

Si 中掺 Er 的原子构型与电子特性^{*}

万 钧 叶 令 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(1997 年 9 月 8 日收到; 1997 年 10 月 20 日收到修改稿)

采用定域密度泛函-离散变分方法(LDF-DVM)计算了 Si 中掺 Er 的原子构型与电子特性, 并计算了 O 共掺杂对 Si 中掺 Er 体系的原子构型与电子特性的影响. 结果表明, 在没有 O 共掺杂时, Er 处于四面体间隙位置时能量最低, 此时 Er 的 5d 轨道在 Si 的导带中引入浅的共振态. 处于替代位置的 Er 形成能略高, Er 的 5d 轨道在 Si 的导带顶附近引入了受主态. 当有 O 存在时, 体系的形成能降低, 能量最低的构型是 Er 处于六角形间隙位置, 周围有 6 个 O, 此时 Er 的 5d 轨道在 Si 的导带下约为 0.3 eV 处引入杂质态. 从而解释了 Si 中掺 Er 体系在有 O 和没有 O 共掺杂时原子构型的变化, 以及 O 的存在可以提高 Er 在 Si 中的固溶度等实验现象, 并初步解释了深能级瞬态谱对 Er 和 O 共掺杂 Si 体系测量的实验结果.

PACC: 6172; 7120; 7155

1 引 言

Si 中掺 Er 的研究近年来引起了人们很大的兴趣, 其原因是 Si:Er 有可能成为实现 Si 基发光材料的一条途径. Er 在许多宿主材料中的发光波长均在 $1.54\mu\text{m}$ 附近, 恰好是石英光纤吸收和色散最小的窗口. 虽然目前已经实现了 Si:Er 的室温光致发光和电致发光^[1,2], 但是 Si 中 Er 的掺入浓度以及发光效率还有待提高. 对于 Si:Er 已经发表的许多文献大多集中在 Si 掺 Er 的制备和发光特性方面, 但对电子结构的计算很少, 并且已发表的一些理论计算工作大都是基于“孤立离子”的 4f 冻结轨道近似, 即认为其稀土元素的 4f 轨道深在芯内, 外面有 5s 和 5p 满壳层的屏蔽, 再加上 6s 和 5d 价轨道, 可以把 4f 电子当作芯电子一样“冻结”起来. 对于 Er 在 Si 中的电子特性, Delerue 和 Lannoo^[3]利用紧束缚格林函数方法研究了 Si:Er 体系(假定 Er 为替位杂质)的电子结构. Needels 等^[4]利用第一性原理方法计算了 Er 在 Si 中处于不同位置时的内聚能, 结论为 Er^{3+} 在四面体间隙位置为最小能量构型. Yassievich 等^[5]认为 Er^{3+} 的 4f 能级与 5d 能级至少相差 20 eV, 在宿主 Si 中将 Er 视为孤立离子, 那么 Er 的 4f 能级位于价带中很深处.

但是有些研究发现, 虽然 4f 电子的经典轨道半径很小, 它的波函数却分布在大于经典轨道半径几倍的区域内, 并且由于 4f 电子具有较高的能量, 常常受到其它原子的相互作用, 除了满壳层的 Yb($4f^{14}$)外, 不能像早先那样用“冻芯”的方法来处理. 在研究稀土元素在 Si 表面的化学吸附时, 叶令、谢希德^[6]的计算表明, 稀土元素与无 f 电子的元素 Si 成

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

键时, 其 4f 轨道能量被提升. 对 f 电子和 Si 界面的光电子能谱实验^[7]也表明了稀土的 4f 轨道能量被提升并与 Si 的价带杂化. 近来 Gan 等^[8]对 Si 中 Er 的电子态所作的从头计算也说明, 为了描述作为杂质的 Er 与宿主原子 Si 的相互作用, Er 的 4f 轨道必须作为价电子来处理.

另外, 大量实验发现 O 共掺杂时 Er 更容易掺入到 Si 中; 发光效率也有提高, 并且 Er 在 Si 中的具体的原子位置也与 O 的存在与否有关^[9-12]. 但到目前为止, 尚未有人对共掺杂的 O 对 Si 掺 Er 体系的总能和电子结构的影响进行过计算.

在本文中, 我们利用单电子近似, 统一地考虑了 Si 的价电子和 Er 的 4f, 5d 和 6s 电子, 用第一性原理方法计算了 Si:Er 体系的电子态, 研究了 Er 的轨道电子与 Si 的价电子的杂化情形, 以及掺入 O 后的原子构型与电子态的变化.

2 模型与方法

Er 在 Si 中可能处于几种不同的品格位置, 且体系的原子构型与 O 的存在与否有关. 扩展的 X 射线吸收精细结构(EXAFS)实验^[9]表明, 在 O 含量比较少少的情况下, Er 离子周围是 12 个 Si 原子, 而在 O 含量比较多的情况下, Er 离子是六重 O 离子配位, 类似于 Er₂O₃ 结构. 卢瑟福背散射与沟道谱实验^[10]则得出在 Si(100) 晶体中注入的 Er 远多于 O 时, 大部分 Er 原子接近或正处于六角形间隙位置的结论. 但是最近 Carey 等^[11]利用电子自旋共振(EPR)并结合卢瑟福背散射与沟道谱实验确定在 Er 和 O 共掺杂样品中, Er 应处于 Si 间隙位置, 周围有 6 个 O 原子.

根据以上实验中得到的 Er 在 Si 中的可能位置, 我们采用了集团来模拟计算 Er 和 O 在 Si 中的原子构型和电子结构. 取一个以 Er 为中心的原子团簇, 周围放上 Si 和 O, Si 原子集团向体外的边界由 H 原子来饱和. 我们考虑了三个集团: (1) Er 在四面体间隙位置 T_i, 集团由一个 Er, 30 个 Si 和 40 个 H 构成(ErSi₃₀H₄₀), (2) 六角形间隙位置 H_i, 集团为 ErSi₃₈H₄₄, (3) 替代位置 T_s, 集团为 ErSi₃₄H₄₆. 这三种构型的点群对称性分别为 T_d, C_{3v} 和 T_d. 由于 O 在 Si 中一般为间隙位置, 为考虑 O 的影响, 根据对称性在上面三种构型中分别加进 4, 6, 4 个间隙位置的 O, 标记为 T_i+O, H_i+O 和 T_s+O.

计算中采用了自洽定域密度泛函-离散变分电荷自洽方法((LDF-DVM)^[6]. 这是一个考虑全电势(即对势场不作 Muffin-Tin 近似)的第一性原理方法, 其中交换关联势采用了 Hedin 和 Lundqvist 势^[13]. LDF 理论导致如下的单电子方程:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{coul}} + V_{\text{ex-corr}}\right)\psi = \epsilon\psi. \quad (1)$$

计算中采用原子的自洽数值作为基函数. 由于集团计算得到的是有限个离散的能级, 态密度图是对各个能级进行高斯展宽的结果, 展宽系数为 0.2 eV.

3 Er 在 Si 中的构型与电子组态

为了得到 Er 和 O 掺杂 Si 的稳定构型, 在计算中令 Er 周围最近邻的 Si 原子和 O 原

子(有 O 共掺杂的情况)在保持点群对称性不变的情况下弛豫,然后根据能量的大小确定最稳定构型.未掺 O 时 Er 原子在 Si 晶体中的形成能为 $\text{Si}:\text{Er}$ 集团的总能减去 Si 集团和 Er 原子的能量之和.掺杂 O 时形成能为 $\text{Si}:\text{Er}:\text{O}$ 集团的总能减去 Si 集团、Er 原子和 O 原子的能量之和.

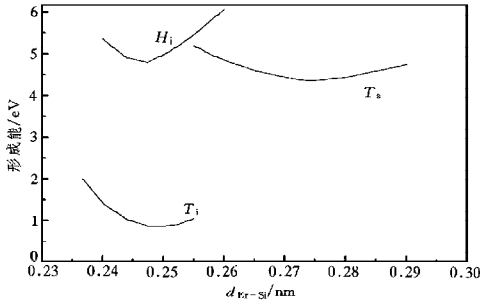


图 1 Er 在 Si 中的形成能与 $d_{\text{Er-Si}}$ 的关系

最近邻的 Si 的距离要长一些,更接近于 Er 和 Si 的共价键长 0.274 nm.

我们的计算表明当 Er 处于 T_i 构型时,Er 与 Si 之间的距离 $d_{\text{Er-Si}}$ 为 0.248 nm,形成能为 0.84 eV.Needels 等^[4]在冻结 4f 电子的前提下计算了 Er^{2+} 和 Er^{3+} 在 Si 中的构型,结论是 Er^{3+} 在四面体间隙位置最稳定,Er—Si 最近邻距离为 0.248 nm.尽管与我们计算得到的键长一致,但他们的计算认为 Er 掺入时体系的能量是降低的(内聚能为 3.47 eV),而我们的计算则表明 Er 掺入 Si 时体系的能量是升高的,即若要把 Er 掺入 Si 中,必须给它施加一个能量(因为内聚能和形成能的定义相差一个负号).实验发现 Er 在 Si 中的固溶度很低^[14](在 900℃ 只有约为 $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$),因此形成能大于零应是合理的结果,因为如果 Er 在 Si 中的形成能小于零,那么固溶度应该很高.

表 1 中列出了各个构型中的电荷转移.由于 Er 和 Si 的泡利电负性分别为 1.3 和 1.8,电荷由 Er 原子向 Si 原子转移,当 Er 处于 T_i 和 H_i 间隙位置时,Er 失去电子的数目分别为 0.32 和 0.46 e^- ,替代位置的 Er 失去电子的数目较多,为 0.89 e^- .这是由于当 Er 处于间隙位置时并未打破 Si 和 Si 之间的共价键,只是产生畸变,而替代位置则破坏了正常的 Si—Si 键.另外,从表 1 中还可看出,不同构型中 Er 的 4f 上的电子数目基本相同,约为 11.4 个,而不是按照纯离子模型所常认为的整数 11(Er^{3+})或 12(Er^{2+}),原因在于存在着共价效应,Er 上的电荷不再是整数.

表 1 Er 在 Si 中的形成能和最近邻键长 $d_{\text{Er-Si}}$ 及原子组态

Er 在 Si 中位置	形成能/eV	$d_{\text{Er-Si}}/\text{nm}$	Er 的原子组态	失电子数
T_i	0.84	0.248	$4f^{11.41}5d^{1.90}6s^{0.36}$	0.32
T_s	4.38	0.275	$4f^{11.44}5d^{1.30}6s^{0.37}$	0.89
H_i	4.78	0.247	$4f^{11.42}5d^{1.84}6s^{0.28}$	0.46

有 O 存在时,从对称性考虑,处于四面体间隙位置、替代位置的 Er 和六角形间隙位置周围分别可以有 4,4 和 6 个 O 原子.计算得到的各种构型的形成能、键长和 Er 的组态列于表 2.

由于 O 和 Er 以及 Si 之间有很强的相互作用,体系的形成能大幅度降低并成为负值(表 2).四面体间隙构型 $T_i + O$ 的形成能为 -12.96 eV ,此时 Er 的失电子数目为 $0.30e^-$,小于未掺 O 时的失电荷数 0.32 .原因是 Er 与 O 之间的距离 (0.247 nm) 大于 Er 与 O 的

表 2 有 O 存在时 Er 在 Si 中的形成能、键长和 Er 的原子组态

构型	形成能/eV	$d_{\text{Er-Si}}/\text{nm}$	$d_{\text{Er-O}}/\text{nm}$	Er 的原子组态	失电子数
$T_i + O$	-12.96	0.251	0.247	$4f^{11.40}5d^{1.77}6s^{0.53}$	0.30
$T_s + O$	-14.15	0.386	0.218	$4f^{11.33}5d^{1.29}6s^{0.12}$	1.26
$H_i + O$	-15.28	0.260	0.218	$4f^{11.46}5d^{1.91}6s^{0.05}$	0.58

共价半径(0.223 nm),Er 与 O 之间直接的相互作用要弱一些. $T_s + O$ 和 $H_i + O$ 构型的形成能下降要多一些,分别为 -14.15 和 -15.28 eV ,Er 失去电子的数目也分别比没有 O 共掺杂的多了 $0.36e^-$ 和 $0.12e^-$.三种构型中能量最低的构型是 $H_i + O$,这与 EXAFS 实验^[9]以及 EPR^[11]的结果一致,即 Er 的最近邻是 6 个 O 原子,Er—O 之间的距离和 Er 与最近邻 Si 之间的距离分别为 $d_{\text{Er-O}}=0.218\text{ nm}$ 和 $d_{\text{Er-Si}}=0.260\text{ nm}$,接近于 EXAFS 得到的值 $d_{\text{Er-O}}=0.225\text{ nm}$ 和 $d_{\text{Er-Si}}\approx 0.25\text{ nm}$.

实验上发现 O 的存在可以提高 Er 在 Si 中的固溶度^[9,11].我们也利用分子束外延生长了 Er 和 O 共掺杂的 Si,在生长过程中提供氧气气氛时,掺入的 Er 浓度可以达到 10^{20} cm^{-3} ,比没有 O 时在晶体 Si 中的固溶度大了 10^4 倍.这与计算得到的形成能大幅度下降并小于零是一致的.即在没有 O 时,为了掺入 Er,必须给 Er 施加能量;而有 O 时,Er 和 O 在 Si 中形成小的集团,可以大幅度降低体系的能量,从而使 Er 更有效地被掺入.

4 态密度分析

为了与已有的实验结果和理论计算比较,以及讨论共掺杂 O 对态密度的影响,我们分别选取了 T_i , T_s , H_i 和 $H_i + O$ 构型的总态密度图进行讨论(见图 2).图 2 中取 Si 的价带顶为能量零点,以竖线代表电子填充的最高能级.

图 2(a)为孤立的 Er 在四面体间隙位置时的总态密度图.峰 a_1 具有 Er 的 4f 轨道特征,落在 Si 的禁带之中,电子将这个峰全部填满.峰 a_2 是 Er 的 5d 轨道与 Si 导带底的杂化后形成的一个较浅的共振态.Needels 等^[4]的计算认为处于四面体间隙位置的 Er^{3+} 在 Si 的导带底引入一个 Er 的 5d 和 Si 的反键轨道组成的态,但不能肯定这个态是禁带态还是浅的共振态,并认为如果是禁带态的话,这个杂质态提供了 Er 离子俄歇机制发光的路径,从而使发光效率提高.但根据我们计算的结果,这个态应该不在 Si 的禁带中,这与实验上发现没有 O 时 Si 中的 Er 几乎不发光的现象是一致的^[9].

图 2(b)是 T_s 构型的态密度.具有 Er 的 4f 轨道特征的峰 b_1 处于 Si 的禁带中,Er 的 5d 轨道与 Si 的 3p 有一些杂化,杂化能级落在靠近价带顶的禁带中(峰 b_2),并且有 2/3 没有填满,最低未填满能级距最高填充能级的差为 0.2 eV .Emtsev 等^[15]在实验中发现高温时($1100\text{—}1250\text{ }^\circ\text{C}$)Er 在 Si 中扩散可以在 Si 的禁带中引入受主能级,这个能级是由处

于替代位置的 Er 引入的,位置处于 $E_v + 45 \text{ meV}$. 考虑到所采用的集团方法得到的 Si 的禁带宽度为 1.6 eV , 比实际的禁带宽度要宽, 因此我们理论计算得到的能级与实验是大致相符的. 而 Delerue 和 Lannoo^[3]在冻结 4f 轨道的前提下的计算结果表明, 替位杂质 Er 在 Si 禁带中没有引入 Er 的杂质态, 与实验不符.

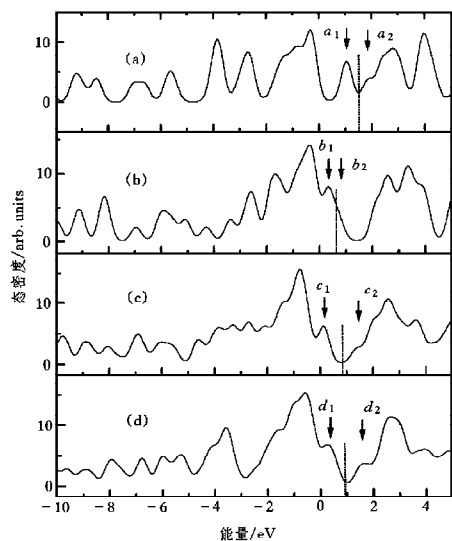


图2 T_i , T_s , H_i 和 $H_i + O$ 构型的总态密度
(a)为 T_i ; (b)为 T_s ; (c)为 H_i ; (d)为 $H_i + O$

O 在 Si 的禁带中引入 $E_c - 0.15 \text{ eV}$ 能级, 这与我们计算得到的 $E_c - 0.3 \text{ eV}$ 能级相对应.

从以上几种构型的态密度可以看出, Er 的 4f 电子的能级宽度很窄, 并且位于 Si 价带顶附近. 其原因是虽然 4f 电子具有较大的相关能 U , 形不成宽的能带, 但在固体中与其它原子的相互作用引起 Er 的 6s 和 5d 混合后具有杂化的 s-d 特性, 这些非局域的 6s 和 5d 态电荷被压缩, 引起 4f 电子与外部电子的库仑相互作用增强, 从而使 4f 电子在保持它的局域性同时能量与价带态有交叠, 这种局域电荷与很窄能量范围的非局域电荷的静电相互作用影响了稀土材料的电子性质和晶体结构^[7]. 因此计算中 Er 的 4f 电子应当和 6s, 5d 一起考虑.

5 结 论

本文从第一性原理出发研究了 Si 掺 Er 体系三种可能构型的基态性质, 以及 O 的存在对原子结构和电子特性的影响. 在计算中统一考虑了 Er 的 4f, 5d 和 6s 电子. 结果表明:

没有 O 共掺杂时, Er 在 Si 中的形成能均大于零, 可能是 Er 在晶体 Si 中固溶度低的原因. 在三种构型中, T_i 构型中 Er 的形成能最低, 此时 Er 与最近邻的 Si 原子的距离为 0.248 nm , Er 的 5d 轨道电子与 Si 的导带电子作用形成一个导带中浅的共振态. 当 Er 处于替代位置 (T_s) 时, 在导带顶附近引入未填充的受主能级.

为了比较 O 对态密度的影响, H_i 和 $H_i + O$ 构型的总态密度分别画于图 2(c) 和 (d). 对 H_i 构型, 具有 Er 的 4f 轨道特征的峰 c_1 接近于 Si 的价带顶, 峰 c_2 是 Er 的 5d 与 Si 的能级杂化后在 Si 中引入杂质态.

若在 Er 的周围引入 O, 那么体系的原子构型和电子结构都有很大的改变. 此时 $H_i + O$ 构型能量最低. 图 2(d) 是 $H_i + O$ 构型的态密度, 与没有 O 的 H_i 构型的态密度相比 (见图 2(c)), 具有 Er 的 4f 特征的能级 (峰 d_1) 向价带顶移动并和 Si 的能级及 O 的 2p 轨道有较大的混合, 使得 Er 的 4f 能级略微展宽. 禁带中的峰 d_2 仍未填充, 但比没有 O 存在时的峰 c_2 (见图 2(c)) 高度增加. 这个杂质态是 Er 的 5d 与 O 的 2p 和 Si 杂化而形成的, 距导带底约为 0.3 eV . Libertino 等^[16]对 Er 和 O 离子注入 Si 的深能级瞬态谱研究表明, Er 和

O 的存在可以大幅度降低体系的结合能, 从而提高 Er 在 Si 中的固溶度. 形成能最低的构型是 Er 处于六角形间隙位置, 周围有 6 个 O, Er 与最近邻的 O 和 Si 的距离分别为 $d_{\text{Er-O}} = 0.218 \text{ nm}$ 和 $d_{\text{Er-Si}} = 0.260 \text{ nm}$, 在导带底下存在由 Er 的 5d 轨道和 Si 以及 O 的 2p 轨道杂化形成的杂质能级 $E_c - 0.3 \text{ eV}$, 与实验结果相符.

计算过程中曾与盛 旒教授和孙 强博士进行了有益的讨论, 谨此表示谢意.

- [1] J. Palm, F. Gan, B. Zheng *et al.*, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 17603.
- [2] G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 2784.
- [3] C. DeLerue and M. Lannoo, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 3006.
- [4] M. Needels, M. Schluter and M. Lannoo, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 15533.
- [5] I. N. Yassievich and L. C. Kimerling, *Semicond. Sci. Technol.*, **8**(1993), 718.
- [6] Ye Ling, Xie Xi-de, *Acta Physica Sinica*, **37**(1988), 1593 (in Chinese).
- [7] G. Rossi, *Surf. Sci. Rep.*, **7**(1987), 1.
- [8] F. Gan, L. V. C. Assali and L. C. Kimerling, *Mater. Sci. Forum.*, **196-201** (1995), 579.
- [9] D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2181.
- [10] A. Kozanecki, R. J. Wilson, B. J. Sealy *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**(1995), 1847.
- [11] J. D. Carey, J. F. Donegan, R. C. Barklie *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3854.
- [12] D. E. Onopko, N. T. Bagraev and A. I. Ryskin, *Phys. Lett.*, **A198**(1995), 58.
- [13] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys.: Condensed Matter*, **4**(1971), 2064.
- [14] F. Y. G. Ren, J. Michel, Q. Sun-Paduano *et al.*, in *Rare Earth Doped Semiconductors*, edited by G. S. Pomrenke, P. B. Klein and D. W. Langer (Materials Research Society, Pittsburgh), **301**(1993), 87.
- [15] V. V. Emtsev, O. V. Alexandrov, D. S. Poloskin *et al.*, *Materials Science Forum.*, **196-201**(1996), 615.
- [16] S. Libertino, S. Coffa, G. Franzo *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 3867.

ATOMIC CONFIGURATION AND ELECTRONIC STRUCTURE OF ERBIUM-DOPED SILICON*

WAN JUN YE LING WANG XUN

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 8 September 1997; revised manuscript received 20 October 1997)

ABSTRACT

The atomic configuration and electronic structure of erbium-doped silicon are studied theoretically by using local density formalism (LDF) and discrete variational method (DVM). The influence of codoping with oxygen is also investigated. The minimum-energy atomic configuration is that erbium occupies a tetrahedral interstitial site for an isolated erbium atom. In this configuration, Er 5d levels are located near the conduction band edge of Si in shallow resonance states. With the presence of oxygen, the binding energy of the structure decreases. In this case, the minimum-energy atomic configuration is that erbium occupies a hexagonal interstitial site with six nearest neighbors of oxygen atoms. An electronic state caused by the hybridization of Er 5d, O 2p and Si 2p electrons is located 0.3 eV below the conduction band edge, which might be correlated with the deep level at $E_c - 0.15 \text{ eV}$ observed by the experimental measurement in Er and O codoped Si.

PACC: 6172; 7120; 7155

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.