p^3]$ .

Интегралы перекрывания  $S_{ij}$  в (3) вида  $S(sp^3, sp^3)$  сводились к двухатомным, построенным на слэтеровских волновых функциях. Численные значения соответствующих двухатомных интегралов перекрывания вида  $S(s, s)$ ,  $S(p\sigma, s)$ ,  $S(p\sigma, p\sigma)$ ,  $S(s, p\sigma)$ ,  $S(p\pi, p\pi)$  приведены в [6]. Суммирование в выражении (3) осуществлялось по всем внешним электронам примесного атома и атомов ближайшего окружения в пределах трех координационных сфер.

Энергия промотирования  $P$  определялась как разность соответствующих орбитальных потенциалов ионизации примесного атома в состояниях  $Pr [s^2 p^2]$  и  $Pr [sp^3]$ , т. е.  $P$  является энергией перевода  $s$ -электрона на  $p$ -орбиту [7].

По своему физическому смыслу энергия ионного взаимодействия ( $E_i$ ) является энергией поляризации решетки. Величины  $E_i$  для случаев примеси в Ga- и As-подрешетках нами вычислялись по методу Мотта—Литтлтона—Вайзера [8] для полупроводниковых кристаллов с решетками типа алмаза и типа сфалерита. При расчетах энергии поляризации использовались следующие выражения:

$$E_i = q \left[ \sum_i \frac{\mu_i}{R_i^2} - \frac{q}{R_{i+1}} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \right],$$

$$\sum_i \mu_i \left( E_{ij} - \frac{\delta_{ij}}{\alpha_i} \right) = \frac{q}{R_i^2},$$

где  $\mu_i$  — дипольный момент, наводимый на атоме примеси ионами решетки расположенными в  $i$ -сфере вокруг примесного атома;  $R_{i+1}$  — радиус  $i+1$  сферы вокруг примесного атома;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость полупроводника;  $q$  — заряд примеси;  $E_{ij}$  — матричный элемент, определяемый координатами атомов [8];  $\alpha_i$  — поляризуемость атомов Ga и As в решетке GaAs, вычисляемая по методике [9];  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера.

Дипольные моменты  $\mu_i$  определялись для трехсферного приближения вокруг примесного атома с использованием системы уравнений (6).

Энергии поляризации единичным зарядом оказались равными для As подрешетки 1.16 эВ, а для Ga-подрешетки — 1.17 эВ.

### Примеси в недрении

Теоретически не исключается возможность вхождения примесей IV группы в междоузлия кристаллической решетки GaAs. Так как в GaAs имеется два вида междоузлий — галлиевые и мышьяковые, расчеты энтальпии растворения примесей IV группы в позициях внедрения проводились для этих двух случаев. Энтальпия растворения примесей внедрения описывалась выражением

$$\Delta H_s^i = \Delta H_{ат} + \frac{1}{2} \sum_{ij} Y_{ij} + P - E_i, \quad (7)$$

где параметры, входящие в выражение (7), те же, что и в (1), (2). Индекс  $i$  в  $\Delta H_s^i$  указывает на междоузельное состояние примесного атома.

В междоузельном положении химической связи примесного атома с атомами решетки не образуется. Электроны примесного атома находятся на разрыхляющих орбиталях, поэтому вычислялась только энергия отталкивания (4). Величиной  $\sum K_{mn}$  можно пренебречь ввиду ее малости [6]. Энергии промотирования

и поляризации находились по методикам, описанным выше, причем возбужденным состоянием примесного атома предполагалось состояние  $\text{Pr } [s^1 p^3]$ .

Результаты вычислений энтальпии растворения и преимущественные позиции примесей IV группы в GaAs представлены в таблице. Видно, что эти примеси являются примесями замещения, как это и наблюдается на практике. При этом атомы углерода преимущественно замещают атомы As, в то время как остальные — галлий. Этот результат подтверждается не только теоретической работой [1], но и многочисленными экспериментами по поведению примесей IV группы в GaAs [10–13]. Таким образом, предложенная методика дает возможность предсказать преимущественное положение примесных атомов в кристаллической решетке и может быть использована для других примесей в  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

Энтальпия растворения (в эВ) и преимущественные позиции примесей IV группы в арсениде галлия

Примесь	Позиции замещения		Позиции внедрения		Преимущественная позиция
	Ga-подрешетка	As-подрешетка	Ga-междоузлие	As-междоузлие	
C	9.09	9.04	12.20	12.13	As-подрешетка
Si	5.77	6.22	11.40	12.72	Ga-подрешетка
Ge	5.97	6.43	12.07	12.73	»
Sn	4.88	5.07	10.61	12.40	»

В то же время полученные значения энтальпии растворения (см. таблицу) слишком велики по абсолютным значениям, что должно приводить к малым растворимостям, а это не согласуется с опытом. Видимо, это противоречие может быть устранено в будущем при учете величин кристаллического поля и релаксации кристаллической решетки вблизи примесного атома так, как это было сделано в наших работах [14], посвященных теоретическому анализу примесной растворимости в кремнии. До тех пор пока это не сделано, проведенный расчет (см. таблицу) следует рассматривать, как дающий лишь качественные корреляции.

#### Список литературы

- [1] Бугаенко П. С., Кунакин Ю. И., Матяш А. А., Стрельченко С. С. // Электрон. техн. Сер. Материалы. 1987. В. 2(223). С. 25–28.
- [2] Харрисон У. Электронная структура твердых тел. М., 1983. 387 с.
- [3] Шипилину Ф. С. Диффузия и деградация в полупроводниковых материалах и приборах. Казань, 1978. 230 с.
- [4] Свойства элементов. Т. 2/ Под ред. Г. В. Самсонова. М., 1976. 600 с.
- [5] Mulliken R. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. N 2. P. 295–311.
- [6] Бацанов С. С., Звягина Р. А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Новосибирск, 1966. 386 с.
- [7] Строение молекул и квантовая химия. Киев, 1979. С. 163–175.
- [8] Weiser R. // Phys. Rev. 1962. V. 126. N 4. P. 1427–1436.
- [9] Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М., 1969. 647 с.
- [10] Numerical Data and Functional Relational Relation-Ships in Sciens and Technology. New Series / Ed. by K. H. Hellwege, O. Madelung. Berlin—N. Y.—Tokyo, 1984. V. 176. P. 652.
- [11] Vieland L. J. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. N 8. P. 2414–2415.
- [12] Spitzer W. G., Panish M. E. // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. N 10. P. 4200–4202.
- [13] Иванютин Л. А., Дьячкова Н. И., Малинин А. Ю. // Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер. 1975. № 11. С. 407–422.
- [14] Фистуль В. И., Шмугуров В. А. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 4. С. 677–692.