

# 硅中 Pd-B 络合物性质的理论研究\*

吴汲安 周洁

(中国科学院半导体研究所,北京)

张大仁

(中国科学院生态环境科学研究中心,北京)

1988年3月11日收到

本文报道硅中间隙位 Pd 和替位 B 络合物的 Xα-SW 自治计算电子结构的结果。通过与硅中替位 B 的电子结构以及硅中间隙 Pd 的电子结构比较, 我们发现间隙位 Pd 原子和替位 B 原子不形成杂质对能级, 通常用来描写间隙位 3d 过渡金属和 IIIA 族浅受主杂质对的理论模型——离子模型, 不适于处理硅中 Pd-B 络合物体系。

**主题词:** 硅深能级、络合物、电子结构、SW-Xα

## 一、引言

半导体中 d 电子杂质以其结构上、光学上、电学上和磁学上比简单的 sp 电子杂质或空位显示出更丰富的有待研究的内容及在工艺技术上的重要性, 引起了人们广泛的兴趣。3d 过渡金属杂质在半导体中, 尤其是在硅中的物理行为, 已有大量的实验和理论研究<sup>[1]</sup>。在 4d 过渡金属元素中, Pd 是研究得最多的一种杂质。通过 DLTS 和 DDLTS 测量, 我们在 Si:Pd 体系中获得六个主要能级:  $E_{T_A}: E(0.37)$ 、 $E_{T_B}: E(0.62)$ 、 $E_{rc}: E(0.18)$ 、 $E_{rd}: E(0.22)$ 、 $H_{T_A}: H(0.16)$  和  $H_{T_B}: H(0.33)$ <sup>[2]</sup>。其中  $E_{T_A}$  和  $E_{T_B}$  是与硅中间隙位 Pd 有关的两个能级, 并且与杂质 B 的存在有关, 它们属于同一中心的不同荷电态。 $E_{rc}$  与硅中间隙位 Pd 及硅空位的络合物有关。这三个能级都是别人没有报道过的。 $E_{rd}$  是硅中替位 Pd 形起的杂质能级, 另外两个杂质能级  $H_{T_A}$  和  $H_{T_B}$  分别是 P 型硅中与替位 Pd 有关的施主和受主能级。

硅中 3d 过渡金属原子易与其它浅能级杂质或深能级杂质原子形成络合物<sup>[3]</sup>。实验上, 研究较多的是与 IIIA 族受主杂质 B、Al、Ga、In、Tl 形成的杂质对络合物的性质。理论上, 一般采用离子模型来处理和分析。按此模型, 杂质对的稳定组态处理成介质中一个间隙位过渡金属杂质正离子静电束缚一个最近邻或次近邻位上替位 IIIA 族受主杂质负离子的经典体系。最近 Assali 等<sup>[4]</sup>根据硅中 Fe-B 电子态自治计算所得结果, 对离子模型提出了疑问。

\* 国家自然科学基金委员会科学基金资助课题。

我们对硅中  $4d$  过渡金属杂质的电子结构做了系统的理论研究, 得到了它们在硅中杂质行为的一般规律和化学趋势<sup>[5]</sup>。上面已提到的对 Si:Pd 的实验研究表明, 硅中 Pd 也易与 IIIA 族受主杂质 B 或硅空位形成络合物。近来, 我们在掺 Ru 的硅样品中找到一个位于价带顶以上  $0.34\text{eV}$  的与单纯替位 Ru 相应的杂质能级<sup>[6]</sup>, 但掺 Rh 硅样品的电子辐照实验结果却表明<sup>[7]</sup>, 硅禁带中不存在单纯的替位 Rh 杂质能级, 它与间隙氧以及其它点缺陷一起形成复杂结构的络合物。一般说来, 硅中  $4d$  过渡金属杂质原子也常常与其它点缺陷, 尤其与 IIIA 族受主杂质一起形成络合物。

为了更完整地了解  $4d$  过渡金属杂质在硅中的物理行为, 对它们与硅中其它点缺陷一起形成的络合物性质有所认识, 我们首先对硅中间隙位  $4d$  族 Pd 原子与替位 IIIA 族 B 原子构成的络合物的电子结构做了自治计算, 由此来进一步讨论硅中 Pd-B 是否形成杂质对能级, 检验离子模型对此体系的适用性。据我们知道, 这是含  $4d$  族杂质络合物自治计算结果的首次报道。

## 二、理论模型

在硅中  $3d$  过渡金属原子与 IIIA 族受主原子构成杂质对性质的实验研究中, EPR<sup>[3,8]</sup>、加压光荧光和 Zeeman 效应<sup>[9]</sup>测量的数据表明杂质对一般有 [111] 轴对称性, 因而杂质对可能是间隙位  $3d$  族原子与最近邻格位上替位 IIIA 族原子所构成的。Fe-In 对例外地有 [100] 轴对称性, 可能是间隙位 Fe 原子与次近邻格位上替位 In 原子所构成的, 关于 Pd-B 络合物, 我们以前的实验结果并没有涉及有关它们的对称性研究, 至今也还未见到其它研究组有关 Pd-B 的研究报告。本文理论计算采用的模型是间隙位 Pd 原子与最近邻格位上替位 B 原子构成络合物, 即体系有 [111] 轴对称性。

自治计算所用方法是集团模型 Xα-SW 法<sup>[10]</sup>。用 26 个 Si 原子集团  $\text{Si}_{26}$  模拟完整硅晶体, 它由 4 个壳层构成。由里而外, 每层分别含有 4、6、12 和 4 个 Si 原子。体系有  $T_d$  点群对称性。为了描写硅中 Pd-B 络合物, 在集团  $\text{Si}_{26}$  的四面体间隙位上放置一个 Pd 原子, 同时把最里面一层 4 个 Si 原子中之一替换成 B 原子, 所得集团  $\text{PdB}\text{Si}_{25}$  用来模拟含 Pd-B 的硅晶体。这个体系有  $C_{3v}$  点群对称性。四层原子的每一层又分成不同的类: 1a(1B)、1b(3Si)、2a(3Si)、2b(3Si)、3a(6Si)、3b(3Si)、3c(3Si)、4a(1Si) 和 4b(3Si)。边界终断采用 Watson 球<sup>[11]</sup>。图 1 是集团模型  $\text{PdB}\text{Si}_{25}$  的示意图。集团模型的选取基本上和文献<sup>[4]</sup>中相同, 但是需要指出, 在我们的模型中, 层次是按离四面体间隙中心由近

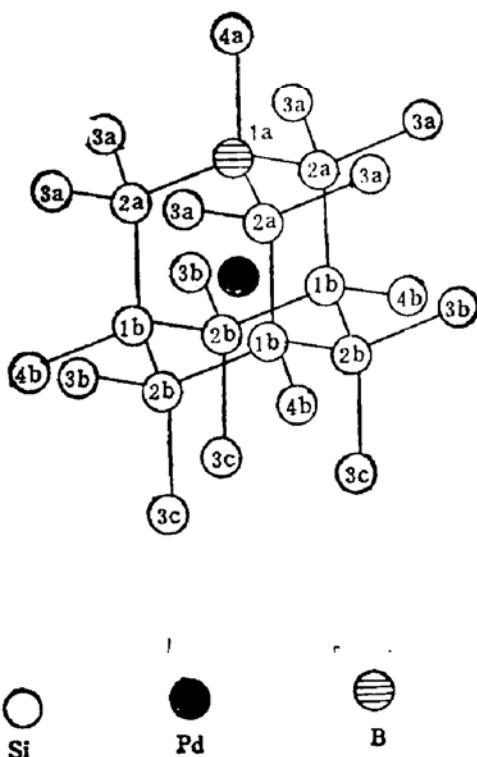


图 1 模拟硅中 Pd-B 络合物的集团  $\text{PdB}\text{Si}_{25}$  的示意图(每个原子球的序号中, 第一个数字表示该原子所处层次, 第三个字母表示该原子所属的类别)

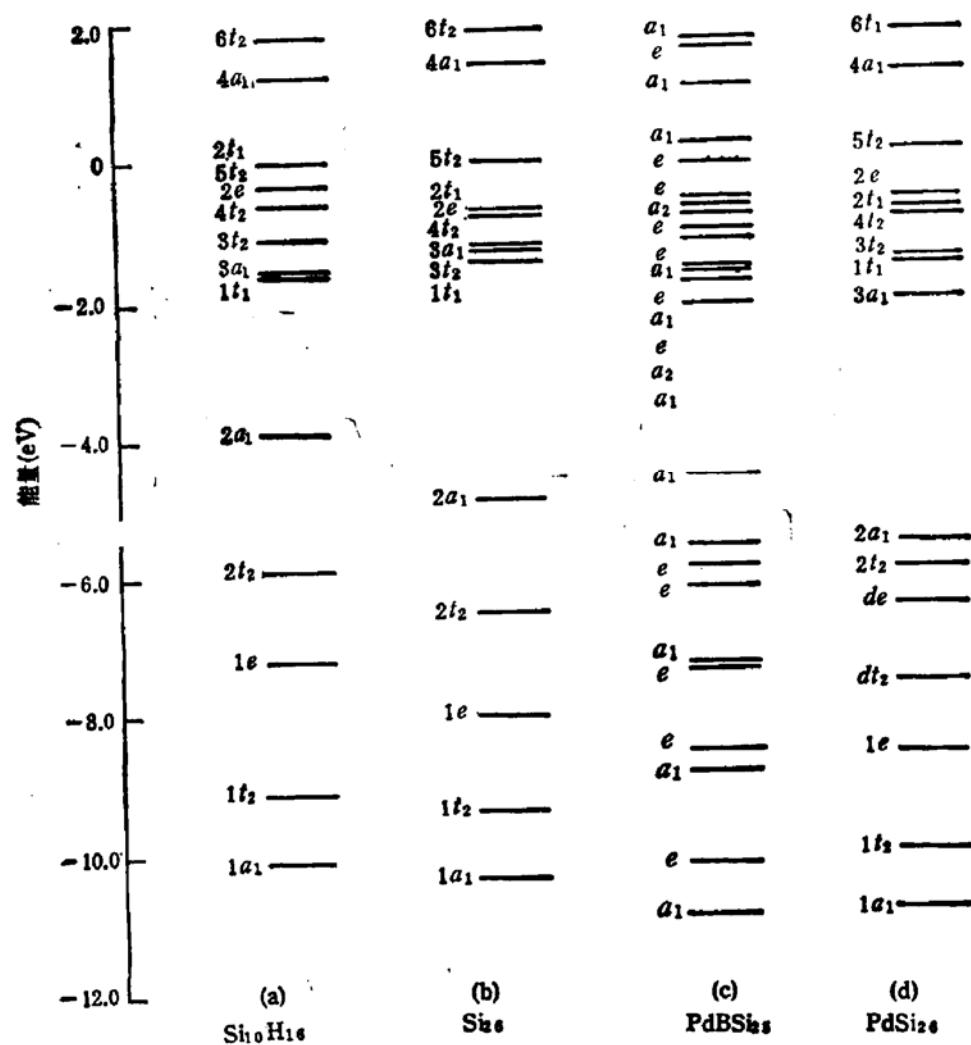
及远指定,这样方便于对体系电荷分析结果的直观了解。第三、四层分别含有 12 个和 4 个 Si 原子。文献[4]的作者原意也是由近及远来标记层次,但他们把第三、四层弄颠倒了(这两层原子离四面体间隙中心的距离相差甚小),即他们把 4 个 Si 原子组成的最外层记成第三层,而 12 个 Si 原子组成的稍里面的一层记成了第四层。虽然这并不严重影响从计算结果对物理问题实质分析,但我们还是对此作了以上必要的说明。

为使计算简单起见, muffin-tin 原子球大小都取成一样。两个最近邻硅原子球心间距取为与硅晶体最近邻原子间距的实验值一致。因此,原子球半径  $r_{atomic} = 2.2214a_0$ , 这里用原子单位,  $a_0$  是 Bohr 半径。外球半径  $r_{outer} = 11.1068a_0$ 。各球间及与外球都是相切的。Watson 球与外球相合,即有相同的球半径。统计交换参数  $\alpha$  按 Schwarz 给定值<sup>[12]</sup> 取值。Si 和 B 原子球区的最高分波  $l_{max}=1$ , Pd 原子球区  $l_{max}=2$ , 外球外区取  $l_{max}=3$ 。计算自洽收敛的标准定为连续两次迭代所得网格点上势最大的相对差  $(\Delta V/V)_{max}$  小于 0.001。

### 三、计算结果和讨论

$X\alpha$ -SW 自洽计算模拟完整硅晶体的集团  $Si_{26}$  所得的单电子能谱由图 2(b) 表示。由它可以确定晶体的带边位置。在研究硅中 4d 过渡金属杂质电子结构时,我们采用的是用 H 原子饱和边界悬挂键的集团模型<sup>[3]</sup>, 即用  $Si_{16}H_{16}$  和  $XSi_{16}H_{16}$  分别模拟完整硅晶体和带四面体间隙位 4d 杂质 X(Pd, Rh, Ru, Tc 和 Mo) 的硅晶体。与本计算中用 Watson 球终断边界的集团  $Si_{26}$  相应, 文献 [5] 中计算所得的集团  $Si_{16}H_{16}$  的单电子能谱画于图 2(a)。比较图 2(a) 和 (b), 可以发现这两种不同的终断办法, 所得代表完整硅晶体的电子结构是类似的, 所得能隙分别是 1.22eV 和 1.39eV, 价态宽度分别是 10.12eV 和 10.31eV, 与硅晶体禁带宽度和价带宽度的实验测量结果 1.16eV 和 12.5eV 相当接近。这从一个侧面说明采用  $X\alpha$ -SW 方法, 26 个原子规模的集团  $Si_{26}$  或  $Si_{16}H_{16}$  及由此派生出的相应集团, 如本计算中所用的  $PdSi_{26}$  和  $PdBsi_{26}$ , 基本上已经能够满足研究深能级问题的要求。一个比较重要的区别是, 不同于  $Si_{16}H_{16}$  计算得到电子最高占据态属于  $t_1$  不可约表示(图 2(a) 中的  $2t_1$ ), 利用 Watson 球终断边界的集团  $Si_{26}$  计算得到电子最高占据态属于  $t_1$  不可约表示(图 2(b) 中的  $5t_1$ ), 这与硅晶体价带顶具有  $\Gamma_3'$  表示相符合, 计算 Pd-B 络合物电子结构若仍用 10 个 H 原子饱和边界悬键, 替位受主杂质原子 B 的最近邻四个 Si 原子中之一个就成了 H 原子。本计算采用 Watson 球终断边界的集团  $PdBsi_{26}$ , 和  $PdBsi_{16}H_{16}$  一样价态 65 个电子进行自洽计算, 但 B 原子的最近邻都是 Si 原子, 能够得到更加如实地描写问题物理本质的结果, 而同时又不太增加计算机时。

图 2(c) 是模拟硅中 Pd-B 络合物的集团  $PdBsi_{26}$  的单电子能谱。为了作比较, 我们还相应地计算了集团  $PdSi_{26}$  的电子能谱(图 2(d)), 此集团描写硅中四面体间隙位 Pd 杂质体系。与前文<sup>[3]</sup>的结果非常相近, 杂质 Pd 原子 4d 电子态与硅晶体价轨道互作用, 在价带中形成共振态  $de$ 、 $dt_1$ 。电荷分布分析表明,  $de$  态有 71%、 $dt_1$  态有 41% 电荷分布在杂质 Pd 球内, 因而是强的局域态。此外,  $1e$  和  $1t_1$ 、 $2t_1$  态也有较多的电荷分布在杂质球内。当一个 Si 原子被 B 原子替代与 Pd 形成络合物, 体系晶格场的对称性由  $Td$  下降

图2 X $\alpha$ -SW 自洽计算的单电子能谱

(a) 用 H 饱和悬挂键模拟完整硅晶体的集团  $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$  的能谱; (b) 用 Watson 球终断边界的模拟完整硅晶体的集团  $\text{Si}_{2s}$  的能谱; (c) 模拟硅中 Pd-B 络合物的集团  $\text{PdBSi}_{2s}$  的能谱; (d) 模拟硅中孤立的四面体间隙 Pd 位的集团  $\text{PdSi}_{2s}$  的能谱

为  $C_{3v}$ .  $t_2$  不可约表示的能级分裂为  $a_1$  和  $e$  不可约表示的两个能级。可以找到一些  $a_1$  和  $e$  态, 它们分别与  $\text{PdSi}_{2s}$  体系上述五个态 ( $de$ 、 $dt_2$ 、 $1e$ 、 $1t_2$  和  $2t_2$ ) 所对应。这些态在杂质 Pd 球内的分数电荷数没有显著改变 ( $T_d$  对称性下  $t_2$  态现分裂成  $a_1$  和  $e$  态, 考虑到它们分别有 2 个和 4 个电子占据, 分数电荷和占据电子数乘积之和与原  $t_2$  态相比, 没有显著改变)。这说明替位 B 原子没有太大改变  $\text{Si:Pd}$  价带下半部的电子结构。仔细分析电荷分布发现, 只是  $\text{Si:Pd}$  体系的  $1a_1$  能级位置略微下降, 而  $2a_1$  有较大上升, 这两个态尤其是  $2a_1$  有较多电荷分布于杂质 B 球内。B 的  $2s$  轨道与周围 Si 原子  $3s$  轨道有一定的混杂。

Pd-B 络合物在价带顶附近导致一个 4 个电子占满的  $e$  不可约表示能级, 在能隙下半部价带顶之上  $E_V + 0.19\text{ eV}$  处导致一个  $a_1$  不可约表示能级, 它为一个电子所占据, 留有一个电子空位 ( $e^*a_1^*$ )。电荷分布分析表明, 这两个态在杂质 B 球区分别有  $0.09e$  和  $0.28e$  分数电荷, 而在杂质 Pd 球区仅有  $0.04\text{--}0.05e$  分数电荷。表 1 是能隙中这个  $a_1$  态

表 1 硅中 Pd-B、Pd 和 B 产生的杂质态归一化电荷分布

Pd-B	轨道	外球外	Pd	B(1a)	Si(1b)	Si(2a)	Si(2b)	Si(3a)	Si(3b)	Si(3c)	Si(4a)	Si(4b)	球间
			0.001	0.048	0.279	0.120	0.117			0.021	0.157	0.060	0.193
		$a_1$	0.001	0.045	0.091	0.225	0.075	0.081	0.060	0.006		0.207	0.205
Pd	轨道	外球外	Pd	Si(1)	Si(2)	Si(3)	Si(4)	球间					
			0.001	0.046	0.324	0.150	0.036	0.228	0.214				
B <sup>1+2</sup>	轨道	外球外	B	Si(1)	Si(2)	球间							
			0.04	0.14	0.22	0.38	0.22						

及价带顶附近此  $\epsilon$  态的归一化电荷分布。

模拟硅中孤立的间隙位 Pd 的集团  $PdSi_{16}$  的计算得到价带顶之上  $E_V + 0.14eV$  处有一个 6 个电子占满的  $t_2$  不可约表示杂质态, Luttinger-Kohn 有效质量理论处理浅受

$E_c$

主杂质态的结果, 一般没有处理浅施主杂质态的结果理想, Bunin 等<sup>[13]</sup> 曾对模拟硅中替位 B 的 Watson 球终断边界的集团  $BSi_{16}$  进行自洽 X $\alpha$ -SW 计算, 得到在价带顶上面  $E_V + 0.04eV$  处有一个为 5 个电子占据的  $t_2$  不可约表示受主杂质态, 此杂质态并不像想像的那样扩展, 而有相当程度的局域性质, 有  $0.14e$  分数电荷在杂质 B 球内。这两种孤立杂质体系在能隙中产生的杂质态的电荷分布也在表 1 中列出。

根据图 2 的电子结构和上述电荷分布的分析, 硅中间隙位 Pd 和替位 B 络合物产生在能隙中的态画于图 3。硅中孤立的间隙位 Pd 和孤立的替位 B 都在能隙中价带顶附近产生一个  $t_2$  不可约表示杂质态。当 Pd 和 B 同时存在, 体系的对称性下降,  $t_2$  态分裂成  $a_1$  和  $\epsilon$  态。其中一对  $a_1$  和  $\epsilon$  态降入价带之中, 另一个  $\epsilon$  态在价带顶附近, 而一个  $a_1$  态却上升到  $E_V + 0.19eV$ 。由表 1 所列电荷分布, 此  $a_1$  态局域在杂质 B 球区的电荷达  $0.28e$ , 即此  $a_1$  态更局域于 B 球内。与此同时, 价带顶附近的  $\epsilon$  态局域在杂质 B 球区的电荷相应有所减少。从电荷分布分析得到一个重要的结论是硅中 Pd-B 没有形成强的对能级。

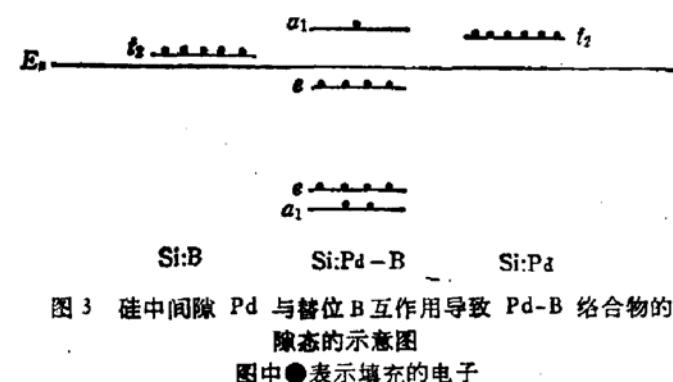


图 3 硅中间隙 Pd 与替位 B 互作用导致 Pd-B 络合物的杂质态的示意图  
图中●表示填充的电子

计算得到的硅中 Pd-B 体系电子组态是  $\epsilon^1 a_1^1$ , 因而理想的体系不发生 Jahn-Teller 嵌变。 $a_1$  态能级位置与 DLTS 测得 Si:Pd 中的  $E_{T_A}$ 、 $E_{T_B}$  的位置有颇大差异。我们认为,  $E_{T_A}$ 、 $E_{T_B}$  能级除了与硅中间隙 Pd 和替位 B 有关外, 可能还与其它点缺陷的存在有关。另外的可能是替位 B 原子偏离格位, 这也可以看成是 Pd、B 和空位一起构成的络合

物。也可能 Pd-B 体系引起晶格弛豫对确定能级位置有重要的影响。本计算模型没有涉及这些方面。通过体系平衡几何构形的确定（计算体系总能量极小对应的原子几何位置），将有助于进一步弄清  $E_{TA}$  和  $E_{TB}$  的微观机制。

现在，我们分析杂质原子球内的总电荷数。模拟硅中孤立的替位 B 原子的  $BSi_{16}$  集团模型计算得到 B 杂质球内电荷是  $5.61e^{[13]}$ 。模拟硅中间隙位 Pd 原子的  $PdSi_{16}$  集团模型计算得到 Pd 杂质球内电荷是  $45.66e$ 。描写 Pd-B 络合物的集团  $PdBsi_{16}$  的计算表明，在 B 和 Pd 杂质球内的电荷分别是  $5.39e$  和  $45.57e$ ，不像离子模型所假定的那样有一个电子从间隙位过渡金属杂质原子转移到替位 IIIA 族受主杂质原子上。Pd、B 成络合物时，没有明显的电荷转移发生于两原子间。

对体系自旋的分析一般要有自旋极化的计算结果，虽然我们计算是自旋非极化下进行的，但是对于本文研究的硅中 Pd-B 体系，仍可以讨论体系的自旋。自旋非极化计算得到最高两个电子占据态是  $e$  和  $a_1$ ，分别有 4 个和 1 个电子占据。两个态的间隔是 0.29 eV。因此，自旋极化计算结果最可能发生的两种组态是  $e^1e^1|a_1^1$  和  $e^1|a_1^1e^1$ ，自旋都是  $S = 1/2$ （图 4）。这两种组态都表明体系不发生 Jahn-Teller 畸变。

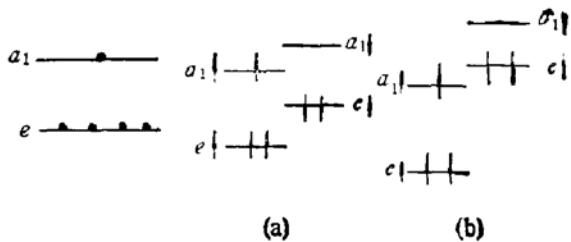


图 4 硅中 Pd-B 络合物能隙中和价带顶附近电子态的组态。组态 (a) 和 (b) 对应体系的自旋都是  $1/2$

## 四、结 论

通过对硅中 Pd-B 体系比较严格的自洽计算，我们认为通常描写硅中间隙位  $3d$  过渡金属原子和替位 IIIA 族受主原子形成杂质对所用的离子模型完全不适用于硅中 Pd-B 络合物。间隙位 Pd 原子和替位 B 原子之间并没有明显的电荷转移，这可能与 Pd 原子的 10 个价电子组成比较稳定的  $d^{10}$  闭壳层的电子组态相应。Pd-B 络合物在硅能隙中没有形成对能级。由体系自旋分析，我们预言硅中中性 Pd-B 的有效自旋  $S = 1/2$ ，这有待进一步实验来证实。

作者感谢和葛惟锟、唐九耀同志在工作中的有益讨论。

## 参 考 文 献

- [1] E. R. Weber, *Appl. Phys.*, **A30**, 1(1983).
- S. T. Pantelides, *Rev. Mod. Phys.*, **50**, 797(1978).
- G. D. Watkins, *Physica*, **117B** & **118B**, 9(1983).
- [2] Zhou Jie, Ruan Shenyang, Hao Hong, Ge Weikun, Ji Xujian and Li Shuying, Prod. 14th Inter. Conf. on Defects in Semicon., ed. by H. J. von Bardeleben (Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, 1987), p. 723.
- [3] G. W. Ludwig and H. H. Woodbury, *Solid State Phys.*, **13**, 223(1962).
- [4] L. V. C. Assali and J. R. Leite, *Phys. Rev.*, **B36**, 1296(1987).
- [5] 吴汲安, 唐九耀, 半导体学报, **9**, 27(1988).
- [6] 周洁, 吉秀江, 李树英, 吴汲安, 半导体学报, 将发表.
- [7] 周洁, 吉秀江, 李树英, 吴汲安, 半导体学报, 将发表.

- [8] W. Gehlhoff and K. H. Segga, *Phys. Status Solidi (b)*, **115**, 443(1983).  
 J. J. van Kooten, G. A. Weller and C. A. J. Ammerlaan, *Phys. Rev.*, **B30**, 4564(1984).  
 H. Conzelmann, K. Graff and E. R. Weber, *Appl. Phys.*, **A30**, 169(1983).
- [9] R. Sauer and J. Weber, *Physica*, **116B**, 195(1983).
- [10] 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.
- [11] R. E. Watson, *Phys. Rev.*, **111**, 1108(1958).  
 A. Fazzio, J. R. Leite, A. C. Pavao and M. L. DeSiqueira, *J. Phys.*, **C11**, L175(1978).
- [12] K. Schwarz, *Phys. Rev.*, **B5**, 2466(1972); *Theor. Chim. Acta (Berlin)* **34**, 225(1974).
- [13] M. A. Bunin, Yu. A. Matveev, N. A. Petrov and Yu. V. Sukhetskii, *Sov. Phys. Semicond.*, **17**, 1291(1983).

## Theoretical Study of the Pd-B Complex in Silicon

Wu Ji'an Zhou Jie

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Zhang Daren

(Research Center for Eco-Environment Sciences, Academia Sinica, Beijing)

### Abstract

In this paper we presents the results for the electronic structure of the interstitial Pd-substitutional B complex in silicon. The self-consistent-field calculations were performed within the framework of scattered-wave  $X\alpha$  cluster method. Compared with the electronic structures of the isolated interstitial Pd and the isolated substitutional B in silicon, we concluded that for the complex Pd-B in silicon no pair level was formed. The ionic model, which is currently accepted to describe interstitial 3d transition metal-III A group shallow acceptor impurity pair, is not suitable to deal with the system of Pd-B complex in silicon.

**KEY WORDS:** Impurity state in silicon, Electronic structure, Complex in silicon, SW- $X\alpha$  method