第9卷 第1期 半 导 体 学 报 Vol. 9, No. 1
1988 年 1 月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Jan., 1988

硅中间隙式 4*d* 过渡金属杂质的电子结构*

吴汲安 唐九耀
（中国科学院半导体研究所，北京） （浙江大学物理系）

1986 年 11 月 3 日收到

本文用 Xα-SW 法研究硅中间隙式 4*d* 过渡金属杂质的电子结构. 计算结果表明杂质在硅晶体的禁带中引起深能级. 和硅中间隙式 3*d* 过渡金属杂质的电子结构相比较，我们得到以下两个重要结论：(1)硅中间隙式 4*d* 和 3*d* 过渡金属杂质性质有类似的化学趋势；(2)发现 Pd 杂质原子的 4*d* 电子态受到周围晶体场作用所产生的位于价带中的成键态 d_{t_2} 和 d_e（价带中的共振态）有异常大的能量差，即受到很大晶格场劈裂.

主题词：硅深能级，过渡金属杂质，电子结构，多重散射波 Xα 法，集团

一、引 言

目前处理半导体中深能级的理论方法主要有两类，即微扰法和集团法. 微扰法的出发点是完整晶体的能带结构，杂质（或空位）以局域的微扰来处理. 集团法则以有限个数的一组原子来描写完整的或带杂质或空位等点缺陷的晶体，然后以适当的量子化学方法计算集团的电子结构. 把模拟带点缺陷的晶体和完整晶体的两类集团的计算所得的电子结构直接作比较，就可以得到杂质或空位所引起的局域电子性质.

硅中 3*d* 过渡金属杂质态已有较多实验研究，而且也已用上述两类理论方法作了计算，发表了大量论文，这里只提出部分总结性文献供参考[1-3]. 硅中 Pd、Rh 等 4*d* 过渡金属杂质行为的研究，已有少量实验工作. 最近，中国科学院半导体研究所的小组，用三种 Pd 源对 P^+NP^+ 和 N^+PP^+ 硅二极管进行扩散掺杂，尔后作 DLTS 测量，发现了与硅中间隙式 Pd 相关的两个新的施主能级[4]（能级位置分别是 $E_c - 0.37$eV 和 $E_c - 0.62$ eV，这里 E_c 指导带底能级位置），对 Rh 和 Ru 杂质行为的研究也已开展. 但是，至今 4*d* 过渡金属杂质态的理论研究还很少见到.

我们采用集团模型和自洽 Xα-SW 法[5-8]对硅中 4*d* 过渡金属杂质 Pd、Rh、Ru、Tc 和 Mo 的电子结构作了系统研究. 这种方法用于研究硅或 III-V 族化合物半导体中的缺陷电子结构已取得许多有意义的结果[9-14]. 我们曾用此法讨论过硅中间隙式和替位式 Pd 产生的深能级行为[15]，并和文献[4]的结果作了比较. 但是，要了解杂质性质的化学趋势和得到一些规律性认识，则要进行同族杂质的系统计算. 据我们所知，本文是首次对半导体中 4*d* 过渡金属杂质作比较系统的理论研究，从而可以与 3*d* 过渡金属杂质所引起的

* 国家自然科学基金委员会科学基金资助课题.

深能级作系统的比较. 这里讨论的只是间隙式杂质的结果，替位式杂质的研究正在进行中.

二、模型和计算

计算所用的集团模型与我们前文[15]中所用的相同，即以 $Si_{10}Si'_{16}$ 和 $XSi_{10}Si'_{16}$ 分别模拟完整硅晶体和带间隙式杂质的硅晶体. 本文研究硅中间隙式 $4d$ 过渡金属杂质的电子结构，X 分别取 Pd、Rh、Ru、Tc 和 Mo. 两类集团 $Si_{10}Si'_{16}$ 和 $XSi_{10}Si'_{16}$ 都满足 T_d 点群对称性. 与 DeLeo 等[14]研究硅中间隙式 $3d$ 过渡金属杂质电子结构时所采用的集团模型相比，对描写完整晶体硅的集团 $Si_{10}Si'_{16}$，他们在间隙位上(即四面体中心)引入一个空球. 但是这仅引起描写完整晶体集团电子结构的计算结果一个不大的差别[15].

集团的电子结构采用自旋限制的 Xα-SW 方法[5-8]来计算. 本计算采用非交叠球集团模型. 与前文[15]一样，集团中两个最近邻 Si 原子球心间距取为硅晶体最近邻原子间距的实验值. 虚拟硅原子球和杂质原子球的大小取得与硅原子球的大小相同. 因此，原子球半径 $r_{atomic} = 2.2214\ a_0$，外球半径 $r_{outer} = 11.1068\ a_0$，这里用原子单位，a_0 即玻尔(Bohr) 半径. 整个空间分成三个区域：原子球区 I、球间区 II 和外球外区 III. 势采用 muffin-tin 近似. 交换项采用 slater 统计平均，统计交换参数 α 取 Schwarz 给定的值[16]. 虚拟硅原子球区的 α 值也取得与硅原子球区的 α 值相同. 球间区的 α 值取各原子的 α 值的平均值，而外球外区的 α 值则取硅原子的值. 除中心过渡金属杂质原子的统计交换参数 α 外，其它参数的选取与 DeLeo 等[14]讨论 $3d$ 杂质电子结构所用的几乎一样. 计算中取硅和虚拟硅原子球区的最高分波分别为 $l_{max} = 1$ 和 0，过渡金属原子球区的 $l_{max} = 2$，外球外区的 $l_{max} = 3$. 连续两次叠代中所产生的势的最大相对差 $\Delta V/V < 0.01$ 作为计算自洽收敛的标准而终止继续叠代.

由于没有可参考的硅中 $4d$ 过渡金属杂质的 EPR 实验资料，计算中组态的选择是根据硅中相应的 $3d$ 过渡金属杂质的 EPR 实验结果[17]而定的.

三、结果和讨论

模拟完整硅晶体的集团 $Si_{10}Si'_{16}$ 和带间隙位 $4d$ 过渡金属杂质的硅晶体集团 $XSi_{10}Si'_{16}$ (X 分别取 Pd、Rh、Ru、Tc 和 Mo) 的 SCF Xα-SW 计算所得的电子结构如图 1 所示.

由图 1 中所示的电子结构以及电荷分布、轨道成份分析 (这些也都由 SCF Xα-SW 计算中得到)等，我们得到如下一些主要结果：

1. 完整硅晶体

由图 1 最左边的集团 $Si_{10}Si'_{16}$ 的电子结构可以看到，最高占据态是 $2t_1$，最低非占据态是 $4a_1$，它们分别相应于硅晶体能带的价带顶和导带底. 由完整硅晶体集团模型 $Si_{10}Si'_{16}$ 计算所得的能隙 ($E_{4a_1} - E_{2t_1}$) 是 1.22 eV，占据的价态宽度 ($E_{2t_1} - E_{1a_1}$) 是 10.12 eV，它们分别与硅晶体的禁带宽度和价带宽度的实验测量值 1.16 eV 和 12.5 eV 相符甚好. DeLeo 等[14]计算所得能隙和价态宽度分别是 0.84 和 10.4 eV，与本文差别主要是由于他

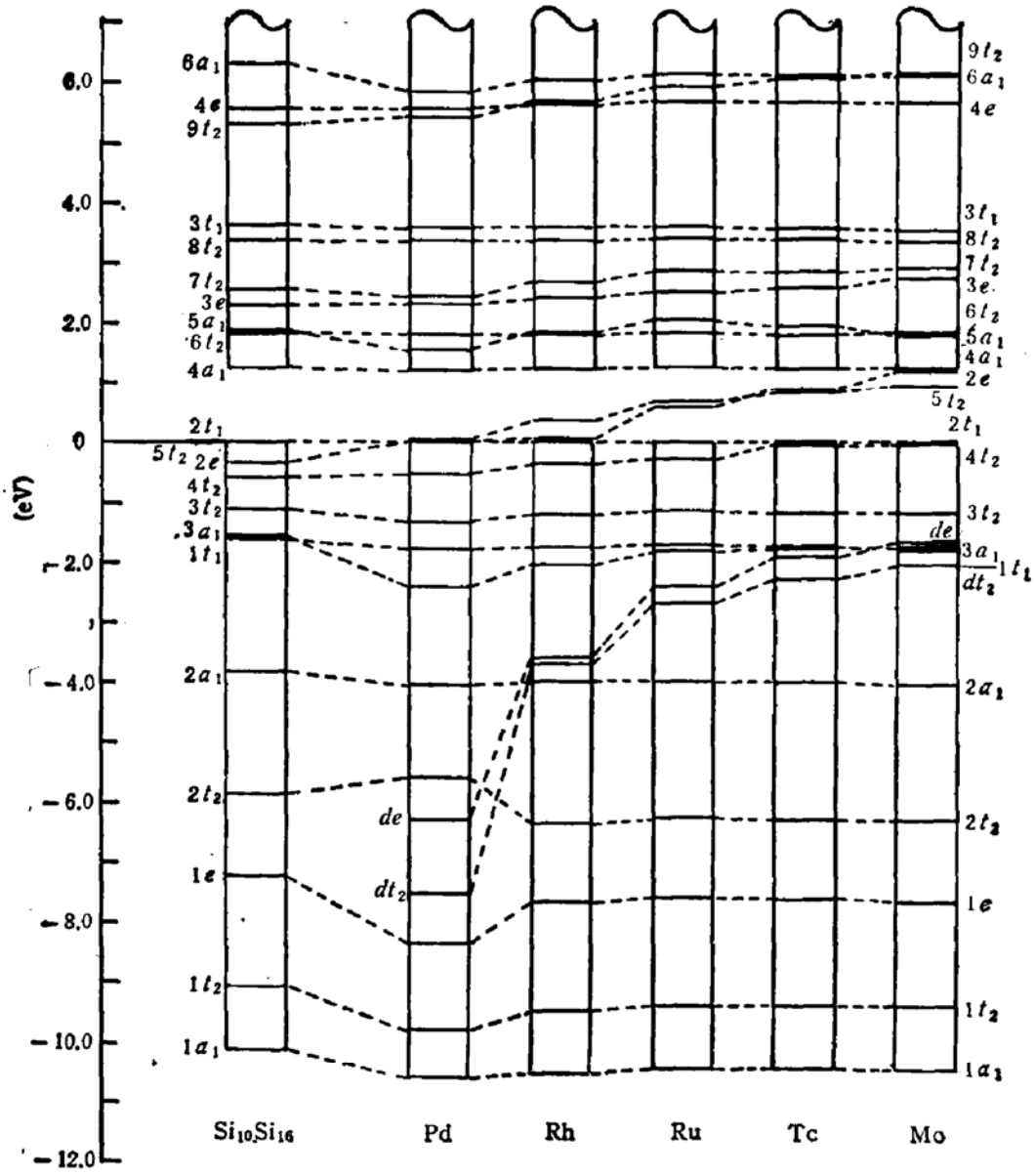

图 1　集团 $Si_{10}Si'_{16}$ 和 $XSi_{10}Si'_{16}$ 的 Xα-SW 计算所得的电子结构

们所用的模型在间隙位上加一个空球.

并不能由此认为能隙和价带宽度的计算结果和实验值的相符就意味着所采用的集团 $Si_{10}Si'_{16}$ 足以很好地描述半导体硅的所有性质. 没有充分理由说明为什么虚拟硅原子 Si′ 要放在晶体原子固有的位置上 (Si′ 位置的改变将改变所得的结果,这个问题在文献[14]中第二篇文章上有过较详细的讨论).也就是说,集团边界条件的确立带有一些不定因素,这一直是用集团模型研究固体时发生的一个麻烦的有待进一步探讨的问题. 但是, 我们这里计算所用的模型、参数及所得的结果,为进一步讨论硅中间隙式杂质行为提供了一个良好的基础.

2. 硅中间隙式 4d 过渡金属杂质

过渡金属杂质原子的 4d 电子态在晶体场中分裂,并和晶体互作用形成成键态和反键

态. 成键态 dt_2 和 de 在价带中，成为共振态. $4t_2$ 能级上升，并与 $5t_2$ 能级互作用，把 $5t_2$ 能级推入能隙之中. 除杂质原子为 Pd 外，$2e$ 能级也进入到能隙之中. 反键态 $5t_2$ 和 $2e$ 即成为能隙中的杂质能级.

从杂质态的能级位置看，随着杂质元素的原子序数下降而上升. 与硅中间隙式 $3d$ 过渡金属杂质的计算结果相比[14]，能隙中的杂质态 $5t_2$ 和 $2e$ 的位置要相应地更靠近价带顶(以致杂质为 Pd 时，$2e$ 几乎处于价带顶位置而略微靠在价带顶之下). 对于杂质为 Pd、Rh 和 Ru，$2e$ 能级比 $5t_2$ 低. 但是，杂质为 Tc 和 Mo 时，$2e$ 能级却高于 $5t_2$. 因此，$2e$ 能级位置随着杂质元素的原子序数下降而上升比 $5t_2$ 能级更快.

间隙式 Pd 杂质原子引起的杂质能级 $5t_2$ 位置在价带顶上面，仅 0.04eV. 而 $2e$ 的位置在价带顶下 0.13eV. 这和文献[4]所报道的两个新的施主能级位置有不小的差别. 从本计算结果，可以认为文献[4]所发现的两个新能级不像是纯粹 Pd 间隙式杂质引起的. 这个结论也与最近该研究组的进一步研究结果[18]相吻合.

能隙中的杂质能级 $5t_2$ 和 $2e$ 含有较少的 $4d$ 电子成份. 表 1 是共振态 dt_2 和 de 及杂质态 $5t_2$ 和 $2e$ 的归一化电荷分布数，它可以理解为相应的轨道上的一个电子在各个区域中被找到的几率. 除了杂质 Pd 外，电荷分布是随原子序数改变而作单调变化的. 关于 Pd 的情况，下面将还有讨论.

图 2 表示共振态 dt_2、de 和杂质态 $5t_2$、$2e$ 以及其它一些态在杂质球区域的电荷数. 由

表 1 一些轨道的归一化电荷分布

杂质	区域 / 轨道	外球外	球间	杂质球	最近邻 Si 球	次近邻 Si 球	第三层 Si′ 球	第四层 Si′ 球
Pd	dt_2	0.000	0.160	0.537	0.049	0.247	0.007	0.001
	de	0.000	0.147	0.456	0.021	0.359	0.017	0.000
	$5t_2$	0.005	0.249	0.015	0.145	0.125	0.226	0.236
	$2e$	0.004	0.259	0.034	0.144	0.228	0.336	0.000
Rh	dt_2	0.000	0.152	0.609	0.183	0.030	0.002	0.024
	de	0.000	0.139	0.700	0.003	0.134	0.023	0.000
	$5t_2$	0.005	0.236	0.076	0.157	0.104	0.067	0.353
	$2e$	0.005	0.226	0.115	0.124	0.166	0.365	0.000
Ru	dt_2	0.000	0.184	0.534	0.220	0.016	0.002	0.044
	de	0.000	0.189	0.560	0.023	0.175	0.053	0.000
	$5t_2$	0.005	0.229	0.156	0.112	0.102	0.013	0.383
	$2e$	0.005	0.191	0.225	0.088	0.097	0.395	0.000
Tc	dt_2	0.001	0.213	0.434	0.261	0.017	0.004	0.069
	de	0.001	0.227	0.425	0.046	0.219	0.083	0.000
	$5t_2$	0.006	0.218	0.206	0.059	0.091	0.002	0.417
	$2e$	0.006	0.175	0.295	0.056	0.054	0.415	0.000
Mo	dt_2	0.001	0.233	0.351	0.288	0.023	0.006	0.097
	de	0.001	0.253	0.324	0.065	0.251	0.107	0.000
	$5t_2$	0.007	0.211	0.229	0.029	0.074	0.001	0.449
	$2e$	0.007	0.174	0.302	0.026	0.037	0.455	0.000

文献[14]的计算结果和本文的结果(图 1、2 和表 1)相比较，除了杂质 Pd 以外，可以看到就化学趋势来说，硅中间隙式 4*d* 和 3*d* 过渡金属杂质性质是相像的。随着杂质元素的原子序数下降，*d* 电子在共振态 dt_2 和 *de* 中占有的比例越来越小，或者说，*d* 电子态与周围 Si 晶体的态的杂化越来越大，使 dt_2 和 *de* 态越来越离域。而杂质能级 $5t_2$ 和 2*e* 却具有越来越多的 *d* 电子性质。

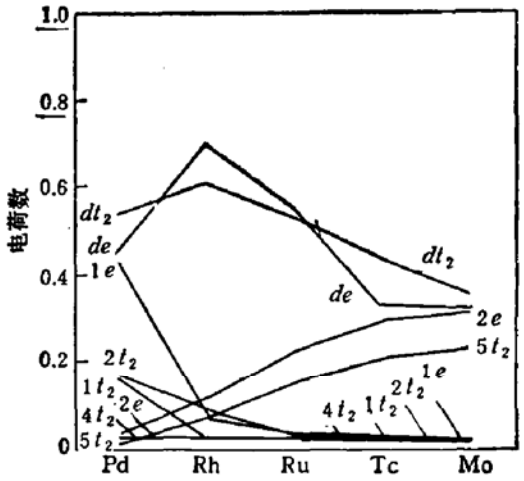

图 2　共振态、杂质态以及其它一些态在杂质球区域的电荷数变化

但是，与 3*d* 族 Ni 相应的 4*d* 族杂质 Pd 的行为则有点异常。除了上面已提到归一化电荷数分布，尤其是在杂质球区域的电荷数外，还表现在共振态 dt_2 和 *de* 的能级间隔上。与其它 3*d* 族杂质相比，杂质 Ni 的 dt_2 和 *de* 能级间隔最小，占有的 3*d* 电子成份最高，即是高度局域的[14]。但是相应的 4*d* 族杂质 Pd 的 dt_2 和 *de* 能级间隔却很大(～1.3eV)，不但不比 Rh、Ru、Tc 和 Mo 的 dt_2 和 *de* 能级间隔小，相反却要大得多（见图 1）。占有的 4*d* 电子成份相对较少，有相当部分转移到 $1t_2$、$2t_2$ 和 1*e* 态上去了(见图 2)。

表 2　3*d*、4*d* 过渡族元素后半部分(原子量较大的)原子基态的组态和 Xα 计算所得价轨道能量(单位：Ryd.)

3*d* 过渡族元素	Ni	Co	Fe	Mn	Cr
基态组态	$[Ar]3d^84s^2$	$[Ar]3d^74s^2$	$[Ar]3d^64s^2$	$[Ar]3d^54s^2$	$[Ar]3d^54s^1$
3*d* 能量	−0.6511	−0.5990	−0.5451	−0.4886	−0.1899
4*s* 能量	−0.3681	−0.3566	−0.3447	−0.3322	−0.2535
4*d* 过渡族元素		**Rh**	**Ru**	**Tc**	**Mo**
基态组态	$[Kr]4d^{10}5s^0$	$[Kr]4d^85s^1$	$[Kr]4d^75s^1$	$[Kr]4d^75s^2$	$[Kr]4d^55s^1$
4*d* 能量	−0.2624	−0.4213	−0.3639	−0.4843	−0.2521
5*s* 能量		−0.2564	−0.2535	−0.3137	−0.2456

硅中间隙位 Pd 杂质行为异常的原因，可能与杂质原子 Pd 的基态情况有关系，表 2 列出 3*d* 和 4*d* 过渡族元素原子量较大的后半部分原子的基态组态[19]和 Xα 计算所得的原子价轨道能级位置。3*d* 过渡金属 Ni、Co、Fe、Mn 原子基态组态都有 2 个 (4)*s* 电子和分别有 8、7、6 和 5 个 (3)*d* 电子，Cr 的原子基态组态比 Mn 少一个 (4)*s* 电子。可以说，原子基态组态随原子序数改变是比较“平缓的”。反映在原子基态价轨道能级上，(3)*d* 和 (4)*s* 能级都随原子序数下降而单调上升。4*d* 过渡金属中，虽然 Tc 和 Mo 原子基态与 Mn 和 Cr 相应，都有 5 个 (4)*d* 电子，相差只是 Mo 原子基态组态比 Tc 少一个 (5)*s* 电子，但 Pd、Rh、Ru 原子基态组态变化与 Ni、Co、Fe 情况相比不再“平缓”。它们的 (4)*d* 电子数从 Tc 和 Mo 的 5 个分别变成 10、8、7 个。尤其是 Pd 原子基态，10 个价电子组成了 (4)*d* 满壳层，而没有 (5)*s* 电子。相应地，4*d* 过渡金属原子价轨道 (4)*d* 和 (5)*s* 能级也不再随原子序数下降而单调上升，而有比较“复杂的”变化。Pd 原子的 4*d* 电

子有较高的能级位置。与硅晶体互作用形成的成键态 dt_2 和 de 分别与 $1t_2$、$2t_2$ 和 $1e$ 态波函数有较大的交叠，从而导致上述的硅中间隙位 Pd 杂质性质的异常。

本研究工作进行中，曾同半导体所基础理论组和深能级物理组的同志作了多次有益的讨论，作者表示深切的谢意。

参 考 文 献

[1] E. R. Weber, *Appl. Phys.*, **A30**, 1(1983).
[2] S. T. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 797 (1978).
[3] G. D. Watkins, *Physica*, **117B & 118B**, 9(1983).
[4] 阮圣央、周浩、张砚华、吉秀江、郑秉茹、李树英、杨锡权、谭飞，半导体学报，5,2 66(1984).
[5] K. H. Johnson and F. C. Smith, Jr., *Phys. Rev.*, **B5**, 831(1972).
[6] K. H. Johnson, in Advances in Quantum Chemistry, ed. by P. O. Löwdin (Academic, New York, 1973) Vol. 7, P. 143.
[7] K. H. Johnson, J. G. Norman and J. W. D. Connolly, in Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids, ed. by F. Herman, A. D. McLean and R. K. Nesbet (Plenum, New York, 1973) p. 161.
[8] J. C. Slater, The Self-Consistent Field for Molecules and Solids (McGraw-Hill, New York, 1974).
[9] G. D. Watkins and B. P. Messmer, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 1244 (1974).
[10] B. G. Cartling, B. Roos and U. Wahlgren, *Chem. Phys. Lett.*, **21**, 380(1975);
B. G. Cartling, *J. Phys.*, **C8**, 3171; 3183 (1975).
[11] L. A. Hemstreet, *Phys. Rev.*, **B15**, 834 (1977); **B22**, 4590 (1980);
L. A. Hemstreet and J. O. Dimmock, *Phys. Rev.*, **B20**, 1527(1979).
L. A. Hemstreet, *Physica*, **116B**, 116(1983).
[12] A. Fazzio, J. R. Leite, A. C. Pavao and M. L. DeSiqueira, *J. Phys.*, **C11**, L175(1978).
A. Fazzio, J. R. Leite, and M. L. DeSiqueira, *J. Phys.*, **C12**, 513; 3469 (1979).
A. Fazzio and J. R. Leite, *Phys. Rev.*, **B21**, 4710(1980).
M. J. Caldes, J. R. Leite and A. Fazzio, *Phys. Rev.*, **B25**, 2603 (1982).
[13] M. A. Bunin, Yu. A. Matveev, N. A. Petrov and Yu. V. Sukhetskii, *Sov. Phys. Semicond.*, **17**, 1291 (1983).
[14] G. G. DeLeo, G. D. Watkins, and W. B. Fowler, *Phys. Rev.*, **B23**, 1851 (1981); **B25**, 4962; 4972 (1982); **B29**, 1819; 3193 (1984).
G. D. Watkins, G. G. DeLeo, and W. B. Fowler, *Physica*, **116B**, 28(1983),
S. L. Montgomery and G. G. DeLeo, *Phys. Rev.*, **B30**, 771(1984).
G. G. DeLeo and W. B. Fowler, in 13th International Conference of Defects in Semiconductors, ed. by L. C. Kimerling and J. M. Parsey, Jr., (1984) p. 1043.
[15] 唐九耀、唐景昌、黄绮、冯克安、吴汲安，全国第五届半导体物理学术会议论文摘要汇编，(厦门，1985 年) p. 98; 半导体学报，**8**，67(1987)。
[16] K. Schwarz, *Phys. Rev.*, **B5**, 2466(1972); *Theor. Chim. Acta* (Berling), **34**, 225(1974).
[17] G. W. Ludwig and H. H. Woodbury, in Solid State Physics, ed. by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York, 1962), Vol. 13, P. 263.
[18] 周浩、阮圣央、郝虹、吉秀江、李树英，全国第五届半导体物理学术会议论文摘要汇编(厦门，1985 年)p. 23。
[19] Periodic Table of the Elements, Table of Periodic Properties of the Elements, Sargent-Welch Scientific Company, U. S. A. (1968), Fifth Edition.

Investigation of Electronic Structures for Interstitial 4*d* Transition-Metal Impurities in Silicon

Wu Ji'an

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Tang Jiuyao

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou)

Abstract

Electronic structure calculations of interstitial 4*d* transition-metal impurities in silicon have been performed within the framework of Scattered-Wave Xα method. The cluster $Si_{10}Si'_{16}$, which is centered on the tetrahedral interstitial position, is used to simulate the bulk of silicon, where sixteen Si' represent the atoms at the cluster surface. In order to eliminate the dangling bond effects, the Si' atom is assumed to be the hydrogen atom with the statistical exchange parameter α_{Si}. Placing a neutral 4*d* impurity atom (Pd, Rh, Ru, Tc or Mo) at the center of the cluster $Si_{10}Si'_{16}$, the new cluster $XSi_{10}Si'_{16}$ (X stands for one of the mentioned impurity atoms) simulating the crystal locally perturbed by interstitial impurity atom is constructed. The results of calculation indicate that the impurities studied introduce energy deep levels in the crystal fundamental band gap. Comparing the results of the calculation with those of 3*d* impurities in silicon we conclude that (1) the properties of interstitial 4*d* and 3*d* transition-metal impurities in silicon have basically similar chemical trends; and (2) in the case of 4*d* impurity atom Pd, the energy difference between two resonances dt_2 and *de* inside the valence band is anomalously quite large.

KEYWORDS Silicon, Deep level, Impurity, Transition metal, Electronic structure, Xα-SW, Cluster