

硅中替位式和间隙式 IB 族杂质的电子态*

吴 汲 安

(中国科学院半导体研究所)

1987 年 9 月 7 日收到

我们对硅中 IB 族杂质 Cu, Ag 和 Au 的单粒子电子结构用自洽的 $X\alpha$ -SW 法作了计算。用集团 $XSi_4Si'_4$ 和 $XSi_{10}Si'_4$ 分别模拟替位式和四面体间隙式杂质 X 所局域微扰的硅晶体。这两类集团已广泛地得到采用, 我们已经成功地用它研究硅中 4d 过渡金属杂质的性质。计算得到: 替位杂质在带隙中导致一个 t_2 能级, 它几乎不具有 d 性质而是类悬挂键的。间隙杂质在带隙中导致一个 a_1 能级, 对于 Si: Au, 此能级位置接近导带底, 轨道是非常离域的。此外, 还得到一个位于价带底之下类 s 的超深能级。对硅中 IB 族杂质的电子性质的趋势作了详细讨论。

一、引 言

半导体中深能级研究不但是固体物理中重要课题之一, 而且对电子技术发展来说也是至关重要的。因此, 深能级研究成为半导体科学和技术中一个至今不衰的传统研究项目。不少学者做了大量的实验和理论工作, 使人们对它的各种性质有了一定了解^[1-4]。

硅中 IB 族杂质 Au 作为少数载流子寿命控制中心和杂质 Cu 在硅太阳能电池中的作用, 早已引起人们的注意。近年来, IB 族硅化物的研究也受到人们的关注。大量的实验研究结果已有许多报道, 但是, 理论方面的工作却并不多, 尤其缺少系统的理论研究。而理论上用自洽的计算方法系统地研究门捷列夫周期表中同一列或同一行元素杂质原子的电子态或某一种杂质原子在同一族不同半导体中的电子态正是得到半导体中深能级杂质的一般规律以及化学趋势的主要途径。最近, Fazzio 等人^[5]采用自洽准带晶体场格林函数法对 IB 族杂质原子在硅中的电子结构作了首次比较系统的研究, 得到一些有价值的结果。

至今, 尚没有一个十分完美的处理半导体中深能级的理论方法。人们常用的理论方法分微扰法和集团法两类。微扰法以完整晶体能带理论为基础, 把空位、杂质或其它点缺陷作为微扰处理。集团法则用一组有限个数的原子组成的原子簇——集团, 作为物理模型, 借助于量子化学计算方法进行分子轨道计算, 从而得到它的电子结构。

集团法中的计算采用自洽的 $X\alpha$ -SW 法^[6]已被证明是研究半导体中深能级性质的一种比较成功的办法^[7-11]。我们采用这种方法, 系统地研究过硅中 4d 过渡金属杂质的电子结构^[12]。本文报道最近我们用这种方法对硅中 IB 族杂质原子的行为所作的研究。有些结果还与准带晶体场格林函数法的结果^[5]作了比较。

* 国家自然科学基金资助的课题。

Au 是研究得最多的硅中 IB 族杂质。一般认为它在硅中是替位杂质。注意到 Au 在硅中的扩散机理, 无论是替位-间隙位空位控制机理^[13]或踢出机理^[14], 都与硅中间隙式 Au 有关。可见, 研究硅中间隙式 Au 的电子结构对弄清 Au 在硅中的扩散机理是重要的。因此, 我们的模型研究也包括硅中间隙式 IB 族杂质的电子结构计算。

二、理论模型

模拟完整的或带替位式 IB 族杂质或带间隙式(四面体对称) IB 族杂质的硅晶体的集团模型与我们研究硅中 4d 过渡金属杂质时所采用的模型^[12]相同, 这里不再重复。原子球没有交迭, 即是相切球模型。计算中所选用的参数是: 原子球半径 $r_{at} = 2.2214a_0$, 模拟替位式情况的外球半径 $r_{out} = 9.4760a_0$, 模拟间隙式情况的 $r_{out} = 11.1068a_0$, 其中 a_0 是玻尔半径。这些数据是由硅晶体晶格常数实验值和球相切原则确定的。硅和虚拟硅原子球区的最高分波 l_{max} 分别取为 1 和 0, IB 族杂质原子球区的 $l_{max} = 2$, 外球外区的最高分波取为 3。统计交换参数 α 用 Schwarz 给定的值^[15], 虚拟硅原子球区的 α 值, 外球外区的 α 值都取与 α_{Si} 相同, 球间区的 α 值则取各原子球的 α 值的平均值。自洽收敛的标准定为连续两次迭代所产生的势的最大相对差小于 1%。我们的经验是, 此时轨道能量(包括芯轨道和价轨道)的绝对差一般都小于万分之五个里德堡。

作为系统理论研究的第一步, 所讨论的替代位和间隙位杂质都处于理想的位置, 即不考虑晶格弛豫和 Jahn-Teller 畸变。研究晶格弛豫和 Jahn-Teller 畸变将牵涉到体系总能量的计算。X α -SW 计算方案中, 势采用了 muffin-tin 近似, 得到的体系总能量不很精确。但是, X α -SW 计算所得到的分子轨道能级或电荷分布都是比较精确的, 因而适用于我们对体系的电子结构研究。

三、硅中替位式 IB 族杂质的电子结构

X α -SW 法计算模拟完整硅晶体的集团 $Si_5Si_i^*$, 以及模拟被替位式 IB 族杂质所局域微扰硅晶体的集团 $CuSi_4Si_i^*$, $AgSi_4Si_i^*$ 和 $AuSi_4Si_i^*$ 所得分子轨道能级分布图如图 1 所示。

集团具有 T_d 对称性, 轨道按 T_d 群不可约表示分类。模拟完整晶体的集团 $Si_5Si_i^*$ 的最高电子占据轨道 $1t_1$ 代表硅晶体的“价带顶”, 最低空轨道 $3a_1$ 代表“导带底”, 能隙为 1.01eV。 $1a_1$ (“价带底”) 和 $1t_1$ 之间的“价带宽度”为 9.60eV。这与硅晶体的禁带宽度、价带宽度的实验值 1.16eV 和 12.5eV 分别相符甚好。

硅中替位式 Cu, Ag 和 Au 杂质原子在禁带中导致一个 t_2 不可约表示的轨道能级 $3t_2$, 有三个电子占据, 体系将发生 Jahn-Teller 畸变。它们的位置依次分别为 $E_v + 0.57\text{eV}$, $E_v + 0.77\text{eV}$ 和 $E_v + 0.90\text{eV}$, E_v 表示价带顶能级位置。这和自洽准带晶体场格林函数方法的计算结果^[5] ($Si:Cu$, Ag , Au 在带隙中得到位置分别是 $E_v + 0.57\text{eV}$, $E_v + 0.63\text{eV}$, $E_v + 0.72\text{eV}$ 的一个 t_2 能级) 比较符合。随着原子序数变大, 杂质能级位置离价带顶越来越远。

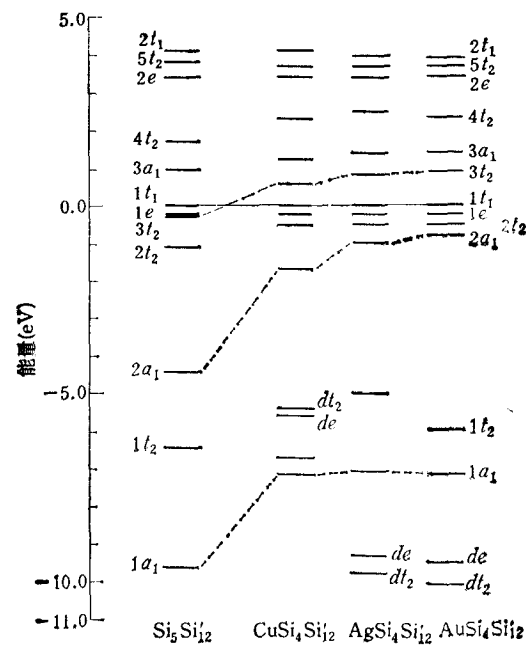


图 1

表 1 硅中替位式 IB 族杂质原子 Cu, Ag 和 Au 诱导的一些主要轨道和隙态 $3t_2$ 的电荷分布(总轨道电荷已归一化)

杂质	区域 轨道	杂质球	最近邻 Si 球	次近邻 Si' 球	外球外	球间	杂质球区 d 电荷
Cu	$3t_2$	0.058	0.192	0.468	0.020	0.261	0.018
	de	0.957	0.004	0.000	0.000	0.038	0.957
	dt_2	0.622	0.232	0.024	0.000	0.119	0.617
	$1t_2$	0.336	0.460	0.024	0.000	0.179	0.325
	$2a_1$	0.227	0.300	0.132	0.005	0.333	0.000
Ag	$3t_2$	0.035	0.180	0.516	0.022	0.252	0.016
	de	0.933	0.004	0.000	0.000	0.063	0.933
	dt_2	0.838	0.084	0.000	0.000	0.076	0.837
	$2a_1$	0.144	0.312	0.180	0.007	0.358	0.000
Au	$3t_2$	0.031	0.164	0.540	0.023	0.246	0.015
	de	0.909	0.004	0.000	0.000	0.086	0.909
	dt_2	0.797	0.104	0.000	0.000	0.098	0.796
	$2a_1$	0.121	0.324	0.192	0.008	0.361	0.000

表 1 是由杂质导致的一些主要轨道和以上分析的 $3t_2$ 轨道的电荷分布。从表 1 中看出, 硅中替位式 IB 族杂质在禁带中所产生的这个 t_2 轨道的电荷, 主要分布在 4 个最近邻 Si 原子球内和 12 个次近邻 Si' 原子球内。分布在杂质原子球内电荷分别只有 5.8%, 3.5%, 3.1%, d 电荷小于 2%。因此, 禁带中这个 t_2 轨道并不是类 d 性质的。

Cu, Ag, Au 原子的 d 轨道 ($3d, 4d, 5d$) 与晶体的轨道相互作用, 在晶体场中分裂形成 de 和 dt_2 能级。这些能级的电荷分布是相当局域的, 具有很大的 d 电子成份。局域程度随原子序的增加而略有减小 (杂质 Cu 的 dt_2 中由于 d 电子有较多转到 $1t_2$ 能级而例外)。Cu 的 de 和 dt_2 是价带中的共振态, dt_2 位于 de 之上。Ag 和 Au 的 de 和 dt_2 都在价带底附近, de 位于 dt_2 之上。自洽准带法的计算结果得到不论 Cu 还是 Ag, Au 杂质, de 的位置都在 dt_2 之上, 而且呈非单调变化, 即 Ag 的 de 和 dt_2 能级位置比 Au 的还低。

此外, $2a_1$ 能级成为价带中的共振态, 它是杂质原子 s 电子与周围硅晶体的成键态。

由以上分析得到, 硅中 IB 族杂质原子 d 电子与近邻硅原子的作用是弱的, LW 模型^[16]、 s 电子模型^[17]都不适于描写它们。同时, 它们也不属于悬键杂化类型^[5]。Watkins 的空位模型^[18]更加适合于描写硅中替位式 IB 族杂质的情况。

四、硅中间隙式 IB 族杂质的电子结构

图 2 是模拟被四面体对称间隙位 IB 族杂质局域微扰硅晶体的集团 $\text{CuSi}_{10}\text{Si}'_{16}$, $\text{AgSi}_{10}\text{Si}'_{16}$ 和 $\text{AuSi}_{10}\text{Si}'_{16}$ 以及模拟相应的完整硅晶体的集团 $\text{Si}_{10}\text{Si}'_{16}$ 的自洽 X α -SW 计算

表 2 硅中间隙式 IB 族杂质原子 Cu, Ag 和 Au 诱导的一些主要轨道和隙态的电荷分布(总轨道电荷已归一化)

杂质	区域 轨道	杂质球	最近邻 Si 球	次近邻 Si' 球	第三层 Si' 球	第四层 Si' 球	外球外	球 间	杂质球区 d 电荷
Cu	$4a_1$	0.073	0.016	0.036	0.312	0.304	0.015	0.246	0.000
	$1a_1$	0.089	0.372	0.264	0.000	0.000	0.000	0.268	0.000
	$3a_1$	0.112	0.468	0.066	0.000	0.080	0.000	0.265	0.000
	de	0.738	0.024	0.144	0.000	0.000	0.000	0.092	0.738
	dt_2	0.727	0.044	0.132	0.000	0.000	0.000	0.093	0.724
Ag	$4a_1$	0.038	0.020	0.060	0.492	0.120	0.016	0.262	0.000
	$1a_1$	0.054	0.396	0.282	0.000	0.000	0.000	0.266	0.000
	$3a_1$	0.125	0.392	0.054	0.012	0.096	0.001	0.328	0.000
	de	0.914	0.004	0.018	0.000	0.000	0.000	0.063	0.914
	dt_2	0.872	0.056	0.006	0.000	0.000	0.000	0.065	0.871
Au	$4a_1$	0.013	0.016	0.084	0.624	0.000	0.016	0.251	0.000
	$1a_1$	0.044	0.404	0.282	0.000	0.000	0.000	0.264	0.000
	$3a_1$	0.106	0.368	0.072	0.012	0.100	0.001	0.337	0.000
	de	0.887	0.008	0.024	0.000	0.000	0.000	0.084	0.887
	dt_2	0.839	0.072	0.006	0.000	0.000	0.000	0.083	0.838

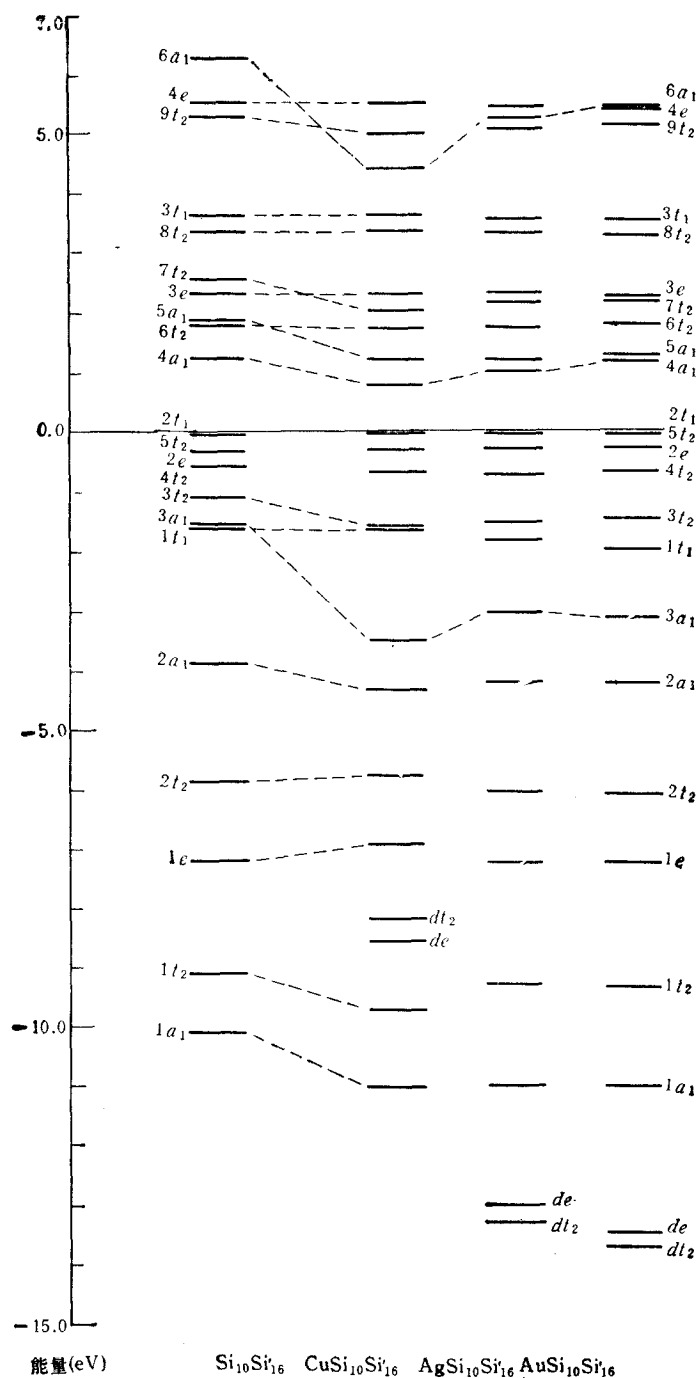


图 2

所得的电子结构。带隙中的态和杂质原子诱导出的一些轨道的电荷分布列在表 2。

从模拟完整硅晶体的集团 $\text{Si}_{10}\text{Si}_{16}$ 的电子结构计算得到最高占据轨道和最低空轨道所属不可约表示分别是 t_1 和 a_1 , 能隙值是 1.22eV, 价带宽度是 10.12eV, 这些结果与上节

讨论替位式 IB 族杂质时集团 Si_5Si_i^* 计算所得结果相同或非常接近。采用 $X\alpha$ -SW 方法, 用较小的集团模拟硅晶体就能够得到比较理想的结果, 虽然不能由此就对这种模型和方法作过分的肯定, 因为用集团模型讨论固体总存在一个集团边界问题, 这至今尚未完全解决, 但是, 它至少给我们这样一个直觉, 即通过这种途径研究半导体中深能级杂质, 有可能得到一些有意义的定性或半定量结果。

间隙位上 IB 族杂质原子的 d 轨道受硅晶体场作用而分裂, 形成 de 和 dt_2 轨道。这两个轨道能级次序与杂质在替代位上结果一样。即对于杂质为 Cu, dt_2 位置在 de 之上; 杂质为 Ag 或 Au, de 位置在 dt_2 之上。间隙式 Cu 的 de 和 dt_2 是价带中的共振态, 而间隙式 Ag 和 Au 的 de 和 dt_2 的位置都在价带底之下, 成为超深能级, 这些轨道的电荷分布主要集中在间隙杂质原子球内, 即是相当局域的轨道。

利用集团模型计算时, 带缺陷的晶体电子结构的分析都与模拟相应的完整晶体集团电子结构相比较进行的。从图 2 发现, 除了上述超深能级外, 间隙式 Cu, Ag 和 Au 杂质还使 $1a_1$ 能级向下移动约达 1eV, 形成 a_1 对称性的超深能级。这个超深能级位置随不同的 IB 族杂质原子变化不大(这和 $X\alpha$ 法计算所得 Cu, Ag, Au 的 $4s$, $5s$, $6s$ 能级轨道能量很接近相应), 电荷主要分布在最近邻和次近邻硅原子球内, 在第三层、第四层虚拟硅球上几乎没有电荷。杂质原子球上含 0.09—0.04 e 。因此也是比较局域的。此超深能级是价带底类 s 态受杂质微扰所致。这里计算所采用的集团规模还不够大, 如果用规模足够大的集团来模拟这个相同的物理问题, 计算得到的电子结构含有更多的电子态(占据的和非占据的), 分裂的能级变得很密集。原来价带底 $1a_1$ 能级附近会含有另外一些 a_1 对称性能级, 这样当杂质使 $1a_1$ 受微扰变成超深能级时, 价带底的对称性及位置仍保持不动。

完整晶体的 $3a_1$ 能级位置有较大的下降, 它是杂质引起的价带中的共振态。这个态的局域程度也不太随 IB 族杂质原子不同而改变。

间隙式 IB 族杂质原子在硅的能隙中产生一个 a_1 对称性的杂质态 $4a_1$, 有一个电子占据。对于 Cu, Ag 和 Au, 它们的位置分别是 $E_v + 0.79\text{eV}$, $E_v + 1.10\text{eV}$ 和 $E_v + 1.18\text{eV}$ 。随原子序增加, 这个轨道越来越离域。由理论计算得到能隙为 1.22eV, 因而, 在杂质为 Au 时, 这个轨道能级位置非常靠近导带底, 杂质球区的电荷仅为 1% 左右, 绝大部分电荷分布在第三层虚拟硅原子球上, 因此, 这个轨道相应于浅施主态。

由上分析可以看到硅中间隙式 IB 族杂质原子与硅晶体的作用是弱的, 这可以解释 IB 族杂质原子在硅中有很高的间隙扩散率。

感谢周洁、葛惟锟、续竞存等同志的有益讨论。清华大学余洪瑞、天津大学徐德明帮助做了部分计算, 在此亦表谢意。

[1] S. T. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.*, **50**(1978), 797.

[2] E. R. Weber, *Appl. Phys.*, **A30**(1983), 1.

[3] G. D. Watkins, *Physica*, **117 & 118 B** (1983), 9.

[4] Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by O. Madelung, Springer, Berlin (1982), Vol. 17a & 17b.

[5] A. Fazzio, M. J. Caldes and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 934.

- [6] K. H. Johnson, J. G. Norman and J. W. D. Connolly, in *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids*, edited by F. Herman, A. D. McLean and R. K. Nesbet, Plenum, New York, (1973).
- [7] G. D. Watkins and B. P. Messmer, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 1244.
- [8] B. G. Cartling, *J. Phys. C*, **8**(1975), 3171; 3183.
- [9] L. A. Hemstreet, *Phys. Rev.*, **B15**(1977), 834.
- [10] A. Fazzio, J. R. Leite and M. L. DeSiqueira, *J. Phys. C*, **12**(1979), 513; 3469.
- [11] G. G. DeLeo, G. D. Watkins and W. B. Fowler, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 1851.
- [12] 吴汲安、唐九耀, 半导体学报, **9**(1988), 27; 唐九耀、唐景昌、黄绮、冯克安、吴汲安, 半导体学报, **8**(1987), 67.
- [13] W. R. Wilcox and T. J. LaChapelle, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 240.
- [14] N. A. Stolwijk, B. Schuster, J. Holzl, H. Mehrer and F. Frank, *Physica*, **116B**(1983), 335.
- [15] K. Schwarz, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 2466; *Theor. Chim. Acta (Berlin)*, **34**(1974), 225.
- [16] G. W. Ludwig and H. H. Woodbury, in *Solid State Physics*, edited by F. Seitz and D. Turnbull Academic, New York (1962), Vol. 13, p. 223.
- [17] J. E. Lowther, *J. Phys. C*, **13**(1980), 3665; 3681.
- [18] G. D. Watkins, *Physica*, **117B & 118B** (1983), 9.

ELECTRONIC STATES OF SUBSTITUTIONAL AND INTERSTITIAL GROUP-IB IMPURITIES IN SILICON

WU JI-AN

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

ABSTRACT

The single-particle electronic states of group-IB impurities, Cu, Ag and Au, in silicon are calculated by use of the self-consistent field scattered-wave $X\alpha$ method. The clusters $\text{XSi}_4\text{Si}'_{12}$ and $\text{XSi}_{10}\text{Si}'_{16}$, which have been used in some pioneer works and in our earlier successfully treatments of the $4d$ transition-metal impurities in silicon, are taken to simulate the silicon crystals locally perturbed by substitutional and tetrahedral interstitial group-IB impurities X, respectively. We find that the substitutional impurities introduce a t_2 type level in the band gap. This state is by no means d -like, but rather mostly dangling bond-like on the silicon neighbors. The interstitial impurities introduce an a_1 type level in the gap. In the case of Si:Au, this state is close to the bottom of conduction band and is rather delocalized. In addition, a hyperdeep s -like level just below the bottom of the valence band is obtained. The trends in the electronic properties of group-IB impurities in silicon have been discussed also.