

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE DEFECTO PROFUNDO Y VACANCIA NEUTRA EN SILICIO MEDIANTE UN MÉTODO DE PRIMEROS PRINCIPIOS

R. A. Casali*, M. A. Caravaca†

Departamento de Física, Facultad de Cs. Exactas Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, 9 de Julio 1449 (3400) Corrientes.

Mediante la teoría de la funcional densidad, pseudopotenciales escalares relativistas conservadores de la norma, se han estudiado en un esquema autoconsistente, la estructura electrónica del defecto Cd en Silicio en sitio sustitucional así como la vacancia neutra en silicio Si:V^o. Mediante el método de supercelda se simuló el defecto aislado. Se estudió la estructura de bandas de la supercelda en direcciones de alta simetría. Se analiza el comportamiento del gas de electrones de valencia de ambos sistemas respecto al silicio puro. Se halló: a) alta concentración espacial de la perturbación en la densidad de carga tanto en Si:Cd como en Si:V^o, b) un nivel triplemente degenerado en Γ y R para ambos sistemas que se separa dando lugar a una banda de poca dispersión en la dirección $\Gamma \rightarrow R$.

State of the art first principles pseudopotential in the local density approximation of the electronic structure of Cd in silicon in the substitutional site and neutral vacancy are presented. We have calculated, within the supercell approximation the band structure in high symmetry direction of both systems and they are compared with the pure silicon one. We also present valence charge densities in the plane (110) for the systems and their differences with respect to pure Si. Charge density contours in Si:Cd exhibit high concentration of perturbation and transfer of electrons of Cd to first neighbors. A low dispersion band in the $\Gamma \rightarrow R$ direction was found, giving a resonance in the gap.

I. INTRODUCCIÓN

Experimentos de Correlaciones Angulares Perturbadas Dependientes del Tiempo (TDPAC)¹⁻⁴, han mostrado interés en el comportamiento de impurezas Cd en Si. El ¹¹¹In radiactivo implantado decae por CE a la impureza profunda ¹¹¹Cd que es la sonda prueba de TDPAC.

Los principales resultados de TDPAC para el sistema Si:Cd⁵ son:

a) a bajas temperaturas (24 °K) hay un valor de gradiente de campo eléctrico (EFG) distinto de cero en el sitio del Cd.

b) a altas temperaturas TDPAC da evidencia de un EFG que tiende a cero, consistente con la simetría cúbica de la red de silicio.

De estos resultados surgen como posibles sitios para la impureza el sustitucional y el intersticial Td, pero medidas de *channeling* y *blocking effects* de electrones y positrones emitidos por dopantes In radiactivo implantados en silicio⁶, dan evidencia

directa que el In ocupa el sitio sustitucional. La energía recoil del ¹¹¹Cd, producto del decaimiento, es de 3 eV. La energía umbral para desplazamientos atómicos en semiconductores elementales aproximadamente 20 eV⁷. Se espera en primera aproximación y en ausencia de otros efectos que la simetría del entorno cristalino pertenecientes al In sea aplicable al Cd.

Esta sonda es actualmente aplicada al estudio de la pasivación de aceptores por H⁸⁻⁹ y pareamiento de aceptores con intersticiales donores en Si y Ge¹⁰.

Poco se sabe a nuestro conocimiento¹¹ acerca de las propiedades electrónicas del cadmio como impureza en silicio en el aspecto teórico.

Intentos previos mediante el método del Hückel Extendido con orbitales colgante suprimidos desarrollado por S. J. Sferco y M. C. Passeggi¹², fueron aplicados a la estructura electrónica y cálculo de gradiente de campo eléctrico (EFG) del Cd en sitio sustitucional¹³ mostrando el carácter tipo vacancia de los niveles de defecto asociados al Cd. Este comportamiento fue hallado por Bernholc *et al.*¹⁴ para el sistema Si:Zn (impureza isovalente al Cd) por el

* Investigador del CONICET

† Becaria de Perfeccionamiento, SECYT U.N.N.E.

método de las Funciones de Green autoconsistentes.

Estos resultados estimularon el presente trabajo. Se estudiaron los sistemas Cd sustitucional y vacancia neutra en Si. Se comparan ambas estructuras electrónicas con el silicio puro.

Se utilizaron pseudopotenciales conservadores de la norma¹⁵, teoría de la funcional de la densidad en la aproximación local y una base de ondas planas¹⁶. Este método ha sido ampliamente usado para estudiar propiedades estáticas y dinámicas del sólido perfecto¹⁷, estructura electrónica de interfases¹⁸, difusión de átomos a través del bulk¹⁹ y recientemente, el estudio de difusión de H en Si²⁰

II. MÉTODO DE SUPERCELDA

Se simuló el defecto aislado por medio de una repetición periódica de un conjunto de 8 átomos (base) en las posiciones correspondientes a la estructura ideal de Si. Los vectores primitivos de la red directa son $a_1 = a(110)$ $a_2 = a(010)$ $a_3 = a(001)$. La red de Bravais asociada es cúbica simple (SC), la correspondiente celda de Wigner Seitz (WS) en el espacio recíproco es una cúbica simple, mientras $a = 5.43 \text{ \AA}$, es la constante de red de equilibrio del cristal de silicio (Fig. 1 a y b). Esta celda WS es de menor volumen a la recíproca (BCC) del cristal perfecto (FCC) de dos átomos por celda.

Sólo existen dos puntos equivalentes comunes en la superficie de ambas celdas WS recíprocas y son el R (SC) y el L (BCC), con coordenadas $\frac{2\pi}{a}(0.5, 0.5, 0.5)$.

Al analizar la estructura de bandas del sistema de 8 átomos, se observaron en las direcciones $\Gamma \rightarrow X$ y $\Gamma \rightarrow R$ de éste, repliegue de bandas correspon-

diente a las direcciones $X(sc) \rightarrow X(BCC)$ (Fig.2a).

El punto X (BCC) se repliega en el Γ (SC). De igual modo las bandas en las direcciones $X(BCC) \rightarrow L(BCC)$ se repliegan en la dirección $\Gamma \rightarrow L(SC)$.

El átomo de cadmio fue localizado en la posición sustitucional a (0.25, 0.25, 0.25). En los cálculos de vacancia, se eliminó de la base al átomo de silicio en la posición del Cd. Así, la base se redujo a 7 átomos. La energía de corte utilizada en todos los cálculos fue de 6 Ryd.

Se utilizaron los puntos especiales $k_1 = \frac{2\pi}{a}(0.375, 0.375, 0.25)$ y $k_2 = \frac{2\pi}{a}(0.375, 0.125, 0.25)$ y $k_3 = \frac{2\pi}{a}(0.125, 0.125, 0.25)$ obtenidos a partir del esquema de Monkhorst y Pack²¹.

Para el cálculo de la densidad de carga en el ciclo autoconsistente se usaron 14 bandas en el sistema Si:V^o y 15 bandas para la estructura Si:Cd (átomo de Cd con valencia 2)²².

Se trabajó sólo con la estructura cristalina "ideal", es decir sin relajaciones ni reestructuraciones alrededor del defecto.

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las Figs. 2a, b, c se muestra la estructura de bandas de la superred de 8 átomos para silicio puro, Cd sustitucional en silicio y V^o en silicio, en la dirección $\Gamma \rightarrow R$.

Se incluyó el cálculo de Si puro a modo de comparación. Los autovalores graficados no fueron referidos a ningún nivel cero en particular, y fueron extraídos directamente de la diagonalización del Hamiltoniano.

Se halló un nivel triplemente degenerado en Γ

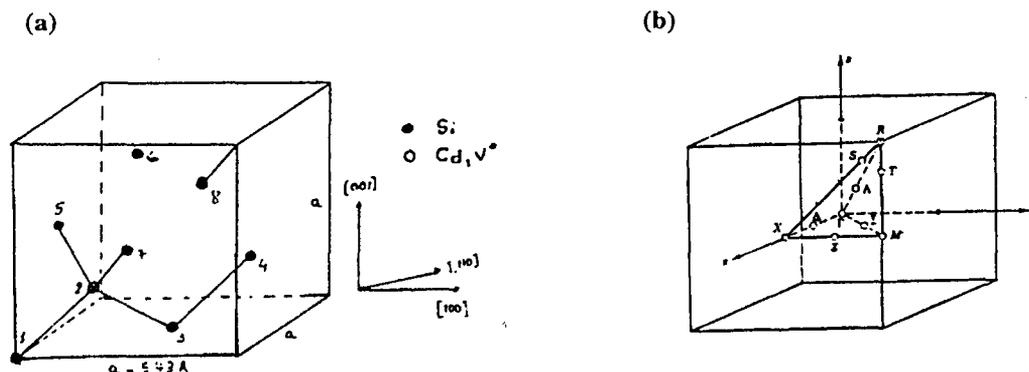


Fig. 1: Red cúbica simple utilizada en el esquema de superred y la correspondiente celda de Wigner Seitz.

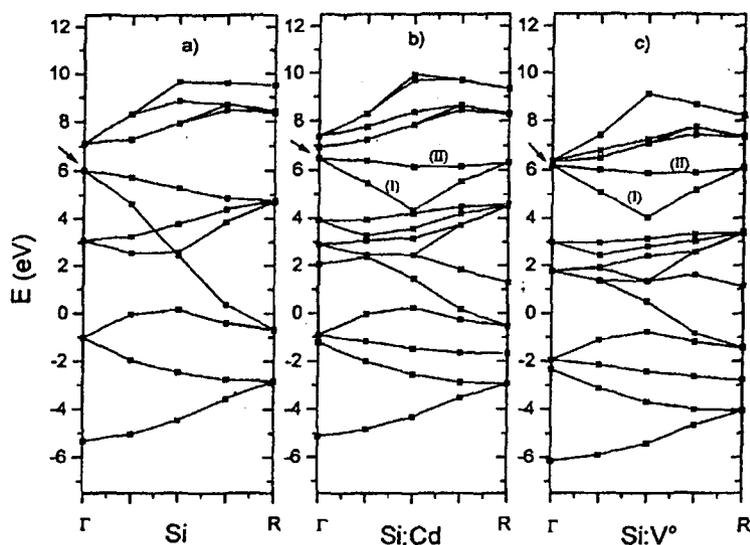


Fig. 2: Estructura de bandas de la superred de 8 átomos en la dirección $\Gamma \rightarrow P$. Con una flecha se indican los autovalores tope de banda de valencia en Γ , usados en el cálculo de los niveles energía de defecto. a) Silicio, b) Si:Cd, c) Si:V°.

y R tanto en Si:Cd (6.5 y 6.3 eV respectivamente, Fig. 2b) como en Si:V° (6.2 y 6.1 eV respectivamente, Fig. 2c), que se separa dando lugar a dos bandas (I y II, Figs. 2b,c). La de mayor energía (II) es doblemente degenerada y de poca dispersión (resonancia) en la dirección $\Gamma \rightarrow R$ en ambos sistemas. Esta banda está desocupada en la vacancia y semiocupada en Cd. Se asocia esta "resonancia" a la presencia del defecto. Dado el tamaño finito de la celda existen corrimientos en las bandas. A los efectos de comparar estos niveles, como lo hecho en el trabajo de Louie *et al.* para Si:V°²⁴ en nuestro caso se procedió según lo siguiente:

a) se tomaron como referencia cero los fondos de las bandas de valencia (BV) de los tres sistemas: Si puro, Si:Cd y Si:V°.

b) se proyectaron los autovalores en Γ para Si:Cd y Si:V° sobre el esquema de niveles del silicio puro para calcular el nivel de defecto.

Se obtiene así un nivel de defecto de 1.0 eV (por sobre el tope de banda de valencia del Si) para la vacancia y 0.49 eV para el Cd. Como el ancho de gap prohibido aquí hallado es de 1.1 eV, ambos niveles se encuentran dentro del mismo. Dado que el nivel aludido del Cd está parcialmente lleno, es inestable Jahn-Teller, y conduciría a distorsiones que remueven esta degeneración. Experimentos de efecto Hall²³, dan cuenta de tres niveles en el gap de Si asociados a distintos estados de carga del Cd, estan-

do el menor de ellos a 0,54 eV sobre el tope de la banda de valencia²³. Por otra parte se puede observar en nuestros cálculos, tanto en Si:V° como en Si:Cd, una banda de poca dispersión localizada en aprox. -7.1 (Si:Cd) y -7.3 eV (Si:V°) respecto al tope de BV (de Si puro) respectivamente, que da origen a resonancias del tipo A_1 ¹⁴⁻²⁴. La característica A_1 asignada proviene del hecho de que esta banda tiene una representación unidimensional y es producto del desdoblamiento de la segunda banda de Si (de degeneración tres) contada desde el fondo de banda de valencia. En el caso de la vacancia, Bernholc *et al.*¹⁴ hallaron una resonancia A_1 en -8.0 eV, y un nivel de vacancia en el gap a 0.68 eV por sobre el tope de la banda de valencia. Louie *et al.*²⁴ calcularon con pseudopotenciales empíricos locales, un nivel de vacancia 1.0 eV, en concordancia con nuestros resultados.

En la Fig. 3 se muestran las densidades de carga en la dirección [111], línea que une los átomos extremos de la diagonal mayor de la celda SC, cristal perfecto (I) y con el defecto Cd en sitio sustitucional (II). Se incluye la densidad de carga del sistema Si:V° (III). Se puede observar una disminución en la densidad electrónica en la zona del enlace con el silicio y una distribución electrónica uniforme alrededor del sitio de vacancia. Existe un incremento de $\rho(r)$ en los sitios de enlaces entre Si 1ros y 2dos vecinos, provenientes de los electrones de los enlaces no formados por la presencia de la vacancia (Figs. 4b, 5b).

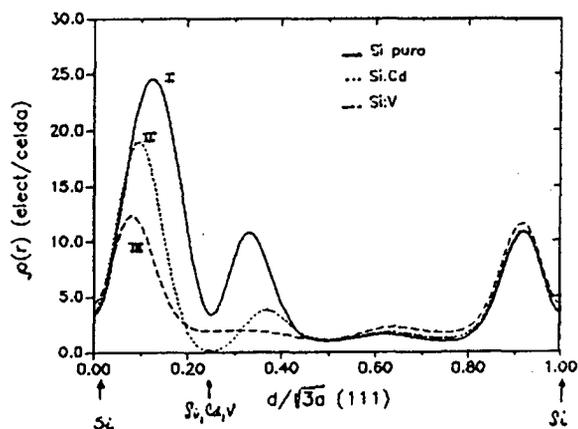


Fig. 3: Densidad de carga en la dirección [111] entre átomos extremos de la diagonal mayor de la celda SC Unidades: electrones / celda. I) Cristal perfecto II) Cd sustitucional en Silicio (con electrones 5s) III) Vacancia en Silicio.

Para el sistema Si:Cd existe un corrimiento de la densidad de carga hacia el silicio primer vecino (origen de coordenadas) estando su pico localizado aproximadamente a 0.87Å del mismo.

Este enlace restaurado en parte posee una elongación perpendicular al enlace típico del silicio sp^3 , mostrando el dominante carácter s (simetría esférica) (Fig. 4a, 5a). La densidad de electrones de valencia en el sitio del Cd es casi nula, dando lugar a una gran transferencia de electrones a los Si primeros vecinos.

En las Figs. 4 a,b y c se representan los contornos de las densidades de carga de valencia de los sistemas Si:Cd, Si:V° y Si puro en el plano (110).

En la Fig. 5 se presenta el mapa de contorno de la diferencia de densidad de carga en exceso y en defecto en el plano (110), a) entre el silicio puro y Si:Cd, b) entre el silicio y Si:V°. Se puede observar el carácter inminentemente localizado de la diferencia (negativa) de la densidad de carga (electrones de P Si:Cd).

Esta representación gráfica exhibe el carácter de impureza profunda del Cd, en lo que concierne a la localización de la densidad de carga proveniente de ella. En las Fig. 6 a, b y c se representan las distribuciones de carga del Si, Si:Cd, Si:V° en gráficos tridimensionales.

Se observa en la vacancia un ligero incremento (aproximadamente 4%) en la densidad de carga de los enlaces entre 1eros y 2dos vecinos.

En el caso del cadmio existe una ligera disminución en el máximo de $\rho(r)$ en el centro del enlace.

La transferencia de carga de los electrones provenientes de los enlaces no saturados de la vacancia o parcialmente reconstruidos por el Cd hacia los enlaces entre 1ero y 2dos vecinos a ésta, tendría origen en una redistribución del gas de electrones. Es decir, en el marco de la DFT la distribución electrónica autoconsistente es tal que minimiza la energía total del sistema (electrones + carozos iónicos) para la estructura cristalina dada. Si comparamos al cadmio con la vacancia, el efecto del potencial del Cd sería entonces el de transferir parte

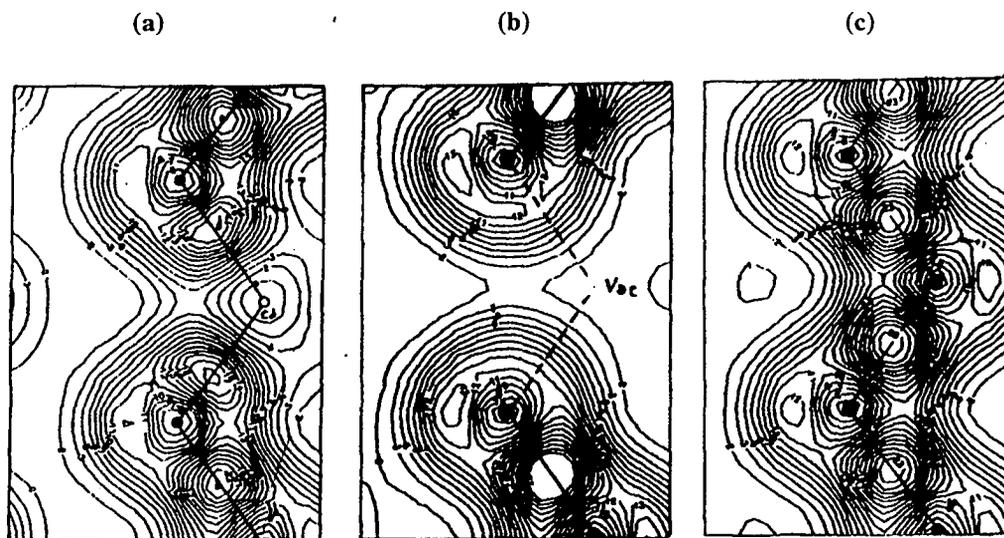


Fig. 4: Mapas de contorno de densidad de carga en el plano (110). a) Cd en Silicio; b) Vacancia en Silicio; c) Silicio Puro. Unidades: electrones/celda.

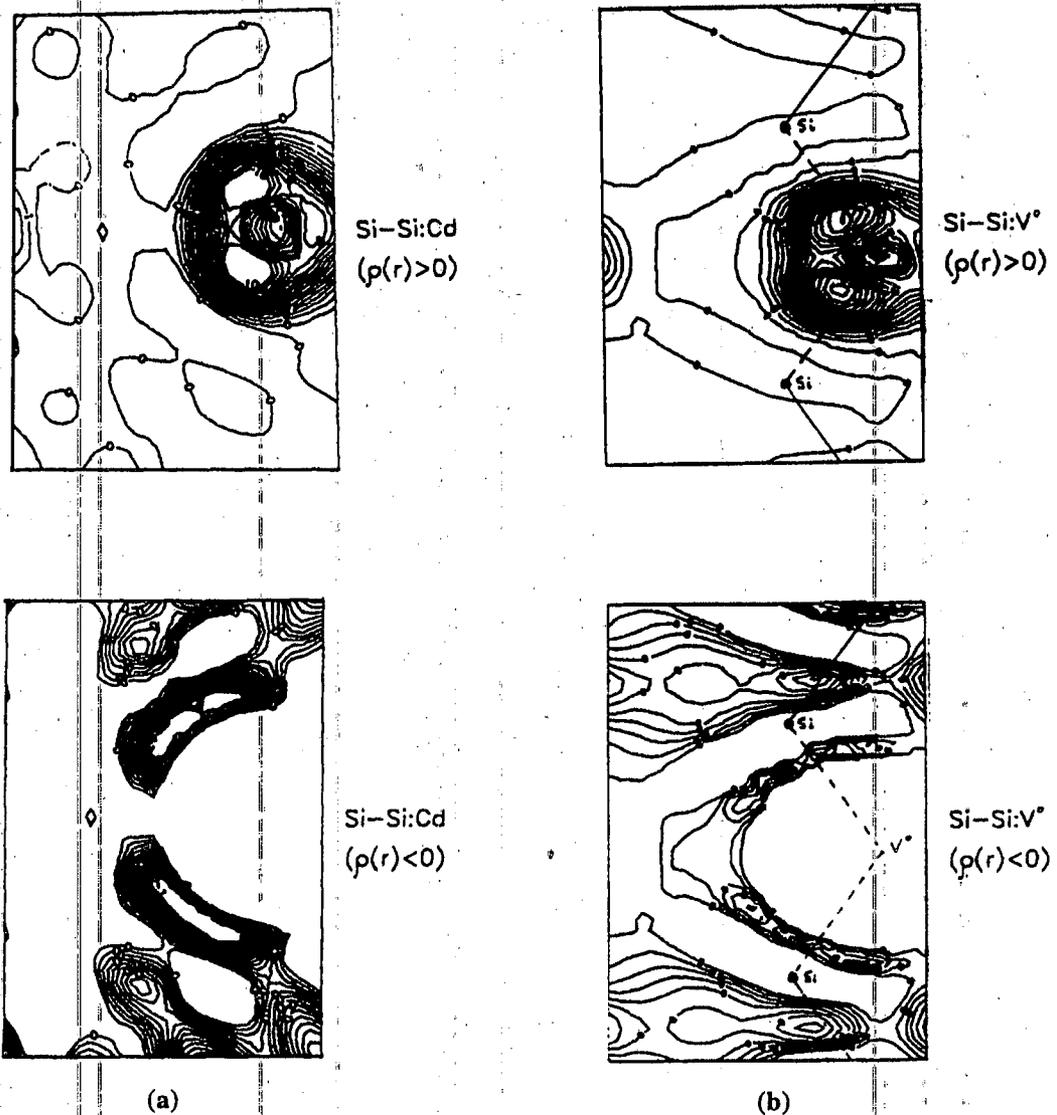


Fig. 5: Mapas de contorno de diferencia de densidad de carga en exceso y en defecto en el plano (110). a) $\rho_{Si} - \rho_{Si:V^{\circ}}$ (entre el Si puro y Cd en Silicio) b) $\rho_{Si} - \rho_{Si:V^{\circ}}$ (entre cristal perfecto y $Si:V^{\circ}$). Unidades: electrones/celda

de esta redistribución del gas de electrones a la región de enlace con los 1eros vecinos disminuyendo (respecto al cristal perfecto), pero aumentando (respecto a la vacancia) la densidad de carga localizada entre 1eros y 2dos vecinos.

IV. CONCLUSIONES

Hemos obtenido un cuadro general de com-

portamiento electrónico que permite confirmar la gran analogía que existe entre los sistemas $Si:V^{\circ}$ y $Si:Cd$.

El efecto perturbador del Cd y su influencia en la localización de los electrones en átomos primeros vecinos al mismo se puede explicar así: el potencial iónico del Cd atrae los electrones del host localizados entre los 2dos y 3ros. vecinos y la repulsión del agujero de ortogonalidad (interacción de intercambio, de corto alcance) los repele, confinando tanto a los electrones aportados por el Cd como

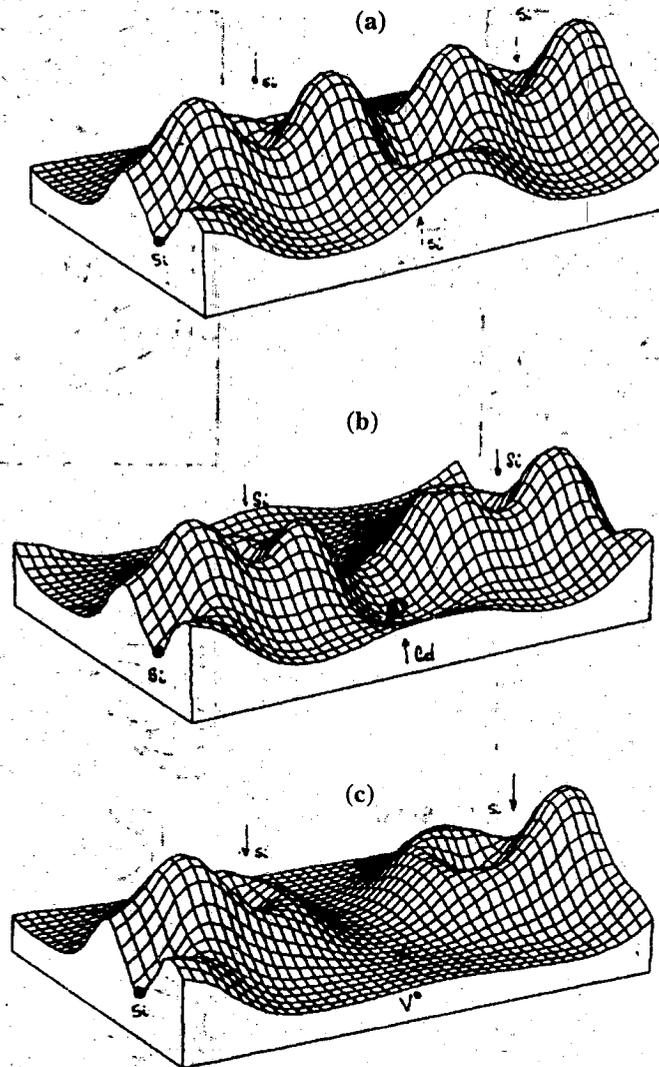


Fig. 6: Distribuciones espaciales de carga en el plano (110). Unidades: electrones/celda. a) Cristal perfecto; b) Si:Cd; c) Si:V^o.

los atraídos del host en los Si 1eros. vecinos.

Los niveles de defecto de 1 eV. para la vacancia y 0.49 eV para el Cd calculados según nuestra prescripción tiene el carácter de *deep levels*.

Sus nuevas posiciones relativas están siendo calculadas mediante estudios de relajación y reestructuración de la red a partir de la minimización de la energía electrónica total del sistema. A pesar de la conocida propiedad de la teoría de la funcional de la densidad de dar posiciones no exactas de autovalores de bandas vacías y parcialmente llenas calculadas, es posible dar su posición relativa en fun-

ción de los distintos átomos dopantes, así como su relativo movimiento inducido por desplazamiento de la impureza o átomos del host. Esta observación permitirá la derivación de conclusiones cualitativamente definitivas acerca del carácter profundo o superficial y comportamiento donador o aceptor. Actualmente no existen cálculos que determinen cuantitativamente la ubicación de dichos niveles en el gap en forma absoluta. En este caso sería necesario hacer un estudio que incluya las interacciones de correlación coulombica dependiente del tiempo de los electrones, que por razones de alta complejidad y reque-

rimiento computacional son prohibitivos²⁰⁻²⁵.

AGRADECIMIENTOS

Quedamos muy agradecidos al Dr. S. Sferco y al Dr. M. C. G. Passeggi por sus útiles sugerencias, discusiones, constante estímulo y recursos brindados. Este trabajo fue financiado en parte por la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional del Nordeste, bajo el Proyecto Nro. 42-01-3.

REFERENCIAS

1. D. Forkel, F. Mayer, W. Witthuhn, H. Wolf, M. Deicher and M. Uhrmacher, *Hyperfine Interact.* **35**, 715 (1987).
2. G. J. Kemerink, F. Pleiter and M. Moshen, *Hyperfine Interaction.* **35**, 709 (1987)
3. M. Deicher, G. Grubel, E. Recknagel *et al.*, *Hyperfine Interaction.* **35**, 719 (1987).
4. G. J. Kemerink y F. Pleiter *Phys. Lett.* **A121**, 367 (1987).
5. A. Paquevich and R. Vianden, *Phys. Rev.* **B35**, 1560 (1987)
6. G. Linder, H. Hofstäss *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2283 (1986)
7. A. Pasquevich and R. Vianden, *Phys. Rev.* **B41**, 10956 (1990)
8. Th. Wichert *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2087 (1987)
9. M. Gebhard, B. Vogt and W. Witthuhn, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 847 (1991)
10. M. Deicher, R. Keller, W. Pfeiffer, H. Skudik, D. Steiner, E. Recknagel and Th. Wichert, *Symposium B Science and Technology of Defects in Silicon. Strasbourg Meeting (1989)*
11. M. Gebhard, *Comunicacion privada.*
12. J. S. Sferco, M. C. Passeggi, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 3717 (1985); J. S. Sferco, M. C. Passeggi, *Solid State Comm.* **62**, 517 (1987).
13. M. C. Passeggi, J. S. Sferco and M. A. Caravaca, *Proceeding of the 5th. Brazilian School on Semiconductor Physics, São Paulo, Brazil, 1991*
14. J. Bernholc, N. O. Lipari, S. T. Pantelides and M. Scheffler, *Phys. Rev.* **B26**, 5706 (1982).
15. D. R. Hamman, M. Schluter, *Chang Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979)
16. M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B26**, 3259 (1982) y las referencias allí citadas.
17. M. T. Yin and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B24**, 2303 (1981).
18. I. P. Batra and S. Ciraci, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (2), 313 (1988)
19. K. Kunc and R. Zeyher, *Europhys. Lett.* **7** (7), 611 (1988).
20. C. G. Van de Walle, P. J. Denteneer, Y. Bar-Yam and S. Pantelides, *Phys. Rev.* **B39**, 10791 (1989); C. G. Van de Walle, en *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 34, pag. 585 (1991), Ed. por Academic Press, Inc. y las referencias allí citadas.
21. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev.* **B13**, 5188 (1976).
22. G. Bachelet *et al.*, *Phys. Rev.* **B26**, 4199 (1982).
23. S. S. Dyunaidov, N. A. Urmanov and M. V. Garufoa, *Phys. stat. sol. (a)*, 66 K79 (1981).
24. S. G. Louie, M. Schluter, J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* (1975).
25. M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev.* **B34**, 5390 (1986).