

УДК 621.315.592

©1995

## КОНЦЕПЦИЯ САМОКОМПЕНСАЦИИ В ПРОБЛЕМЕ *d*-ПРИМЕСЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

М.С.Юнусов, Б.Л.Оксенгендлер, А.Ахмадалиев, С.Джуманов

Институт ядерной физики АН Узбекистана, Ташкент  
(Поступила в Редакцию 28 февраля 1994 г.)

Предложена новая модель поведения *d*-примесей в кремнии. Показано, что на основе идеи самокомпенсации удастся дать трактовку парадоксальным экспериментам как по электронной структуре, так и по физико-химическим свойствам этих примесей в Si.

Большой опыт исследований по глубоким уровням в полупроводниках показал [1-4], что вся эта проблематика имеет два аспекта: электронный и физико-химический, которые применительно к *d*-примесям рассматривались обособленно. Согласно же современному уровню понимания в физике дефектов [1,5], это неоправданно из-за сильной связи электронных и атомных степеней свободы, осуществляемой на локальных нарушениях, вносящих глубокие уровни в электронный спектр полупроводника. В сложившейся ситуации оптимальным, на наш взгляд, подходом при построении теоретических моделей должен быть анализ известных парадоксальных экспериментальных результатов, относящихся к обоим аспектам, но в рамках унифицированной базовой концепции.

Цель данной работы — исследовать проблему с этой точки зрения.

### 1. Базовая модель

Рассмотрим атом *d*-примеси в узловой позиции кристалла Si (*s*-позиция). Согласно [6], при этом может осуществляться перегибридизация  $Nd(N+1)s \rightarrow (N+1)sp^3$ , которой, однако, препятствует большая энергия промотирования  $E_p$ , требуемая для этого [7]. Отметим, что нелинейное экранирование валентными электронами [8] несомненно снижает  $E_p = \int E_p(\mathbf{k})d\mathbf{k}/\varepsilon(\mathbf{k}) < E_p$ . Здесь, однако, возникает иное важнейшее обстоятельство. Если по правилам Слетера-Бацанова [9] оценить энергию ионизации и сродства электрона к частично заполненной *d*-оболочке после перехода  $Nd(N+1)s \rightarrow (N+1)sp^3$  (для конкретности, имея в виду дальнейшее сравнение с экспериментом, будем говорить об атомах-примесях IV периода таблицы Менделеева)

$$J_d = J_H \{(Z - \sigma_0 \rho_0)/n\}^2,$$

где  $J_H \simeq 13.6 \text{ eV}$  — энергия ионизации атома водорода,  $n$  — главное квантовое число рассматриваемых  $d$ -примесей,  $\rho_0$  и  $\sigma_0$  — суммарное число электронов и их константы экранирования в оболочках глубже  $d$  и на занятых  $d$ -орбиталях соответственно, то для ряда примесей Ca, Sc, Ti, V, Cr, Co, получим величину  $J_d$ , которая оказывается больше, чем энергия ионизации электрона со дна валентной зоны:  $J_d > E_v^{\min} = J_{3sp^3} + E_v/2$  [10]. Избыток энергии, возникающий после перехода  $3d4s \rightarrow 4sp^3$  гибридизации, будет компенсироваться «заливанием» электронами валентной зоны пустых состояний, находящихся глубже  $4sp^3$ . Число этих электронов можно оценить как

$$\delta\rho = \left\{ Z - \sigma_0\rho_0 - \sqrt{(Z - \sigma_0\rho_0)^2 - E_v^{\min}n/J_H} \right\} / \sigma_d.$$

В результате реализуется три эффекта: во-первых, выделяется энергия  $\Delta E = J_d - E_v^{\min}$ ; во-вторых, на электроны  $4sp^3$ -гибридов, входящих в регулярные химические связи, действует эффективный заряд

$$Z_{4sp^3}^* = Z - \sigma_0(\rho_0 + \delta\rho_1) - \sigma_d\delta\rho_2 - \sigma_x\rho_x;$$

в-третьих, эффективный заряд, действующий на электроны  $d$ -оболочки после «заливания», оказывается

$$Z^* = Z - \sigma_0(\rho_0 + \delta\rho_1) - \sigma_0(\delta\rho_1 - 1).$$

Здесь  $\delta\rho_1$  — число электронов заливания, попадающих в подоболочку более глубокую, чем  $d$ ;  $\delta\rho_2$  — число электронов заливания в  $d$ -оболочку ( $\delta\rho = \delta\rho_1 + \delta\rho_2$ );  $\rho_x$  — число электронов, входящих в  $4sp^3$ -гибриды, кроме рассматриваемого (при полном заполнении  $\rho_x = 3$ );  $\sigma_d$ ,  $\sigma_x$  — число экранирования  $d$ - и  $4sp^3$ -электронами соответственно.

Отметим, что поскольку  $\delta\rho_1$  и  $\delta\rho_2$  симбатны  $Z$ , то

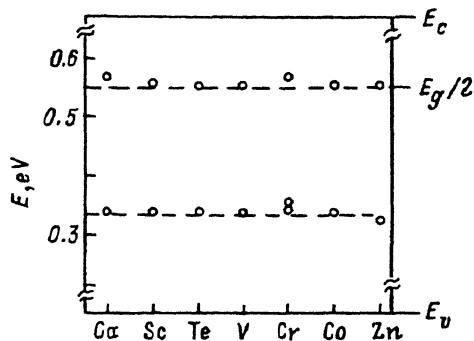
$$dZ_d^*/dZ = dZ_{4sp^3}^*/dZ = 1 - \sigma_0 d(\delta\rho_1)/dZ - \sigma_d d(\delta\rho_1)/dZ < 1,$$

т.е. эффект заливания существенно ослабляет зависимости  $Z_{4sp^3}^*(Z)$  и  $Z_d^*(Z)$ .

Рассмотренная теоретическая схема оказывается достаточной для объяснения двух экспериментально обнаруженных парадоксальных результатов, трактовка которых оказывается невозможной в рамках существующих моделей [1,2], несмотря на их внутреннюю стройность.

## 2. Электронный аспект: парадокс универсальности электронного спектра

В ряде работ [3,4], подытоженных исследованием [11], было показано, что электронный спектр ряда примесей (Ca, Sc, Ti, V, Cr, Co) в Si остается инвариантным (см. рисунок). С точки зрения теории глубоких уровней это может реализоваться лишь в том случае, если, во-первых, потенциал, действующий со стороны примесей на кристалл и отщепляющий локальные состояния от краев зон, остается при изменении



Универсальный закон расположения локальных уровней  $d$ -примесей (Ca, Sc, Ti, Cr, V, Co, Zn) в Si [1].

$Z$  постоянным; во-вторых, параметры волновых функций частично заполненной  $d$ -оболочки, от которых зависит как расщепление  $d$ -уровней кристаллическим полем, так и их гибридизация с зонными состояниями кристалла, остаются постоянными при изменении  $Z$ .

Что касается эффекта отщепления, то, согласно Слетеру-Костеру [12], величина отщепления локального уровня зависит от возмущающего потенциала  $U$  по закону

$$E_e = 2B \left\{ \sqrt{(1 + U^2)/4B^2} - 1 \right\},$$

где  $B$  — ширина разрешенной зоны.

Поскольку  $U \sim Z_{4sp^3} - Z_{3sp^3}$  (где  $Z_{3sp^3}^*$  — эффективный заряд, действующий на регулярные  $sp^3$ -связи со стороны подоболочек атомов Si), то зависимость  $E_e(Z)$  резко ослаблена из-за наличия  $\delta\rho(Z)$ :

$$\delta E_e/E_e = (dE_e/dZ)(\delta Z/E_e)(1 - \sigma d(\delta\rho)/\delta Z)\delta Z \ll 1.$$

Отметим, что поскольку  $Z_{4sp^3} < Z_{3sp^3}^*$ , то  $U < 0$  и отщепление уровней идет от потолка валентной зоны, что совпадает с известными результатами [1].

Далее, по Слетеру [9], волновая функция  $d$ -электрона имеет вид

$$\psi(r) = \text{const } r^2 \exp(-Z_d^* r/a_0 N) Y(\theta, \varphi),$$

где  $Y(\theta, \varphi)$  — соответствующая шаровая функция.

Параметр расщепления кристаллическим полем  $\Delta$  интегрально зависит от  $\psi(r)$ , т.е. от  $Z^*$  [9]. Поэтому

$$\begin{aligned} \delta\Delta(Z)/\Delta Z &= (d\Delta/dZ)\delta Z = d\Delta/dZ_d^* (dZ_d^*/dZ)\delta Z \times \\ &\times [1 - \sigma_0 d(\delta\rho_1)/dZ - \sigma_d d(\delta\rho_2)/dZ]\delta Z \ll 1, \end{aligned}$$

т.е. эффект расщепления также подавлен симбатностью  $\delta\rho$  и  $Z$ .

Наконец, эффект выталкивания резонансного уровня из разрешенной зоны за счет гибридизации его с состояниями зоны пропорционален интегралам перекрывания  $\langle k/d \rangle$ . Отсюда видно, что

$$\delta E_e^{\text{out}}/E_e = dE_e^{\text{out}}/E_e \delta Z/dZ \sim 1 - \sigma d(\delta\rho)/dZ \ll 1,$$

т.е. также имеет место подавление этого эффекта симбатностью  $\delta\rho$  и  $Z$ . Таким образом, все компоненты, влияющие на расположение локального уровня и зависящие от  $Z$ , оказываются при изменении  $Z$  подавленными в меру множителя  $1 - \sigma d(\delta\rho)/dZ$ , что и делает глубину локального уровня инвариантной при изменении  $Z$ .

### 3. Физико-химический аспект: концентрационный парадокс

Эксперименты показали [3], что концентрация узельно растворенной  $d$ -примеси  $M_S$  более чем на порядок превышает концентрацию равновесных вакансий  $M_V$  при температуре легирования ( $M_S \gg M_V$ ).

Тогда возникает вопрос: откуда берутся вакансии для образования  $s$ -состояния  $d$ -примесей с такой большой концентрацией? Мы полагаем, что это связано с самокомпенсационным механизмом, вследствие которого реализуется автокаталитическая реакция образования  $V$  вблизи  $d$ -примеси.

Действительно, если записать свободную энергию  $F$  кристалла с  $d$ -примесями и вакансиями, то из условий равновесия  $\delta F = 0$  легко получим

$$M_S = \varphi^* \exp \left\{ - [E_V^F + E_p - E_B - E_{JT} - (J_d - E_v^{\min})] / kT \right\}.$$

Здесь  $E_V^F$  — энергия образования вакансии,  $E_B$  — энергия, выделяющаяся при образовании связей  $4sp^3 \rightarrow 3sp^3$ ,  $E_{JT}$  — энергия ян-теллеровской стабилизации [3],  $\varphi^*$  — сложная функция, не зависящая от энергетических величин. Видно, что при  $E_p - E_B - E_{JT} - (J_d - E_v^{\min}) < 0$  реализуется облегченное образование  $M_S$ . Физически это означает, что оказывается выгодным образование вакансии вблизи примеси из-за компенсации энергии  $E_V^F$  другими энергетическими величинами (в полном соответствии с классическими идеями самокомпенсации [13]).

Указанный автокаталитический механизм вносит существенные коррективы в стандартную кинетику квазихимических реакций.

Так, с учетом самокомпенсации система кинетических уравнений, описывающих квазихимические взаимодействия между вакансиями  $V$ , собственными междоузельными атомами  $I$  и примесными атомами в электрически неактивном  $M$  и электрически активном узлом состояниях  $M_S$ , имеет вид

$$dV/dt = \lambda - k_1 IV - k_2 VM - V/\tau_V,$$

$$dI/dt = \lambda - k_1 IV - I/\tau_I,$$

$$dM/dt = k_2 VM + k_3 M\Omega - M_S/\tau_S.$$

Здесь  $\Omega$  — объем автокатализа атомом примеси,  $\lambda$  — скорость генерации пар Френкеля,  $k_1, k_2, k_3, 1/\tau_V, 1/\tau_I, 1/\tau_S$  — константы соответствующих квазихимических процессов.

Начальные условия имеют вид  $t = 0, V = I = M_S = 0$ . С помощью условий иерархии  $I \gg V \gg M_S$  можно получить (при  $M = \text{const}$ )

$$M_S = \tau_S [k_2 M \lambda / (k_1 \lambda \tau_I + k_2 M + 1/\tau_I) + k_3 M \Omega] [1 - \exp(-t/\tau_S)].$$

Видно, что скорость введения состояний  $M_S$  зависит от общей концентрации примеси  $M$  нетривиально

$$M_S \sim M / (\text{const} + M) + \text{const} M,$$

что и является проявлением автокатализа (второе слагаемое в квадратных скобках).

Подводя итог, можно сказать, что учет внутриатомной электронной степени свободы  $d$ -примеси (без ионизации!) существенно дополняет картину поведения этого класса примесей в полупроводниках, что делает эту новую концепцию весьма многообещающей.

Интересно отметить, что в модели перегибридизации  $3d4s \rightarrow 4sp^3$  реализуется еще одно обстоятельство — отличие перекрывания в связях с участием атома примеси ( $4sp^3-3sp^3$ ) от перекрывания идеальной связи Si-Si ( $3sp^3-3sp^3$ ). В случае сильной экранировки потенциала Керна примеси это приводит к симметричному возмущению границ зон  $E_c$  и  $E_v$  (что находит отражение в определенных экспериментальных ситуациях). Однако на обсуждаемый компенсационный эффект отмеченное обстоятельство не влияет.

Данное исследование выполнено по программе контракта № 2 (1993 г.) ГКНТ Республики Узбекистан.

### Список литературы

- [1] Deep centers in Semiconductors / Ed. S. Pantelides. N.Y.: Acad. Press., 1986. P. 1-86.
- [2] Физика и материаловедение полупроводников с глубокими уровнями / Под ред. В.И. Фистуля М., 1987. 232 с.
- [3] Юнусов М.С. Физические явления в кремнии, легированном элементами платиновой группы. Ташкент: Фан, 1983. 78 с.
- [4] Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М.: Мир, 1977. 562 с.
- [5] Юнусов М.С. и др. Элементарные атомные процессы и электронная структура дефектов в полупроводниках. Ташкент: Фан, 1986. 176 с.
- [6] Людвиг Дж., Вудбери Г. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках. М.: Мир, 1964. 148 с.
- [7] Фистуль В.И. Амфотерные примеси в полупроводниках. М.: Металлургия, 1992. 240 с.
- [8] Zinger A., Lindefelt U. // Physica B. 1983. V. 117-118. P. 185-187.
- [9] Бацанов С.С., Звягина Р.А. Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов. Новосибирск: Наука, 1966. 386 с.
- [10] Левин А.А. Введение в квантовую химию твердого тела. М.: Химия, 1974. 237 с.
- [11] Kimerling L. et al. Defects and Radiation Eff. in Semicond. Inst. Phys. Conf. Ser. 1980. N 59. Ch. 4. P. 217-222.
- [12] Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры твердого тела. М.: Мир, 1969. 360 с.
- [13] Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев: Наук. думка, 1969. 187 с.