

## ИЗОЛИРОВАННАЯ ПРИМЕСЬ ЗАМЕЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ I И II ПЕРИОДОВ В НЕЙТРАЛЬНОМ ЗАРЯДОВОМ СОСТОЯНИИ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Мякенькая Г. С., Гуцев Г. Л., Герасименко Н. Н.

Электронная и геометрическая структуры ряда дефектов замещения в кремнии рассчитаны самосогласованным дискретным вариационным  $X_\alpha$ -методом в кластерном приближении. Из анализа электронной структуры, зарядового состояния и интегралов перекрытия даны оценки устойчивости примеси в узле решетки. Из расчетов следует, что в положении замещения могут присутствовать следующие примеси:  $X = \text{Be, B, C, N, O, F, Al, P, S, Cl}$ .

Электрическая активность примесных атомов в кремнии определяется их положением в кристаллической решетке. Среди большого многообразия электрически активных конфигураций (примесь-дефектные комплексы, примесные выделения и т. д.) наиболее важную роль играют одиночные примесные атомы замещения. Максимально достижимая равновесная концентрация таких атомов является важным технологическим параметром и, в частности, определяет так называемый коэффициент использования примеси при ионной имплантации.

Возможность прогнозирования вероятности существования примесных атомов в замещающем положении является важной задачей, особенно в тех случаях, когда экспериментальное определение концентрации таких атомов, например, с помощью обратного резерфордовского рассеяния затруднено. Это в первую очередь относится к примесным атомам, близким по массе к атомам самого кремния (атомы II и III периодов).

В литературе опубликовано несколько способов прогнозирования поведения примесей как в элементных полупроводниках, так и в бинарных соединениях, основанных на эмпирических схемах [1-3]. Однако результаты прогнозов по этим схемам различаются, и необходимы были теоретические расчеты. Впервые в [4] приведены вычисления положения имплантированных ионов методом атомного нелокального псевдопотенциала для 70 элементов периодической таблицы и предсказаны в [5] структурные характеристики 565 бинарных сплавов. Развивая этот подход (орбитального радиуса), авторы [6] предсказали локализацию ионно-имплантированной примеси Be в Si с точностью, превышающей предсказания с помощью эмпирических параметров [7]. Тем не менее установить локализацию некоторых примесей в Si (Be, Au и др.) не удается. Также перечисленные схемы не прогнозируют изменения свойств самих материалов в присутствии различных примесей. Поэтому мы, восполняя в какой-то мере отсутствие таких данных в литературе, провели расчеты электронной структуры кластера  $X\text{Si}_4\text{H}_{12}$ , где  $X$  — вакансия (V), H, Be, B, C, N, O, F, Ne, Mg, Al, P, S, Cl, Ar, заранее определив положение примеси в позиции замещения (S-конфигурация), и далее на основе анализа изменения электронных характеристик будем судить о возможности существования примеси замещения. Расчеты были проведены неэмпирическим самосогласованным дискретно-вариационным  $X_\alpha$ -методом ( $X_\alpha$ -ДВ) в версии, предложенной в [8]. Идеальный кластер  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  моделировал фрагмент решетки кремния, в котором атомы водорода выполняли роль граничных атомов. Разность между энергиями верхнего заполненного уровня  $E_b = \varepsilon^{3f_1} = -7.03$  эВ и нижнего вакантного уровня  $E_c =$

$=\varepsilon_{t_1}^* = -4.78$  эВ определяет ширину запрещенной зоны  $E_g = |E_v - E_c| = 2.25$  эВ. Группа симметрии исходного кластера во всех расчетах оставалась группой симметрии тетраэдра ( $T_d$ ) и содержала одномерное ( $A_1$ ), двумерное ( $E$ ) и два трехмерных ( $T_1$  и  $T_2$ ) представления.

Взаимодействие примеси с решеткой приводит к изменению энергетического спектра кристалла в запрещенной зоне. Наличие свободного или частично заполненного электронами уровня в запрещенной зоне при определенных условиях приводит к захвату носителей из зоны проводимости (акцепторный уровень), а заполненный электронами уровень может поставлять электроны в зону проводимости (донорный уровень). С этих позиций рассмотрим энергетические спектры кластеров  $XSi_4H_{12}$ , приведенные на рис. 1 для примесей замещения от H до Ar. Поскольку эти дефекты по сути есть вакансии, замещенные одним атомом примеси, начнем рассмотрение именно с этого дефекта. Для пере-

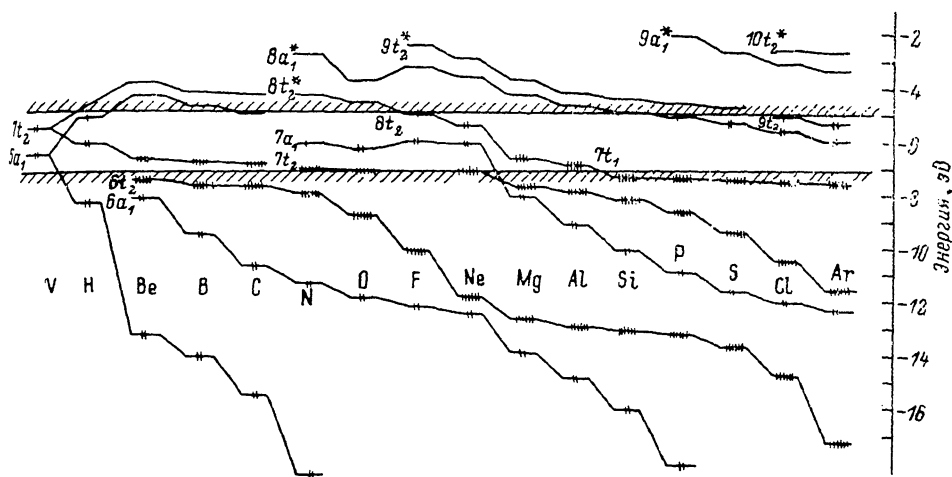


Рис. 1. Одноэлектронный спектр энергий кластеров  $XSi_4H_{12}$  ( $X=H-Ar$ ) вместе со спектром для вакансий V.

вакцированной вакансии характерно наличие в запрещенной зоне уровня симметрии  $t_2$ , заполненного двумя электронами. Следует заметить, что рассматриваемые примеси II и III периодов относятся к классу таких примесей, для которых различия в ионном радиусе невелики по сравнению с ионным радиусом матрицы. Поэтому возникающие механические напряжения не будут приводить к сколько-нибудь существенным деформациям решетки, и в дальнейшем каркас из атомов кремния предполагается неизменным. Также правомерность этого предположения мы можем подтвердить и контрольными вычислениями. Когда в позиции замещения оказывается атом кислорода или азота, то релаксация окружения из атомов Si в ту и другую стороны от центра не приводит к новому минимуму в полной энергии.

Для элементов Be, B, C, помещенных в центр кластера, происходит постепенное заполнение вакансионного уровня симметрии  $t_2$  электронами (до шести). Как видно из структуры энергетических уровней, примесь в S-конфигурации будет электрически неактивна, то же будет наблюдаться для элементов III периода Mg, Al. Согласно данным [9], атом Be в Si наблюдается в положении замещения (S) и имеет акцепторный уровень  $E_v + 0.145$  эВ. Как следует из наших расчетов, глубокий уровень  $7t_2$  имеет энергию  $\varepsilon_{7t_2}^* = -6.64$  эВ и его положение относительно валентной зоны следующее:  $E_v + 0.31$  эВ. Что касается двухвалентного Mg, то его акцепторный уровень имеет энергию  $E_v + 0.53$  эВ. Однако в экспериментальных исследованиях методом ЭПР наблюдается Mg в Si [9] как в однократно заряженном донорном состоянии с  $E_c - 0.11$  эВ, так и в дважды заряженном с  $E_c - 0.26$  эВ с локализацией Mg в тетраэдрическом междоузлии. Атом бора также может находиться в S-конфигурации, согласно [6].

Следующие элементы — это элементы V группы азот и фосфор. В *S*-конфигурации в нейтральном зарядовом состоянии для них, согласно результата расчетов, характерно проявление донорных свойств, причем, как это видно из рис. 1, для кластера  $\text{PSi}_4\text{H}_{12}$  донорный уровень лежит близко у дна зоны проводимости  $E_c - 0.17$  эВ. Заметим, что комплекс с примесным атомом фосфора в расчетной конфигурации никак не является широко известным  $E$ -центром в Si, так как в состав последнего, кроме атома P, входит еще и вакансия  $V+P$  а сам  $E$ -центр в *n*-кремнии является акцептором с дефектным уровнем около середины запрещенной зоны.

К VI группе примесей замещения в Si относятся кислород и сера. Однако что касается выводов о том, может ли быть кислород в *S*-конфигурации, в этом случае приводятся аргументы как «за» [10], так и многочисленные «против» (см., например, [11]). Наши расчеты, проведенные ранее и опубликованные

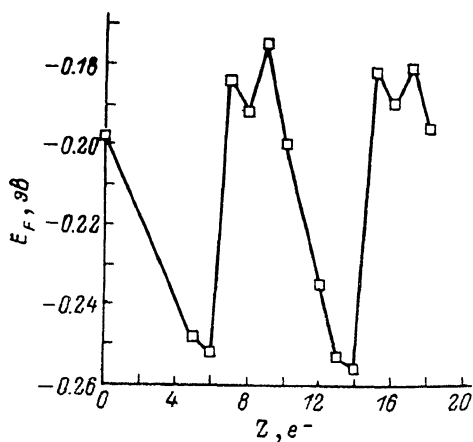


Рис. 2. Энергия Ферми в зависимости от атомного номера примеси Z.

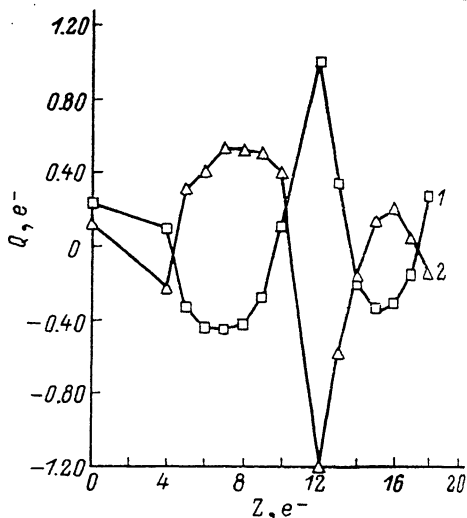


Рис. 3. Зависимость заряда на центральном примесном атоме X (1) и суммарного заряда на атомах Si из ближайшего окружения (2) от атомного номера примеси Z.

в работе [12], с учетом релаксации окружения атомов Si из первой координационной сферы не дали дополнительных доказательств в пользу существования O в *S*-конфигурации. Поэтому этот вопрос до сих пор остается открытым. Если бы кислород оказался в узле, то его донорный уровень располагался бы около середины запрещенной зоны (рис. 1), а для серы — в верхней половине запрещенной зоны.

Примеси VII группы (F, Cl) в Si исследовались экспериментальными методами довольно мало. Из последних работ следует упомянуть [13], в которой методом ТДРАД (время — зависимое возмущенное угловое распределение) показано, что  $^{19}\text{F}$  в алмазе может находиться в позициях как замещения, так и междоузельной (I). По-видимому, то же будет справедливо и для Si. Рассчитанный одноэлектронный спектр кластеров  $\text{FSi}_4\text{H}_{12}$  и  $\text{ClSi}_4\text{H}_{12}$  приведен также на рис. 1.

На основании обсуждения структуры энергетических уровней примесей  $X=\text{N}-\text{Ag}$  в Si по результатам расчетов методом  $X_\alpha$ -ДВ можно сделать вывод, что наличие этих примесей будет оказывать влияние на электрические свойства материала. Однако попытаемся еще ответить на вопрос, будут ли они стабильны в *S*-конфигурации. Для этого по результатам расчетов построим кривые зависимости энергии Ферми  $E_F$ , определяемой как энергия верхней занятой орбитали, в зависимости от атомного номера Z (рис. 2).

Как видно из рисунка, энергия Ферми минимальна для углерода и кремния ( $Z=6$  и 14), как и должно быть, ибо в случае углерода — четырехвалентного элемента, как и кремния, выполняются наиболее благоприятные условия для

образования ковалентной связи с  $sp^3$ -гибридизацией. Это можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу правильности такого моделирования.

Изменение заряда на примесном атоме с атомным номером элемента приведено на рис. 3 (кривая 1). Заряды  $Q_X$  на примесных атомах Be, B, C, N, O, Al, S и Cl изменяются от  $-0.4$  до  $0.3 e^-$ . Величина заряда  $Q_X$  практически перераспределяется от примесного атома к атомам кремния  $Q_X \approx -Q_{Si} = \sum Q_{Si}(I)$ , где  $I=1, 2, 3, 4$  с противоположным знаком (рис. 3, кривая 2). В случае большого положительного заряда  $Q_X$  конфигурация, по всей видимости, должна быть нестабильной (Na, Mg, Al и Ar), так как большие отрицательные заряды атомов Si из первой координационной сферы дефекта будут вносить большое возмущение в следующую координационную сферу, которая перенесет возмущение дальше. Во всяком случае большие и отрицательные, и положительные заряды должны, как правило, вести к нестабильным конфигурациям. Аномально большой положительный заряд наблюдается на атоме Mg  $Q_{Mg} \approx 1.0 e^-$  в  $S$ -

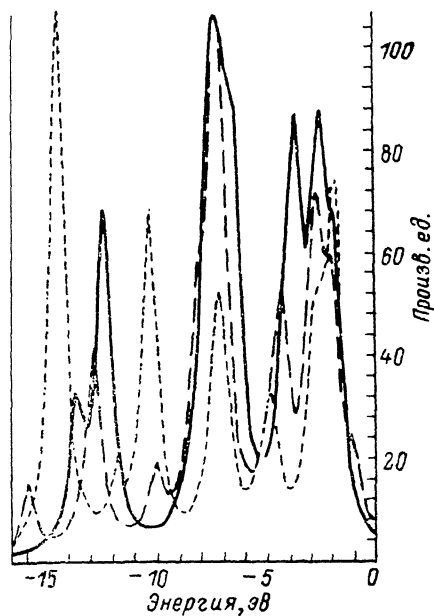


Рис. 4. Валентная плотность состояний для идеального кластера (сплошная кривая), для  $MgSi_4H_{12}$  (штриховая) и для  $ClSi_4H_{12}$  (пунктирная).

дальше. Во всяком случае большие и отрицательные, и положительные заряды должны, как правило, вести к нестабильным конфигурациям. Аномально большой положительный заряд наблюдается на атоме Mg  $Q_{Mg} \approx 1.0 e^-$  в  $S$ -

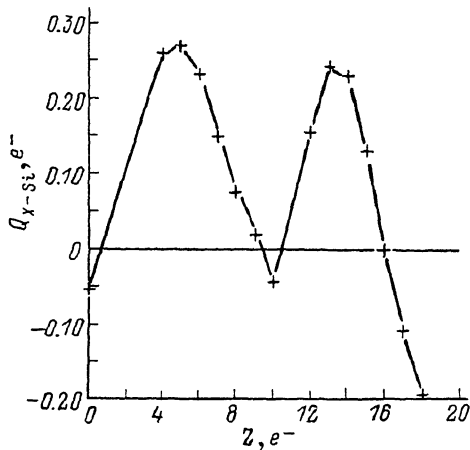


Рис. 5. Значения интеграла перекрывания между одним из атомов Si и примесным атомом X для различных Z.

конфигурации, что может привести к выталкиванию атома Mg, поэтому Mg в позиции замещения неустойчив, о чем и свидетельствуют экспериментальные результаты [9]. Эти же особенности по электрической активности примеси отражает и кривая зависимости  $E_F$  от атомного номера Z (рис. 2). Примеси с низким значением  $E_F$  будут менее активны в смысле обмена основными носителями с зоной проводимости.

Кривые валентной плотности состояний, приведенные на рис. 4 для идеальных кластеров  $Si_5H_{12}$ ,  $MgSi_4H_{12}$  и  $ClSi_4H_{12}$ , показывают, что вносимое примесным атомом возмущение будет происходить для состояний как зоны проводимости, так и валентной зоны. О состояниях, вносимых в запрещенную зону, мы уже говорили (рис. 1). Можно привести еще один аргумент в подтверждение существования примеси X в Si в  $S$ -конфигурации. Проследим за изменением интеграла перекрывания между примесным атомом и одним из равновесных атомов Si (рис. 5). Видно, что  $Q_{Si-X}$  меняется от отрицательных значений (антисвязь) до положительных (связь).

Для формирования стабильной конфигурации необходимо выполнение, по-видимому, двух условий. При относительно малой величине заряда  $Q_X$  и наличии положительного перекрывания можно надеяться на значительную (более или менее) ковалентную составляющую. Возможно, что и при наличии довольно большого отрицательного заряда может образоваться ионная связь, как, например, в  $SiO_2$ , с ковалентной составляющей. При отрицательных значе-

ниях  $Q_{Si-x}$  примесный атом не будет образовывать связи с атомами Si из первой координационной сферы и примесь перейдет в другое, более устойчивое положение. Таким образом, отбрасывая случаи, для которых  $Q_{Si-x} \leq 0$ , получим, что возможностью существования в S-положении в Si обладают следующие атомы: X=Be, B, C, N, O, F, Al, P, S, Cl. Для O и N, как следует из эксперимента, характерно нецентральное положение, хотя нет запрета на существование этих примесей в конфигурации замещения. По всем данным [14], Li нестабилен в узле, атом H смещается к одному из атомов Si ( $[^{12}]$  и ссылки в ней), пассивируя оборванную связь, т. е. результаты проведенных расчетов могут дать прогноз о возможности стабильных конфигураций примеси в узле решетки кристаллического кремния.

Те примеси, которые с большой вероятностью не займут узлы кристаллической решетки кремния, возможно, смогут вступить во взаимодействие друг с другом, образовав молекулы, такие, например, как  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  и другие, или с собственными атомами Si, образовав расщепленные конфигурации. В конце концов это могут быть и более сложные комплексы, которые следует учитывать в ионной технологии, но изучение которых не входит в рамки нашей представляемой работы.

#### Список литературы

- [1] Hume-Rothery W., Raynor G. V. The Structure of Metals and Alloys. London, 1957. 273 p.
- [2] Hubeey J. E. Inorganic Chemistry. N. Y., 1983. 368 p.
- [3] Chelikowsky J. R. // Phys. Rev. 1979. V. B19. N 2. P. 686—701.
- [4] Zunger A. // Phys. Rev. 1980. V. B22. N 12. P. 5839—5872.
- [5] Zunger A. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. N 9. P. 582—586.
- [6] Singh V. A., Zunger A. // Phys. Rev. 1982. V. B25. N 2. P. 907—922.
- [7] Miedema A. R., de Boer F. R., de Chatel P. F. // J. Phys. 1973. V. F3. N 8. P. 1558—1576.
- [8] Gutsev G. L., Levin A. A. // Chem. Phys. 1980. V. 51. N 3. P. 459—471.
- [9] Robertson J. B., Franks R. K. // Sol. St. Commun. 1968. V. 6. N 8. P. 825—829.
- [10] O'mura M. C. // Proc. Symp. Def. Silicon / Ed. by W. M. Bullis, L. C. Kimerling. N. Y., 1983. P. 3—28.
- [11] DeLeo G. G., Fowler W. B., Watkins G. D. // Phys. Rev. 1984. V. B29. N 6. P. 3193—3207.
- [12] Гуцев Г. Л., Мякенькая Г. С. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 6. С. 1042—1048.
- [13] Connell S., Bharuth-Ram K., Appel H., Sellschop J. P. F., Stemmet M., Lowther J. E. // Sol. St. Commun. 1988. V. 68. N 6. P. 587—589.
- [14] DeLeo G. G., Fowler W. B., Watkins G. D. // Phys. Rev. 1984. V. B29. N 4. P. 1819—1823.

Институт физики высоких энергий АН КазССР  
Алма-Ата

Получена 7.09.1989  
Принята к печати 29.01.1990