

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛАСТЕРНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО КРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

Д. Е. Онопко, А. И. Рыскин

Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, 199034, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 5 февраля 1993 г. Принята к печати 26 марта 1993 г.)

Разработанная ранее методика учета граничных условий для кластеров кристаллов с ковалентным характером химической связи применяется для исследования кристалла кремния, легированного ионами переходных $3d$ -металлов. Рассматриваются особенности электронной структуры и химической связи таких систем, их зависимость от заряда ядра легирующего иона. Исследуется природа электронных состояний, индуцируемых примесным ионом в запрещенной зоне кристалла. Определяются изменения минимального межатомного расстояния при легировании. Делается попытка установить корреляцию этих изменений с величиной растворимости примесных ионов в кристаллической матрице.

Ранее [1, 2] был предложен достаточно общий метод учета граничных условий для кристаллических кластеров, применимый как для ионных, так и для ковалентных кристаллов. Этот метод успешно использовался не только для исследования электронной структуры кристаллов (Si, GaAs, ZnS, TiC, NaF и т. п.) [1, 3, 4], но и позволил получить в кластерном приближении удовлетворительно согласующиеся с экспериментом значения энергии связи и постоянной решетки для ряда ковалентных и ионно-ковалентных кристаллов (Si, GaP, ZnS и т. п.) [2]. В настоящей работе этот метод применяется для исследования кристалла Si, легированного ионами переходных $3d$ -металлов (TM) Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr. Рассматриваются только примеси замещения.

В основу метода [1, 2] было положено требование о максимально полном соответствии электронной структуры кластера и моделируемого кристалла. В первую очередь это относилось к распределению электронного заряда ионов кластера и кристалла и к характеру заполнения верхних валентных уровней и валентной зоны. Итерационным путем можно определить такую схему заселенностей валентных орбиталей, в общем случае изменяя при этом и полный заряд кластера, при которой сумма полученных в кластерном приближении зарядов ионов, соответствующих одной формульной единице кристалла, будет равна нулю. Полученные значения заселенностей естественно считать предельно возможными для валентных орбиталей кластера. Кристаллический кластер является модельным объектом, и поэтому появление для него максимальных чисел заполнения, меньших единицы, представляется вполне допустимым. Этот факт следует рассматривать как указание на то, что в объеме кластера локализована только часть электронного заряда соответствующих орбиталей.

Все расчеты были выполнены на основе самосогласованного метода рассеянных волн (РВ) $X\alpha$ [5] в рамках приближения минимального кластера AV_4 . Параметры соответствующего MT -потенциала (приближение касающихся атомных сфер) определялись стандартным образом. Для идеального и легированных кластеров использовались одни и те же значения этих параметров. Предполагалось, что при легировании кластер AV_4 не приобретает

дополнительного заряда. При расчетах полной энергии кластера учитывались отклонения от MT приближения метода РВ [5]. Методика такого учета, основанная на использовании теории возмущений, изложена в [6]. Полная энергия кластера рассчитывалась для 4—6 значений межатомного расстояния. Рассматривались только полносимметричные изменения структуры кластера. Положение атомов второй координационной сферы предполагалось фиксированным, влияние этой сферы оценивалось.

В соответствии с [2], максимально возможные заселенности сильно связывающих p -орбиталей кластера полагались равными единице, тогда как для других p -орбиталей эти величины определяли исходя из остающегося электронного заряда. Максимально возможные заселенности d -орбиталей также принимались равными единице. При отсутствии явно выраженных состояний d -типа выделялись орбитали, содержащие значительные вклады d -функций. Максимальные заселенности последних, а также упомянутых несвязывающих p -орбиталей определялись путем усреднения различных физически допустимых вариантов заполнения, совместимых с особой ролью состояний d -типа. Система заполнения валентных орбиталей кластера корректировалась в процессе расчета.

Распределение электронного заряда на валентных орбиталях кластера AB_4 кристалла Si: TM

Кристалл	Γ	$-\epsilon, Ry$	q_A	q_B	q_{II}	q_{III}
Si	$1t_1$	0.277		0.58	0.37	0.05
	$3t_2$	0.314	0.046	0.51	0.38	0.064
	$1e$	0.332	0.01	0.48	0.46	0.05
	$2t_2$	0.431	0.25	0.35	0.36	0.04
	$2a_1$	0.700	0.28	0.52	0.16	0.04
Si: Zn	$1t_1$	0.279		0.60	0.35	0.05
	$4t_2$	0.288	0.053	0.60	0.28	0.067
	$2e$	0.321	0.007	0.513	0.43	0.05
	$3t_2$	0.362	0.073	0.45	0.42	0.057
	$2a_1$	0.539	0.37	0.35	0.24	0.04
	$1e$	0.962	0.985		0.015	
	$1t_2$	0.968	0.947	0.033	0.02	
Si: Ni	$4t_2$	0.242	0.175	0.53	0.23	0.065
	$1t_1$	0.264		0.60	0.35	0.05
	$2e$	0.291	0.12	0.46	0.36	0.06
	$3t_2$	0.335	0.04	0.46	0.44	0.06
	$1e$	0.421	0.85	0.052	0.098	
	$2t_2$	0.424	0.84	0.09	0.06	0.01
	$2a_1$	0.430	0.25	0.41	0.30	0.04
Si: Fe	$4t_2$	0.223	0.31	0.44	0.21	0.04
	$1t_1$	0.267		0.60	0.35	0.05
	$2e$	0.276	0.33	0.35	0.27	0.05
	$3t_2$	0.336	0.043	0.46	0.43	0.067
	$1e$	0.379	0.63	0.15	0.21	0.01
	$2t_2$	0.382	0.69	0.17	0.12	0.02
	$2a_1$	0.415	0.21	0.43	0.31	0.05
Si: Cr	$2e$	0.248	0.61	0.20	0.16	0.03
	$1t_1$	0.282		0.60	0.35	0.05
	$3t_2$	0.344	0.10	0.48	0.36	0.06
	$2t_2$	0.363	0.42	0.30	0.25	0.03
	$1e$	0.365	0.33	0.31	0.33	0.03
	$2a_1$	0.406	0.16	0.46	0.32	0.06

Примечание. Γ — неприводимое представление; ϵ — одно-электронная энергия; $q_A, q_B, q_{II}, q_{III}$ — доли орбитального электронного заряда, локализованные внутри атомной сферы центрального атома, внутри лигандных атомных сфер, в меж-атомной области, во внешней области соответственно.

В таблице приводится распределение заряда на верхних валентных орбиталях идеального кластера SiSi_4 и некоторых из примесных кластеров. Уровень $1t_1$ соответствует максимуму валентной зоны. Состояния $2e$ и $4t_2$, расположенные выше $1t_1$, находятся в запрещенной зоне. Уровень $3a_1$, соответствующий минимуму зоны проводимости, в таблице не приводится. Также опущены валентные s -состояния лигандов (a_1, t_2). В большинстве случаев они расположены на 0.3—0.4 Ry ниже уровня $2a_1$. Для кристалла $\text{Si}:\text{Zn}$ эти состояния оказываются выше $1e$ -уровня, для остальных $\text{Si}:\text{TM}$ — ниже его.

Для чистого Si ковалентная химическая связь центрального атома с ближайшими соседями определяется в основном орбиталями $1a_1(s), 2a_1(p), 2t_2(p)$, участие остальных орбиталей — $1t_2(s), 1e(p), 3t_2(p), 1t_1(p)$ — оказывается незначительным. При легировании ионами $3d$ -элементов дополнительно появляются $e(p)$ - и $t_2(d)$ -состояния металла, взаимодействие которых с $e(d)$ - и $t_2(p)$ -состояниями лигандов может способствовать существенной перестройке химической связи в кластере. Для тяжелых $3d$ -атомов это взаимодействие из-за больших различий в орбитальных энергиях оказывается весьма незначительным и $1e-, 1t_2$ -орбитали ($\text{Si}:\text{Zn}$) или $1e-, 2t_2$ -орбитали ($\text{Si}:\text{Cu}$) представляют собой сильно локализованные $3d$ -состояния примесного иона. По мере перехода к более легким $3d$ -элементам отмеченное отличие орбитальных энергий уменьшается, вследствие чего рассматриваемое взаимодействие значительно возрастает и начинает существенно влиять на химическую связь. При этом вклад $3d$ -орбиталей примесного иона перераспределяется между упомянутыми парами состояний e - и t_2 -симметрии. Для ионов Ni и Co этот вклад оказывается основным для расположенной внутри валентной зоны пары $1e$ - и $2t_2$ -состояний. Тогда как для другой пары состояний, $2e$ и $4t_2$, находящейся вблизи вершины валентной зоны, главным является влияние p -функций лигандов. Для иона Fe подобная ситуация сохраняется с тем лишь отличием, что указанный характер орбиталей становится менее резко выраженным, особенно для верхней пары. Для Mn и Cr влияние d -составляющей перестает быть основным для глубокой пары, но становится весьма существенным для верхней пары. Следует также отметить постепенное уменьшение участия $1a_1(s)$ -состояния в образовании валентной связи кластера при переходе от Zn к Cr.

Таким образом, для всех кристаллов $\text{Si}:\text{TM}$ обсуждаемое $3d$ — $3p$ -взаимодействие проявляется главным образом в изменении характера волновых функций двух уровней для каждой из симметрий e и t_2 , ответственных за такое взаимодействие. При этом изменения оказываются вполне аналогичными для обоих неприводимых представлений. Отличие заключается лишь в том, что верхний из двух упомянутых t_2 -уровней попадает в запрещенную зону для более тяжелого $3d$ -элемента (Cu), чем соответствующий e -уровень (Mn). Указанный уровень $4t_2$ также раньше проникает и в зону проводимости (Mn).

Экспериментально известно [7], что положение уровней, индуцируемых $3d$ -примесями в запрещенной зоне кристалла, изменяется существенно слабее при переходе к другому иону, чем для соответствующих свободных ионов $3d$ -металлов. Именно это обстоятельство позволяет наблюдать указанные уровни для всего ряда $3d$ -элементов в запрещенной зоне одного и того же кристалла. Проведенное рассмотрение позволяет выявить интересные особенности этого явления. В соответствии со сказанным выше для тяжелых $3d$ -элементов (Zn, Cu, Ni) в запрещенной зоне кристалла оказываются уровни лигандного (кристаллического) происхождения, положение которых слабо зависит от природы легирующего иона. В то же время изменение положения состояний $3d$ -типа, находящихся в глубине валентной зоны, достаточно существенно, оно сравнимо с соответствующими изменениями для свободных ионов. Как уже отмечалось, для более легких ионов имеет место возрастающая гибридизация $3d$ - и $3p$ -функций, которая и приводит для разных $3d$ -ионов к значительному уменьшению различий в положениях

уровней, связанных с $3d$ -орбиталями, как в запрещенной, так и в валентной зонах.

Исследование различных вопросов, связанных с легированием ионами переходных металлов кристалла Si, было выполнено в [8] на основе кристаллических методов. Полученные нами результаты хорошо согласуются с результатами этой работы для уровней t_2 -симметрии (уровни $t_2^{D_{3H}}$ и t_2^{CFR} в обозначениях [8]). Однако для e -симметрии в [8] приводится положение только одного уровня (e^{CFR}). Для тяжелых $3d$ -ионов он соответствует нашему $1e$ -уровню, для легких ионов — $2e$ -уровню, иначе говоря, этот уровень соответствует нашему e -состоянию с максимальным вкладом $3d$ -функций примесного иона. Отсутствие второго e -уровня [8] существенно искажает полученную картину.

В [2] были рассчитаны значения равновесного расстояния между ближайшими атомами для некоторых кристаллов, в том числе и для Si. В настоящей работе методика [2], кратко изложенная выше, была использована для определения изменений этого расстояния при внедрении различных легирующих $3d$ -ионов.

В результате для кристалла Si: TM было получено небольшое увеличение равновесного расстояния при легировании ионами Zn (1.02 — в единицах рассчитанного равновесного расстояния для идеального кристалла, метод РВ [2]), некоторое уменьшение в случае Ni (0.973) и более заметное уменьшение для Cr (0.947). Следует отметить принципиальную роль учета отклонений от МТ приближения метода РВ. Для большинства межатомных расстояний, кроме самых больших, соответствующий вклад по абсолютной величине превосходит значение полной энергии кластера.

Естественно предполагать, что растворимость примеси в исходном кристалле должна быть тем более высокой, чем меньше изменения равновесных положений ионов связаны с процессом легирования. В соответствии с этим растворимость Zn и Ni в кристалле Si должна быть более высокой, чем Cr. Этот вывод подтверждается экспериментом [9]. В то же время, в противоположность [9], рассчитанная растворимость Zn оказывается несколько более высокой, чем Ni. Возможно, это обстоятельство связано с недостаточно последовательным учетом влияния второй координационной сферы.

Таким образом, на основе предложенного метода учета граничных условий для кристаллических кластеров оказывается возможным, используя весьма ограниченный по размерам кластер, не только детально исследовать электронную структуру примесных центров в ковалентных кристаллах, но и получить с его помощью полезные заключения кристаллохимического характера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Д. Е. Онопко, Л. М. Могилева. ФТТ, 26, 3483 (1984).
- [2] Д. Е. Онопко. Опт. и спектр., 74, 1107 (1993).
- [3] Д. Е. Онопко. Опт. и спектр., 60, 441 (1986).
- [4] Л. М. Могилева, Д. Е. Онопко. ФТП, 20, 939 (1986).
- [5] К. Н. Johnson. Adv. Quant. Chem., 7, 143 (1973).
- [6] Д. Е. Онопко. Опт. и спектр., 69, 1269 (1990).
- [7] A. Zunger. Sol. St. Phys., 39, 275 (1986).
- [8] A. Zunger, U. Lindefelt. Phys. Rev. B, 27, 1191 (1983).
- [9] Landolt-Boernstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (ed. by O. Madelung, M. Schultz, H. Weiss), 17, part d. Berlin (1984).