

©1994 г.

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЯХ СЕРЫ В КРЕМНИИ

А. П. Мухтаров, Н. Т. Сулаймонов, Д. С. Пулатова, З. М. Хакимов

Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана,

702132, Улугбек, Узбекистан

(Получена 16 июня 1993 г. Принята к печати 24 декабря 1993 г.)

В рамках самосогласованного метода сильной связи рассчитаны полные энергии изолированной серы и ее двойного комплекса в узле решетки кремния. Получены энергии ионизации этих центров для их различных зарядовых состояний, которые хорошо согласуются с экспериментально обнаруженными.

Сера является одной из наиболее широко исследованных во всех отношениях примесью в кремнии [1,2]. Она отличается богатством локальных уровней в запрещенной зоне кремния, порождаемых как атомами серы в изолированном состоянии в решетке, так и разнообразными комплексами и разными зарядовыми состояниями. Большинство из этих уровней надежно не идентифицированы, за исключением изолированного атома серы в узле в нейтральном и однократно положительно заряженном состояниях. Энергии ионизации этих состояний оцениваются как 0.32 и 0.61 эВ соответственно [1,2]. Теоретические расчеты, например, методом эффективной массы [3] и методом функций Грина как в полуэмпирическом приближении [4], так и в рамках функционала плотности [5] также подтверждают это положение. Следует, однако, отметить, что имеющиеся расчеты в основном были посвящены нейтральному состоянию серы. Что касается уровней $E_c - 0.19$ эВ и $E_c - 0.37$ эВ, приписываемых нейтральному и однократно положительно заряженному состояниям двойного комплекса серы [1,2], то здесь надежные теоретические расчеты, подтверждающие природу этих уровней, отсутствуют. Вместе с тем в наших расчетах в рамках метода функций Грина [4] было показано уменьшение глубины залегания уровня S_2 (а также Se_2) по сравнению с уровнем изолированного атома серы (селена) на величину порядка $0.1 \div 0.2$ эВ в соответствии с экспериментальными данными. Однако как в этих, так и в других расчетах, релаксация решетки вокруг серы не учитывалась, а энергии ионизации локальных уровней определялись в приближении Купманса. Последовательный теоретический подход к интерпретации спектроскопических характеристик дефектных центров предполагает использование разностей не

электронных уровней, а полных энергий системы с дефектом для различных зарядовых состояний дефекта [6,7], что позволяет учесть вклад релаксации как электронной, так и ионной подсистем.

В данной работе в рамках самосогласованного метода сильной связи [8,9] рассчитана энергия образования изолированной серы в узле и ее двойного комплекса в нескольких зарядовых состояниях и проанализированы их энергетические уровни. Использование данного метода в работе [17] для анализа U -отрицательного характера вакансии в Si дает результаты, хорошо согласующиеся с результатами известной работы [6].

Расчеты проведены в кластерном приближении с использованием водородонасыщенного кластера $\text{SiSi}_4\text{Si}_{12}\text{H}_{36}$. Энергия образования определялась как разность полных энергий связи кластера с примесью и без нее, рассчитываемых по формуле

$$W(\{R_{\mu\nu}\}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Z_{\mu}^{\text{scr}}(R_{\mu\nu}) Z_{\nu}^{\text{scr}}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{Q_{\mu}(R_{\mu\nu}) Q_{\nu}(R_{\mu\nu})}{R_{\mu\nu}} + \\ + \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \sum_i \sum_j P_{\mu i, \nu j} H_{\mu i, \nu j} + \sum_{\mu} (W_{\mu} - W_{\mu}^0), \quad (1)$$

где первое слагаемое отвечает отталкиванию нейтральных атомов, второе — взаимодействию (неточечных) ионов, третье — ковалентной составляющей энергии, а последнее — изменению энергии вследствие изменения заселенностей атомных орбиталей при образовании многоатомной системы. В (1) $Z_{\mu}^{\text{scr}}(R_{\mu\nu})$ — экранированные заряды ядер, $Q_{\mu}(R_{\mu\nu})$ — неточечные заряды ионов, P — матрица порядков связи. Для матричных элементов гамильтониана $H_{\mu i, \nu j}$ принята экспоненциальная зависимость от межатомного расстояния $R_{\mu\nu}$. Остальные детали метода расчета можно найти в [7-9].

Здесь лишь отметим, что в настоящих расчетах параметры метода подобраны с использованием энергий и длин связей, а также частот основных колебаний двухатомных молекул Si_2 , H_2 , SiH , S_2 , SiS и SH . Такой подход не представляется возможным в рамках обычного метода сильной связи и расширенного метода Хюккеля [10,11] ввиду отсутствия в них корректного выражения для полной энергии. Полная энергия в этих методах рассчитывается в рамках приближения Хюккеля, недостатки которого частично устраняются с помощью учета маделунговской энергии и простых силовых слагаемых [1,12], параметры которых подбираются из данных по кристаллу.

На рис. 1 приведены рассчитанные нами сечения адиабатических поверхностей в случае симметричной релаксации первых соседей серы для S^0 , S^+ и S^{++} . Как видно, для S^0 эта релаксация отсутствует, в то же время по мере ионизации локального уровня серы происходит укорочение связи S-Si на 0.09 Å для S^+ и 0.17 Å для S^{++} .

Кривые на рисунке хорошо описываются следующими формулами:

$$E(0) = \frac{1}{2} k Q^2 + 1.87, \quad N = 2,$$

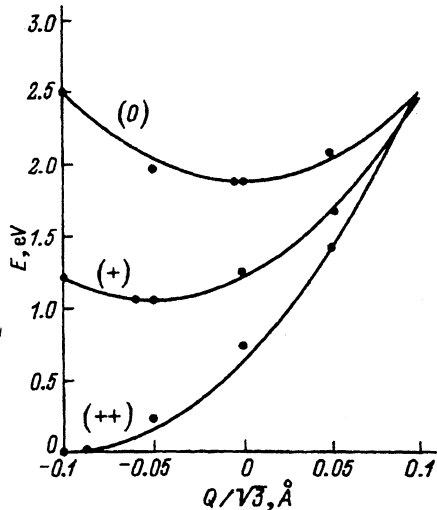


Рис. 1. Конфигурационно-координатная диаграмма для трех зарядовых состояний серы в узле решетки Si при симметричном смещении ее первых соседей.

Все энергии отсчитаны относительно минимума для S^{++} .

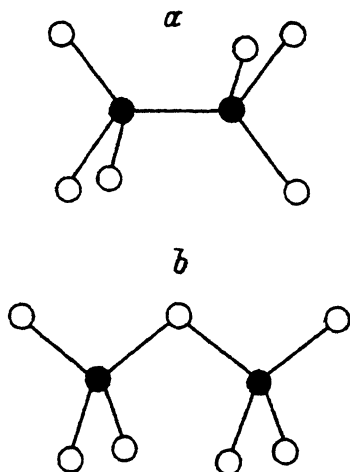


Рис. 2. Геометрические конфигурации двух моделей двойного комплекса серы в кремнии: *a* — два атома S в соседних узлах, *b* — два атома S, разделенные одним атомом Si.

Атомы S обозначены черными кружками, а атомы Si — светлыми.

$$E(+)=\frac{1}{2}k(Q+0.09)^2+1.05, \quad N=1,$$

$$E(++)=\frac{1}{2}k(Q+0.17)^2, \quad N=0, \quad (2)$$

где $k \approx 21 \text{ эВ}/\text{Å}$ — силовая постоянная для симметричного смещения первых соседей серы, описываемого координатой Q ; N — число электронов на локальном уровне серы.

Тогда, сравнивая формулы (2) с формулой [6,7]

$$E(N)=\frac{1}{2}kQ^2+N\left[\varepsilon(Q)+\frac{(N-1)}{2}U(Q)\right], \quad (3)$$

где $\varepsilon(Q)$ — энергия локального уровня серы с одним электроном, отсчитанная от потолка валентной зоны; $U(Q)$ — энергия отталкивания электронов на этом уровне, можем получить выражение для $U(Q)$ и $\varepsilon(Q)$

$$U(Q) \approx \text{const} = U = 0.09 \text{ эВ}, \quad \varepsilon(Q) \approx 0.58 - 3.64Q. \quad (4)$$

Таким образом, значение U в случае серы примерно в 3 раза меньше, чем в случае вакансии (0.25 эВ [6] или 0.30 эВ [7]), и практически не зависит от Q . Это обуславливается более делокализованным характером волновой функции уровня изолированной серы, что допускает удовлетворительное описание его также в рамках метода эффективной массы.

Энергии, требуемые для захвата электрона из валентной зоны на пустой и занятый одним электроном локальные уровни серы соответственно, определяются формулами

$$E(+ / + +) = -0.58 + 3.64Q_+ + \frac{1}{2}k(Q_{++}^2 - Q_+^2),$$

$$E(0 / +) = -0.58 + 3.64Q_+ - U + \frac{1}{2}kQ_+^2. \quad (5)$$

Тогда, учитывая, что $Q_+ = -0.09 \text{ \AA}$, $Q_{++} = -0.17 \text{ \AA}$ и $E_g = 1.12 \text{ эВ}$, для энергий ионизации S и S^+ получим $E(+ / 0) = 0.30 \text{ эВ}$ и $E(+ + / +) = 0.07 \text{ эВ}$. Полученное значение первого потенциала ионизации серы находится в хорошем согласии с экспериментальным — 0.32 эВ . Вместе с тем значение второго потенциала ионизации получилось сильно заниженным и даже меньше первого. Таким образом, по нашим данным S в Si ведет себя как U -отрицательная система, подобно, например, вакансии в Si [6,7]. Однако это можно скорее объяснить недостатками кластерного приближения и насыщения периферийных связей кластера атомами водорода. Самосогласованно рассчитанные эффективные заряды последних отрицательны, равны ~ -0.14 (в единицах заряда электрона) и практически не зависят от зарядового состояния кластера, в то же время все остальные атомы заряжены положительно ($\geq +0.28$, $+0.73$ у серы в состоянии S^{++}). Дополнительная энергия, обусловленная взаимодействием этих зарядов, приводит к переоценке стабильности состояния S^{++} по сравнению с S^+ и S^0 .

Оценены также энергии ионизации S_2^0 и S_2^+ для двух случаев взаимного расположения атомов S в кластере $SiSi_4Si_{12}H_{36}$. В первом случае атомы S замещают центральный атом Si и один из первых соседних, а во втором случае — два атома Si из первой координационной сферы (на рис. 2 показаны только атомы S и их первые соседи). Хотя в первом случае, с точки зрения симметрии, было бы правильным использование кластера с центром на связи, тем не менее рассчитанные эффективные заряды двух атомов серы в данном случае отличались друг от друга всего лишь на сотую долю заряда электрона. Кроме того, использование одного и того же кластера необходимо для адекватного сравнения результатов для этих случаев. В первом случае для энергий ионизации S_2^0 и S_2^+ получены значения 0.22 и 0.38 эВ соответственно, что находится в хорошем согласии с упомянутыми выше экспериментальными значениями [1,2]. Для второго случая рассчитанные энергии первых и вторых потенциалов ионизации составляют < 0.01 и 0.15 эВ . Из двух указанных комплексов энергетически более выгодным оказался комплекс, включающий два атома серы в соседних узлах: выигрыш энергии составляет соответственно 0.64 эВ для S_2^{++} , 0.88 эВ для S_2^+ и 1.12 эВ для S_2^0 .

Таким образом, результаты наших расчетов достаточно определенно показывают природу двух групп уровней серы в кремнии. В дальнейшем эти результаты будут уточнены с использованием более совершенной кластерной модели кремния, а также будет выяснена природа третьей группы уровней серы [1,2], приписываемых комплексам серы и легирующих примесей.

Список литературы

- [1] E. Jansen, R. Stedman, G. Grossman, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **29**, 1907 (1984).
- [2] D. Brotherton, M.J. King, G.J. Parker. J. Appl. Phys., **52**, 4649 (1981).
- [3] L.E. Oliveira, L.M. Falicov. Phys. Rev. B, **33**, 8765 (1986).
- [4] З.М. Хакимов, Д.С. Пулатова, М.К. Адилов, А.Ш. Махмудов, А.А. Левин, М.С. Юнусов. ФТП, **24**, 29 (1990).
- [5] V.A. Singh, U. Lindelfelt, A. Zunger. Phys. Rev. B, **27**, 4909 (1983).
- [6] G.A. Baraff, E.O. Kane, M. Schluter. Phys. Rev. B, **21**, 5662 (1980).
- [7] З.М. Хакимов, А.П. Мухтаров, А.А. Левин. ФТП, **28**, вып. 4 (1994).
- [8] З.М. Хакимов. Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, вып. 1, 75 (1989).
- [9] А.П. Мухтаров, Ф.Т. Умарова, З.М. Хакимов. Узб. физ. журн., вып. 5, 64 (1991).
- [10] М. Ланно, Ж. Бургуэн. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. М.: Мир (1984).
- [11] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 1,2. М.: Мир (1983).
- [12] S.D.J. Chadi. Phys. Rev. B, **19**, 2074 (1979).

Редактор Л.В. Шаронова
