

## Распределение кремния по подрешеткам в полупроводниковых соединениях $A_3B_5$

© К.В. Пономарев, П.А. Коржавый, Ю.Х. Векилов

Московский институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 19 апреля 1996 г.  
В окончательной редакции 3 сентября 1996 г.)

На основе анализа энергии растворения кремния, энергий образования собственных дефектов и энергий реакций взаимодействия, полученных путем расчета полной энергии неупорядоченных соединений, определено стабильное положение примеси замещения Si в GaAs и AlAs при  $T = 0$  К. Проведенные расчеты свидетельствуют о влиянии на распределение Si амфотерности и наличия вакансий. При низких концентрациях, Si располагается в GaAs на подрешетке элемента III группы, а в AlAs — на подрешетке элемента V группы.

Примеси в полупроводниковых соединениях могут находиться в позициях внедрения, замещения, а также образовывать комплексы дефектов. Концентрация и стабильность дефектов относительно друг друга определяются различными энергиями растворения дефектов. До настоящего времени мало известно об этих энергиях для различных примесей, а также для различных позиций примесного атома в решетке. Идентификация примесных дефектов проводилась как путем сравнения теоретических расчетов с экспериментально наблюдаемыми величинами (например, с симметрией волновой функции дефекта, положением примесных уровней в щели) [1], так и с помощью различных методов расчета полной энергии для определения стабильных конфигураций дефектов [2].

Особенность растворения примеси в полупроводниковых соединениях  $A_3B_5$  состоит в том, что возможно замещение атомов как катионной, так и анионной подрешеток. В зависимости от предпочтения подрешеток изменяются концентрация носителей тока и тип примесной проводимости. Изучение растворимости кремния как важного легирующего элемента в соединениях  $A_3B_5$  проводилось экспериментальными и теоретическими методами. В соединениях GaAs и AlAs кремний проявляет амфотерный характер, в зависимости от концентрации и условий роста монокристалла он замещает катионные или анионные узлы: об этом свидетельствуют экспериментальные данные [3] и теоретические расчеты [4–6]. Вследствие амфотерности примеси Si первостепенное значение, влияющее на ее размещение в решетке, приобретает взаимодействие Si с собственными дефектами кристалла (вакансиями, антиструктурными дефектами, междоузельными атомами).

В последнее время достигнут большой прогресс в расчетах электронной структуры точечных дефектов в полупроводниках из первых принципов квантовой механики. В [5] проведен анализ распределения Si по подрешеткам в соединениях  $A_3B_5$  при учете взаимодействия Si с антиструктурным дефектом. Нортрап и Жан [6] исследовали поведение Si в GaAs, впервые

были получены абсолютные значения энергий образования дефектов в GaAs. Во всех предыдущих работах объектом исследования служил одиночный точечный дефект или комплекс дефектов, "погруженный" в невозмущенную среду атомов основы. В настоящей работе выполнены расчеты полной энергии соединений GaAs и AlAs с малой концентрацией ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  at.%) точечных дефектов (примеси замещения кремния, вакансии, антиструктурных дефектов), на основе которых были определены энергии образования электронейтральных изолированных дефектов. В расчете предполагалось, что в пределах подрешетки дефекты распределены случайным образом (соединения с беспорядком замещения по подрешеткам).

В разделе 1 описан метод расчета энергии растворения дефектов и приведены результаты для GaAs. Энергии реакций взаимодействия примеси замещения с антиструктурным дефектом и вакансией в GaAs и AlAs приведены в разделе 2.

### 1. Расчет энергии образования точечных дефектов

Полупроводниковые соединения  $A_3B_5$  имеют структуру цинковой обманки (сфалерита). Эту структуру можно представить с помощью гранцентрированной кубической решетки с четырьмя базисными атомами, образующими катионную, анионную и две неэквивалентные подрешетки пустых сфер. Подробное описание структуры, а также расчет полной энергии в методе ЛМТО приведены в [7].

Расчеты электронной структуры как идеального кристалла, так и кристалла с дефектами проводились с помощью метода Корринги–Кона–Ростокера в приближении атомной сферы (ККР–ПАС) с использованием метода функции Грина [8,9]. При самосогласовании в рамках приближения локальной плотности в методе функционала электронной плотности (ФЛП) использовался обменно-корреляционный

**Таблица 1.** Энергия образования собственных дефектов и энергия растворения примеси Si в GaAs

Дефект	Энергия, eV	Дефект	Энергия, eV
$V_{Ga}$	2.26	$As_{Ga}$	2.23
$V_{As}$	2.12	$Si_{Ga}$	1.50
$Ga_{As}$	2.07	$Si_{As}$	1.63

функционал в форме, предложенной Педью и Цунгером [10]. Атомные радиусы для всех сортов атомов и пустых сфер принимались равными радиусу сферы Вигнера–Зейца для структуры цинковой обманки. Основным приближением, лимитирующим точность расчетов энергии и электронной структуры полупроводников в самосогласованных расчетах, является метод ФЛП, который занимает значения ширины щели и полной энергии. Однако интересующие нас разности энергий различных структур обладают достаточной точностью. Например, рассчитанное нами значение энтальпии образования GaAs из чистых Ga и As отличается на 0.06 eV от экспериментального значения.

Для нахождения энергий образования точечных дефектов рассчитывалась полная энергия соединения в 5–6 точках по концентрации дефекта на подрешетке с использованием приближения когерентного потенциала (ПКП) для подрешеток [9]. ПКП вносит в расчет дополнительные приближения: 1) усреднение атомных конфигураций вокруг примесных узлов (одноузельное приближение); 2) пренебрежение эффектом локальной решеточной релаксации.

Наиболее важным источником ошибок для одноузельного приближения является определение эффекта перетекания заряда и соответствующей энергии Маделунга. При построении потенциала Маделунга мы воспользовались моделью экранированной примеси (МЭП) с префактором  $\beta = 0.6$  [11]. Пренебрежение решеточной релаксацией завышает значение полной энергии для интересующих нас дефектов в пределах 0.2–0.6 eV [12].

Вычислив полную энергию  $E_{ABX}$  полупроводникового соединения  $A_3B_5$  с концентрацией дефектов  $C_X$  на одной из подрешеток и с концентрациями атомов основы  $C_A$  и  $C_B$  ( $C_A + C_B + C_X = 1$ ), а также получив полные энергии  $E_A, E_B, E_E$  компонентов A, B, X, можно определить энтальпию образования соединения

$$H = E_{ABX} - C_A E_A - C_B E_B - C_X E_X. \quad (1)$$

Если X — вакансия, то последний член в (1) отсутствует.

Энергия растворения  $E_j^i$  равна производной от энтальпии образования соединения  $H$  по концентрации  $C_i$  растворяющегося на подрешетке  $j$  элемента  $i$  при  $C_i = 0$

$$E_j^i = \left. \frac{dH}{dC_i} \right|_{C_i=0}. \quad (2)$$

В табл. 1 приведены вычисленные по формулам (1), (2) энергии растворения в GaAs при  $T = 0$  K примеси Si, вакансии, а также атомов другой подрешетки. Данные об энергии растворения Si в GaAs подтверждают амфотерный характер примеси, но не свидетельствуют о предпочтении какой-либо подрешетки.

## 2. Энергия реакций взаимодействия примеси замещения Si с собственными точечными дефектами в GaAs и AlAs

В этом разделе рассмотрено взаимодействие примеси Si ( $X_A$  и  $X_B$ ) с двумя точечными дефектами: вакансией ( $V_A, V_B$ ) и антиструктурным дефектом ( $A_B, B_A$ ). Уравнения реакций для этих взаимодействий имеют вид

$$X_B + A_A = X_A + A_B, \quad (3)$$

$$X_A + B_B = X_B + B_A, \quad (4)$$

$$X_A + V_B = X_B + V_A. \quad (5)$$

Энергии этих реакций связаны с энергиями образования соответствующих дефектов следующим образом:

$$E_{B \rightarrow A}^X = E_A^X + E_B^A - E_B^X, \quad (6)$$

$$[5] E_{A \rightarrow B}^X = E_B^X + E_A^B - E_A^X, \quad (7)$$

$$E_{A \rightarrow B}^{XV} = E_B^X + E_A^V - E_A^X - E_B^V. \quad (8)$$

Величины  $E_{A \rightarrow B}^X$  и  $E_{B \rightarrow A}^X$  не являются независимыми, так как их сумма дает  $E_{ant}$  — энергию антиструктурного дефекта. Поэтому можно ввести нормировку  $\tilde{E}_{A \rightarrow B}^X = E_{A \rightarrow B}^X / E_{ant}$ , как это сделано в [13]. Получаем следующую классификацию "предпочтения" подрешеток по данным о взаимодействии с антиструктурным дефектом: I:  $\tilde{E}_{A \rightarrow B}^X < 0$  (сильное предпочтение B), II:  $\tilde{E}_{A \rightarrow B}^X > 1$  (сильное предпочтение A), III(B):  $0 < \tilde{E}_{A \rightarrow B}^X < 0.5$  (слабое предпочтение B), III(A):  $0.5 < \tilde{E}_{A \rightarrow B}^X < 1$  (слабое предпочтение A).

Согласно этой классификации, I: атомы X занимают подрешетку B путем создания антиструктурного дефекта на подрешетке A; II: атомы X занимают подрешетку A путем создания антиструктурного дефекта на подрешетке B; III: атомы X не создают антиструктурных дефектов и могут располагаться на обеих подрешетках.

**Таблица 2.** Энергии реакций взаимодействия примеси Si с антиструктурным дефектом и вакансией в GaAs и AlAs

Соединение	$\tilde{E}_{A \rightarrow B}^X$ (для реакций (3), (4))	$E_{A \rightarrow B}^{XV}$ , eV (для реакции (5))
$A_3B_5$		
GaAs	0.45	0.26
AlAs	0.49	-3.99

В табл. 2 приведены вычисленные по формулам (6)–(8) величины  $E_{A \rightarrow B}^X$  и  $E_{A \rightarrow B}^{XV}$ . Энергии образования антиструктурных дефектов путем переноса Si из одной подрешетки в другую одинаковы для обеих подрешеток. Следовательно, в GaAs и AlAs наличие антиструктурных дефектов не влияет на распределение Si по подрешеткам. Энергия реакции (5) свидетельствует о том, что в GaAs при малых концентрациях примеси вакансии размещаются на анионной подрешетке, а Si — на катионной. Из экспериментальных данных [14] известно, что в GaAs кремний занимает преимущественно узлы атома III группы до концентраций  $\sim 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . В AlAs атомы Si преимущественно располагаются на анионной подрешетке. Для того чтобы более точно предсказать зависимость распределения кремния по подрешеткам от его концентрации в соединении, необходимо провести расчет полной энергии для разных концентраций различных дефектов.

В заключение отметим, что расчет из первых принципов полной энергии неупорядоченных соединений для определения стабильной конфигурации точечных дефектов позволил получить абсолютные значения энергий образования и взаимодействия дефектов в частично упорядоченных (с беспорядком по подрешеткам) полупроводниковых соединениях.

## Список литературы

- [1] B.K. Meyer, J.M. Spaeth, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett. **52**, 10, 851 (1984); G.W. Ludwig. Phys. Rev. **137**, 5A, 1520 (1965).
- [2] G.A. Baraff, M. Schlüter. Phys. Rev. Lett. **55**, 12, 1327 (1985).
- [3] Ж. Бургуэн, М. Ланно. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. Мир, М. (1985).
- [4] В.И. Фистуль. Амфотерные примеси в полупроводниках. Металлургия, М. (1992).
- [5] Ю.Х. Векилов, О.И. Горбатов, М.Ю. Лашкевич, А.В. Рубан. ФТТ **36**, 2, 301 (1994).
- [6] J.E. Northrup, S.B. Zhang. Phys. Rev. **B47**, 11, 6791 (1993).
- [7] N.E. Christensen. Phys. Rev. **B32**, 1, 207 (1985).
- [8] O. Gunnarsson, O. Jepsen, O.K. Andersen. Phys. Rev. **B27**, 12, 7144 (1983).
- [9] A.V. Ruban, J.A. Abrikosov, H.L. Skriver. Phys. Rev. **B51**, 19, 12958 (1995).
- [10] J. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. **B23**, 10, 5048 (1981).
- [11] P.A. Korzhavii, A.V. Rudan, J.A. Abrikosov, H.L. Skriver. Phys. Rev. **B51**, 9, 5773 (1995).
- [12] G.A. Baraff, M. Schlüter. Phys. Rev. **B30**, 4, 3460 (1984).
- [13] А.В. Рубан. Частное сообщение.
- [14] R.C. Newman. Semicond. Sci. Technol. **9**, 10, 1749 (1994).