

МЕЖУЗЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КРЕМНИИ

III. ТЕОРИЯ РАСТВОРИМОСТИ

Фистуль В. И., Шмугуров В. А.

Предложена физико-химическая модель растворения примесей переходных металлов в кремнии в позициях внедрения, в основе которой лежат понятия о потенциалах взаимодействия примесного атома с атомами кристаллической решетки. Учитываются влияние кристаллического поля на электронные конфигурации примесных d -атомов, локальные искажения кристаллической решетки, поляризация решетки в случае ионизованного состояния примесного атома. Модель позволяет рассчитать энтальпию растворения и определить преимущественные зарядовые состояния примесей переходных металлов в междоузлиях решетки кремния.

Важным энергетическим параметром, позволяющим предсказать поведение примесей в полупроводниках, является энтальпия растворения. Однако, несмотря на большое количество экспериментальных работ по исследованию растворимости d -примесей в кремнии, моделей теоретических расчетов энтальпии растворения примесей переходных металлов с незавершенной d -оболочкой не разработано.

В настоящей статье рассматривается теория растворимости d -примесей в кремнии, позволяющая рассчитать энтальпию растворения и определить преимущественные зарядовые состояния примесных атомов в междоузлиях кристаллической решетки.

Как и энергия миграции, рассмотренная в I и II частях настоящей работы, энтальпия растворения описывается с помощью потенциалов взаимодействия примесного атома с окружающими атомами кремния. Модель вхождения атома примеси в междоузлие можно представить следующей схемой: 1) испарение примесного атома из собственной решетки; 2) перенос атома примеси к поверхности полупроводникового кристалла; 3) внедрение примесного атома в междоузлие кристаллической решетки полупроводника, где под действием кристаллического поля происходит перестройка электронных оболочек примесного атома.

В данной модели предполагалось, что в паровой фазе атомы переходных металлов находятся в свободном состоянии с электронной конфигурацией $Me^0[d^ns^m]$. Образующийся твердый раствор является бесконечно разбавленным.

В такой схеме над примесным атомом совершается работа по его отрыву из собственного кристалла, переносу к поверхности полупроводника, внедрению в междоузлие и по перестройке электронных оболочек d -атомов, а именно по переводу внешних s -электронов на d -оболочку (см. I часть этой работы).

Энтальпия растворения является функцией состояния системы [1], следовательно, она определяется только начальным и конечным состояниями системы. За начальное состояние принято состояние примесного атома, находящегося в паровой фазе, а за конечное — примесный атом в междоузлии решетки. Энергетической характеристикой начального состояния является энергия, необходимая для получения моноатомного пара, т. е. энергия атомизации (ΔH_{at}). В конечном состоянии (в междоузлии) на атом примеси действуют силы отталкивания за счет перекрывания электронных оболочек атомов кристалла и при-

меси ($U_{от}$), внутренний кристаллический потенциал ($U_{кр}$), а для ионизированной примеси необходимо дополнительно учитывать поляризацию решетки ионом примеси ($U_{п}$). В общий баланс энергий также включается энергия, затрачиваемая на перестройку электронных оболочек ($Me[d^n s^m] \rightarrow Me[d^{n+m}]$), т. е. энергия промотирования (P).

Таким образом, энтальпию растворения (ΔH_s^i) можно представить в виде алгебраической суммы энергетических затрат в начальном и конечном состояниях примесного атома. В случае, когда d -примесь растворяется в нейтральном состоянии в междоузлиях кремния, энергия поляризации равна нулю, и энтальпию растворения можно представить как

$$\Delta H_s^i (Me^0) = \Delta H_{ат} + U_{от} - U_{кр} + P, \quad (1)$$

а при растворении в ионизованном состоянии — в виде

$$\Delta H_s^i (Me^+) = \Delta H_{ат} + U_{от} - U_{кр} - U_{п} + P - I_s, \quad (2)$$

где I_s — энергетические затраты на ионизацию примесного атома, которые определялись с помощью орбитальных потенциалов ионизации примесного атома [2, 3].

Величины $U_{от}$, $U_{кр}$, $U_{п}$, входящие в выражения (1) и (2), подробно описаны в I части данного цикла работ, где приведены и их численные значения, поэтому на сущности и расчетах энергии отталкивания, энергии поляризации и внутреннего кристаллического потенциала мы останавливаться не будем.

Энергия ионизации d -элементов является табличной величиной [4]. Для удобства расчетов вычисления энтальпии растворения проводились с использованием значений энергии атомизации, отнесенной к 298 К.

Энергия промотирования P оценивалась как разность энергий между усредненными по термам уровнями для конфигураций $Me^0[d^{n+m}]$ и $Me^0[d^n s^m]$ для нейтральных примесей, $Me^+[d^{n+m-1}]$ и $Me^0[ds]$ для ионизованных. Значения

Т а б л и ц а 1

Энтальпии растворения d -примесей в междоузлиях кремния

Примесь	Состояние				ΔH_s^i (эксп.), эВ	Литература
	нейтральное		ионизованное			
	электронная конфигурация	$\Delta H_s^i (Me^0)$, эВ/ат	электронная конфигурация	$\Delta H_s^i (Me^+)$, эВ/ат		
Sc	$3d^3$	6.02	$3d^2$	2.10		
Ti	$3d^4$	8.36	$3d^3$	4.21		
V	$3d^5$	8.03	$3d^4$	4.47		
Cr	$3d^6$	3.12	$3d^5$	1.82	2.00	[8]
Mn	$3d^7$	1.81	$3d^6$	0.56	2.10	[9]
Fe	$3d^8$	2.02	$3d^7$	1.59	2.40	[10]
Co	$3d^9$	1.13	$3d^8$	1.73	1.45	[11]
Ni	$3d^{10}$	1.52	$3d^9$	3.18	1.40	[12]
Cu	$3d^{10}4s^1$	1.08	$3d^{10}$	1.13		
Y	$4d^3$	9.68	$4d^2$	3.56		
Zr	$4d^4$	11.59	$4d^3$	6.02		
Nb	$4d^5$	10.69	$4d^4$	6.73		
Mo	$4d^6$	7.67	$4d^5$	5.78		
Tc	$4d^7$	6.43	$4d^6$	4.54		
Ru	$4d^8$	5.33	$4d^7$	5.27	3.35	[13]
Rh	$4d^9$	4.15	$4d^8$	4.17	1.60	[14]
Pd	$4d^{10}$	1.16	$4d^9$	2.91	1.52	[15]
Ag	$4d^{10}5s^1$	0.50	$4d^{10}$	0.93		
La	$5d^3$	9.44	$5d^2$	1.79		
Hf	$5d^4$	18.62	$5d^3$	8.40		
Ta	$5d^5$	18.11	$5d^4$	10.50		
W	$5d^6$	14.93	$5d^5$	9.91		
Re	$5d^7$	12.87	$5d^6$	9.38		
Os	$5d^8$	—	$5d^7$	8.90		
Ir	$5d^9$	7.97	$5d^8$	7.60		
Pt	$5d^{10}$	3.83	$5d^9$	6.12		
Au	$5d^{10}6s^1$	1.32	$5d^{10}$	3.50		

энергий центров тяжести термов для различных состояний атомов и ионов переходных металлов взяты из работ [5, 6].

В случае примесей с завершенной *d*-оболочкой (меди, серебра, золота) перестройки электронных оболочек не происходит, следовательно, энергия промотирования равна нулю.

Предложенная модель растворения *d*-примесей в кремнии позволяет предсказать преимущественное зарядовое состояние примесного атома в междоузлиях кристаллической решетки, а именно преимущественным является состояние с наименьшей величиной энтальпии растворения.

Расчеты величин ΔH_f^i (Me^0) и ΔH_f^i (Me^+) проводились для случая растворения *d*-примесей в тетраэдрических междоузлиях, поскольку из экспериментов известно, что межузельные атомы и ионы переходных металлов занимают главным образом *T*-междоузлия [7].

Результаты вычислений энтальпии растворения представлены в табл. 1. В табл. 2 на основе анализа рассчитанных величин энтальпий растворения пока-

Таблица 2

Наиболее вероятные состояния примесных *d*-атомов в междоузлиях кремния

Примесь	Электронная конфигурация										
	<i>d</i> ²	<i>d</i> ³	<i>d</i> ⁴	<i>d</i> ⁵	<i>d</i> ⁶	<i>d</i> ⁷	<i>d</i> ⁸	<i>d</i> ⁹	<i>d</i> ¹⁰	<i>d</i> ^{10s¹}	
Sc[3 <i>d</i> ¹ 4 <i>s</i> ²] Ti[3 <i>d</i> ² 4 <i>s</i> ²] V[3 <i>d</i> ³ 4 <i>s</i> ²] Cr[3 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ¹] Mn[3 <i>d</i> ⁵ 4 <i>s</i> ²] Fe[3 <i>d</i> ⁶ 4 <i>s</i> ²] Co[3 <i>d</i> ⁷ 4 <i>s</i> ²] Ni[3 <i>d</i> ⁸ 4 <i>s</i> ²] Cu[3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ¹]	Sc ⁺	<u>Ti⁺</u>	V ⁺	<u>Cr⁺</u>	<u>Mn⁺</u>	<u>Fe⁺</u>	<u>Fe⁰</u>		<u>Co⁰</u>	<u>Ni⁰</u> <u>Cu⁺</u>	<u>Cu⁰</u>
Y[4 <i>d</i> ¹ 5 <i>s</i> ²] Zr[4 <i>d</i> ² 5 <i>s</i> ²] Nb[4 <i>d</i> ⁴ 5 <i>s</i> ¹] Mo[4 <i>d</i> ⁵ 5 <i>s</i> ¹] Tc[4 <i>d</i> ⁵ 5 <i>s</i> ²] Ru[4 <i>d</i> ² 5 <i>s</i> ¹] Rh[4 <i>d</i> ⁸ 5 <i>s</i> ¹] Pd[4 <i>d</i> ¹⁰ 5 <i>s</i> ⁰] Ag[4 <i>d</i> ¹⁰ 5 <i>s</i> ¹]	Y ⁺	Zr ⁺	Nb ⁺	Mo ⁺	Tc ⁺	Ru ⁺	Ru ⁰ Rh ⁺	Rh ⁰		Pd ⁰	Ag ⁰
La[5 <i>d</i> ¹ 6 <i>s</i> ²] Hf[5 <i>d</i> ² 6 <i>s</i> ²] Ta[5 <i>d</i> ³ 6 <i>s</i> ²] W[5 <i>d</i> ⁴ 6 <i>s</i> ²] Re[5 <i>d</i> ⁵ 6 <i>s</i> ²] Os[5 <i>d</i> ⁶ 6 <i>s</i> ²] Ir[5 <i>d</i> ⁷ 6 <i>s</i> ²] Pt[5 <i>d</i> ⁹ 6 <i>s</i> ¹] Au[5 <i>d</i> ¹⁰ 6 <i>s</i> ¹]	La ⁺	Hf ⁺	Ta ⁺	W ⁺	Re ⁺	Os ⁺	Ir ⁺	Ir ⁰		Pt ⁰	Au ⁰

Примечание. Черта снизу — состояния, подтверждаемые экспериментально.

заны преимущественные зарядовые состояния *d*-примесей и их соответствующие электронные конфигурации. Из табл. 1, 2 видно, что для *d*-примесей с конфигурациями *d*²–*d*⁶ энтальпия растворения в ионизованном состоянии в междоузлиях намного меньше, чем в нейтральном. Поэтому примеси будут находиться в решетке кремния в основном в виде положительно заряженных ионов Me⁺.

Ввиду того что величины энтальпии растворения примесей железа, рутения, родия, иридия и меди в нейтральном и ионизованном состояниях в междоузлиях

кремния близки, эти примеси должны находиться как в нейтральном, так и в ионизованном состоянии. Это вытекает из следующего. Предположив, что температурная зависимость концентраций примесных атомов описывается хорошо известным выражением

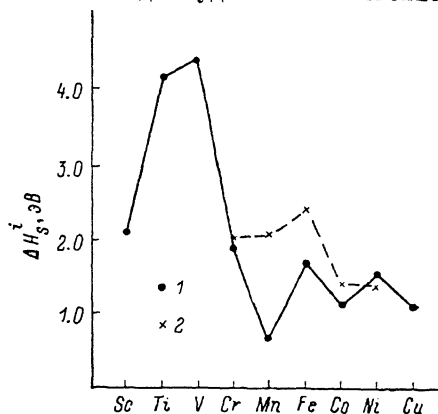
$$N_{Me} = N_0 \exp(-\Delta H_s/kT), \quad (3)$$

где N_0 — предэкспоненциальный множитель, зависящий от энтропии растворения, а следовательно, и от частот колебаний атомов в рассматриваемом кластере, которые для одной и той же примеси в различных зарядовых состояниях в T -междоузлиях не сильно отличаются друг от друга, получим, что отношение концентраций ионизованных примесных атомов к нейтральным в междоузлиях для примесей железа, рутения, родия, иридия и меди будет соответственно 30, 15, 1, 17, 0.8.

Чрезвычайно важным в дальнейшем развитии теории растворимости является переход от энергетических характеристик к концентрационным зависимостям. Для решения этой задачи необходимо разработать модели, позволяющие надежно определять энтропийный вклад в величину растворимости.

Зависимость энтальпии растворения $3d$ -примесей от порядкового номера d -элемента.

1 — теория (теоретические значения выбраны для наиболее вероятных зарядовых состояний), 2 — эксперимент.



Результаты, представленные в табл. 2, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными по зарядовым состояниям и электронным конфигурациям d -примесей в решетке кремния. Систематизация большого количества работ по этому вопросу приведена в [7]. Поскольку $4d$ - и $5d$ -примеси исследованы недостаточно, теоретические результаты, сведенные в табл. 1, 2, могут рассматриваться как прогноз.

Так как предложенная методика расчета энтальпии растворения носит, скорее, качественный характер, хорошего согласия теории и эксперимента ожидать не приходится. На рисунке приведена зависимость изменения энтальпии растворения от порядкового номера $3d$ -элемента. Видно, что ход экспериментальной и теоретической кривых одинаков, что свидетельствует о корректности разработанной модели.

Таким образом, согласие теории с экспериментом подтверждает возможность прогнозирования зарядовых состояний и электронных конфигураций d -примесей в кремнии путем сравнения результатов расчета энергетических характеристик растворимости этих примесей в различных кристаллографических положениях и зарядовых состояниях в решетке полупроводника.

Л и т е р а т у р а

- [1] Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., 1982. 582 с.
- [2] Ройцин А. Б., Фирштейн Л. А. // Теор. и эксп. химия. 1966. Т. 2. В. 6. С. 747—756.
- [3] Чаркин О. П., Дяткина М. Е. // Строение молекул и квантовая химия. Киев, 1970. С. 163—175.
- [4] Свойства элементов. Т. 2 // Под ред. Г. В. Самсонова. М., 1976. 600 с.
- [5] Чаркин О. П. // Вестн. ЛГУ. Сер. физ.-хим. 1969. № 22. С. 92—102.
- [6] Чаркин О. П., Дяткина М. Е. // Изв. АН СССР. Химия. 1969. № 12. С. 2661—2671.
- [7] Омельяновский Э. М., Фистуль В. И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М., 1983. 192 с.
- [8] Weber E. R. // Appl. Phys. 1983. V. 30. N 1. P. 1—22.
- [9] Бахадурханов М. К., Болтакс Б. И., Куликов Г. С. // ФТТ. 1972. Т. 14. В. 6. С. 1671—1675.

- [10] Lee Y. H., Kleinhenz R. L., Corbett S. W. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. N 3. P. 142—144.
- [11] Бахадырханов М. К., Болтакс Б. И., Куликов Г. С. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 1. С. 181—189.
- [12] Yoshida M., Saito K. // Japan. J. Appl. Phys. 1967. V. 6. N 5. P. 573—581.
- [13] Юнусов М. С., Турсунов Н. А. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 6. С. 1145—1150.
- [14] Азимов С. А., Юнусов М. С., Каримов Ф. К. и др. // Легированные полупроводники. М., 1975. С. 21—23.
- [15] Азимов С. А., Юнусов М. С., Турсунов Н. А. и др. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 8. С. 1438—1441.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Получена 24.10.1988
Принята к печати 20.12.1988
