

# ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL Cd COMO IMPUREZA EN Si

M. A. Caravaca

Departamento de Física (Laboratorio Interacciones Hiperfinas), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CC 67, 1900 La Plata

S. J. Sferco y M. C. G. Passeggi

INTEC, Güemes 3500, 3000 Santa Fé

Se analiza la estructura electrónica del Cd como impureza en Si. Utilizando el método de Huckel extendido, se presentan resultados de clusters para impurezas de Cd en sitios sustitucionales e intersticiales de simetría tetrahédrica. Los niveles profundos obtenidos experimentalmente en el gap del Si pueden explicarse a partir de la geometría sustitucional, siempre que se distorsionen los primeros vecinos del Cd según una relajación que conserve la simetría Td, junto con pequeñas distorsiones trigonales del Cd. Estos resultados son consistentes con la información experimental dada por experiencias de correlaciones angulares perturbadas y mediciones de efecto Hall.

Varios trabajos experimentales recientes han generado interés por comprender el comportamiento del Cd como impureza en Si. Experiencias de correlaciones angulares perturbadas (PAC)<sup>1,3</sup>, han determinado las interacciones hiperfinas de núcleos de  $^{111}\text{Cd}$ , provenientes del decaimiento nuclear por captura electrónica de núcleos de  $^{111}\text{In}$  implantados en Si. La variación con la temperatura observada en los espectros de PAC es consistente con un entorno cúbico (a temperatura ambiente) y casi cúbico (a bajas temperaturas) para el Cd en Si. Dado que los únicos sitios posibles con esta simetría en una red de Si, son el sustitucional y el intersticial de simetría Td, el Cd debería encontrarse en alguna de estas dos geometrías.

La misma información se infiere de experimentos de "channeling"<sup>4</sup> efectuados sobre los núcleos "madres" de  $^{111}\text{In}$  después de la implantación en Si, aunque después del recocido la fracción de núcleos intersticiales aumenta respecto de los sustitucionales<sup>4</sup>.

Por otra parte, mediciones de efecto Hall han permitido caracterizar el comportamiento electrónico del Cd en Si<sup>5</sup>. Tres niveles profundos han sido asociados con los estados de carga Cd<sup>1-</sup> y Cd<sup>2-</sup><sup>5</sup>.

En este trabajo presentamos resultados teóricos que permiten comprender cualitativamente la na-

turalidad de los estados profundos del Cd y su correlación con los sitios del Cd como impureza en Si, tal cual se desprende de las mediciones de PAC.

La correcta descripción de la estructura electrónica del Cd en Si, es el primer paso necesario para el cálculo de las propiedades hiperfinas. Esta es justamente nuestra intención en el futuro, sobre todo teniendo en cuenta que los tres grupos experimentales han dado interpretaciones diferentes a la aparición de gradientes de campo eléctrico distintos de cero a bajas temperaturas<sup>1,3</sup>.

## METODO DE CALCULO

Dado que la impureza de Cd en Si genera niveles profundos en el gap de Si, las funciones de onda asociadas a estos niveles estarán fuertemente localizadas sobre la impureza. La aproximación de considerar al sólido como un cluster con impureza en su centro, resulta entonces apropiada. El tamaño del cluster debe ser tal que, al aumentar el número de capas de vecinos, no produzca modificaciones en los niveles profundos asociados a la impureza. Los enlaces colgantes (dangling bonds) de la superficie del cluster fueron 'afeitados' tal como en la Ref. 6.

La estructura electrónica se ha obtenido utilizando el método de Huckel extendido (EHT), en el cual se escribe la función de onda dentro del esquema LCAO, es decir:

$$\phi_i = \sum_{\beta\alpha} C_{\alpha\beta}^i X_{\beta\alpha} \quad \alpha = \text{orbital} \\ \beta = \text{sitio}$$

donde  $X_{\beta\alpha}$  representan orbitales atómicos. El problema a resolver resulta

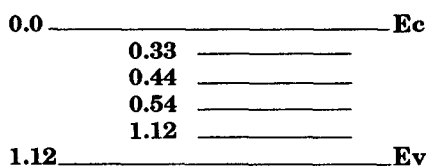


Figura 1: Niveles profundos del Cd en Silicio (Ref. (5)).

$$\sum_{v=1}^N [H_{\mu v} - E_i S_{\mu v}] C_{vi} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N$$

donde  $S_{\mu v}$  indica los elementos de matriz de "overlap" entre orbitales atómicos, y

$$H_{\mu v} = \frac{1}{2} K_{\mu v} [E_{\mu} + E_{v}] S_{\mu v}$$

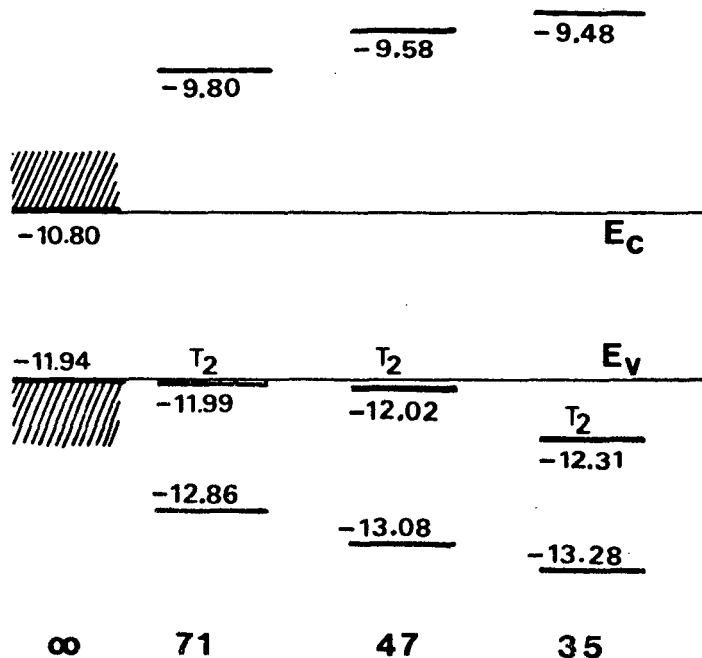
( $E$ = energía orbital experimental)

Los orbitales atómicos considerados fueron orbitales tipo Slater multi-zeta. Los diversos parámetros del método EHT para Si fueron obtenidos del ajuste de las bandas de<sup>7</sup> Si. Para el Cd se han tomado funciones hidrogenoides, utilizando los parámetros efectivos de apantallamiento dados en la Ref. 8. Las energías  $E_v$  para el Cd fueron tomadas, de los cálculos de Herman-Skillman y llevadas a un origen común con aquellas del Si.

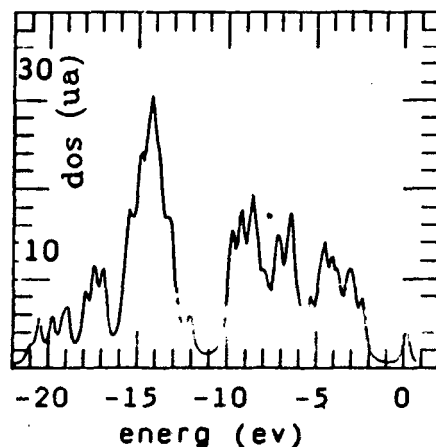
Teniendo en cuenta que el Cd es un elemento de alto número atómico, es importante que el cálculo del "overlap" se realice con funciones que presenten nodos (multi-zeta). En efecto, la utilización de un simple orbital tipo Slater produciría overlaps muy grandes y conduciría a resultados incorrectos. Tal es el caso en el Cd intersticial.

## RESULTADOS

Guiándonos por la información de las experien-



(a)



(b)

Figura 2: Niveles de energías en la zona del gap de Si, (a) para diferentes tamaños de clusters, para Cd sustitucional. Se indican los bordes de bandas de los respectivos clusters puros, así como los bordes de banda del cálculo de bandas de Si (7) obtenidos usando los mismos parámetros que nuestros cálculos de clusters. (b) Densidad de estados (cluster de 71 átomos).

cias de PAC, hemos calculado la estructura electrónica del Cd en Si, para el sitio sustitucional y para el sitio intersticial de simetría Td. Nuestra intención es examinar cual de las dos geometrías da lugar a los niveles profundos del Cd.

En la fig. 2 se presentan resultados para el Cd sustitucional en Si, según diversos tamaños del clusters. Se observa en primer lugar que un cluster de 71 átomos ya es suficiente para describir los niveles de energías asociadas al Cd. También se observa que si bien el estado T2 asociado al Cd aparece en el gap del cluster puro que se indica como referencia en la fig. 2, no aparece en el gap del cristal puro. Por lo tanto, la geometría sustitucional no permite explicar la aparición de niveles profundos en el gap del Si. Los resultados para el Cd en un sitio intersticial Td son análogos. La única diferencia es que el nivel asociado al Cd resulta ser un Al ubicado dentro de la banda de conducción. Al probar con electrones estos niveles de una partícula, se infiere que el Cd tendría un comportamiento aceptor en un sitio sustitucional, y un comportamiento donador en un sitio intersticial Td.

Para comprender la aparición de los niveles profundos de energía, es necesario provocar distorsiones en las geometrías consideradas. Teniendo en cuenta el mayor radio atómico del Cd, hemos efectuado una distorsión consistente en relajar los vecinos del Cd de forma tal de preservar la simetría

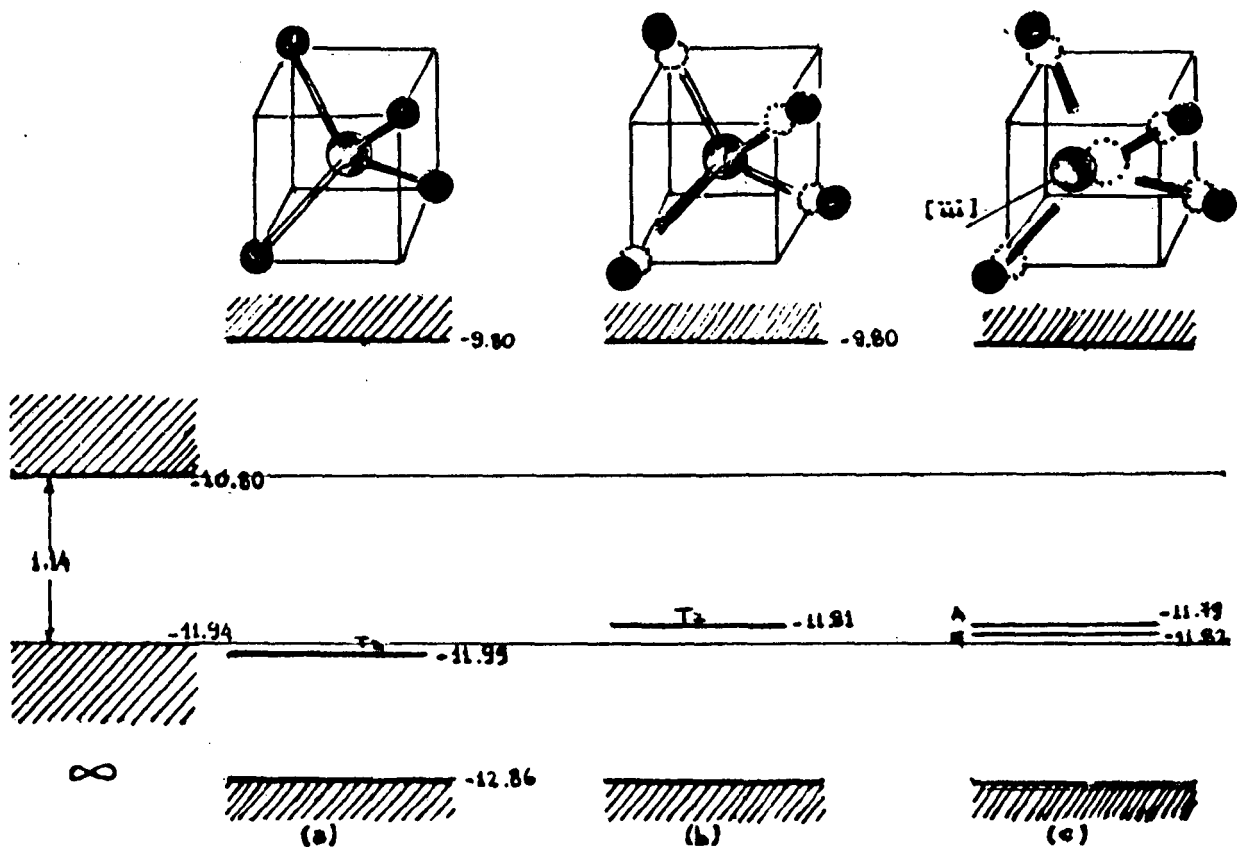


Figura 3: Niveles de energías en la zona del gap de Si, para clusters de 71 átomos. (a) Cd en un sitio sustitucional. (b) "respiración" de los vecinos del Cd en 5% de la distancia de enlace. El Cd tiene todavía asimetría Td. (c) idem (b) mas una distorsión trigonal.

Td. Esto en lo que se llama un modo de "respiración". Por otra parte, desplazando al Cd, hemos efectuado distorsiones trigonales y tetragonales.

Al efectuar todas estas distorsiones sobre la geometría intersticial no aparece en ningún caso ningún nivel de energía asociado al Cd en el gap de Si. Esto descarta a la geometría intersticial como candidata para dar cuenta de los niveles profundos.

La situación cambia drásticamente, al distorsionar la geometría del Cd sustitucional. Los resultados están dados en la Fig. 3. Allí puede verse que un modo de 'respiración' de los primeros vecinos en el 5% de la distancia de enlace, lleva al nivel T2 del Cd a situarse en el gap de Si. Este resultado es importante porque indica que la ubicación dentro del gap del nivel del Cd está básicamente determinada por la relajación de los vecinos, pero una relajación tal que preserva la simetría Td del Cd. Este resultado es consistente con la evidencia dada por PAC.

Podemos entender la aparición de los niveles profundos asociando a la "respiración" una pequeña distorsión trigonal (Fig. 3 (c)). El nivel triplete rompe su degeneración dando lugar a un nivel E

(doblemente degenerado) y un nivel A (no degenerado) por encima del nivel E. El estado de carga Cd0 corresponde al nivel E totalmente ocupado y al nivel A desocupado. En este esquema de una partícula, obtenemos los estados de carga Cd1- y Cd2- simplemente llenando el nivel A con uno o dos electrones respectivamente. Sin embargo, podemos entender la aparición de un tercer nivel profundo considerando la repulsión interelectrónica U (que no incluimos en nuestro cálculo) al llenar con dos electrones el nivel A. Dado que la función de onda es muy localizada, la repulsión U será importante y esto hará subir la energía del nivel A respecto de aquella asociada al estado de carga Cd1-. De esta forma, el Cd en una geometría casi sustitucional se comporta como un aceptor.

### CONCLUSIONES

Los niveles profundos del Cd en Si pueden explicarse a partir de una geometría sustitucional para el Cd. La relajación de los Si vecinos en un modo de "respiración" hacia afuera determina la ubicación

del nivel profundo en el gap de Si. Pequeñas distorsiones trigonales del sitio sustitucional, permiten entender cualitativamente la aparición de los niveles profundos del Cd, así como también asociarlos a los distintos estados de carga del Cd. Nuestros resultados, aunque cualitativos, son consistentes con la información experimental proporcionada por experiencias de PAC y efecto Hall.

#### REFERENCIAS

1. A. P. Pasquevich y R. Vianden: Phys. Rev. B: 35, 1560 (1987).
2. M. Deicher, G. Grubel, E. Recknagel, Th Wichert y D. Forkel: Nucl. Instrum. Methods B: 13, 499 (1987).
3. G. J. Kemerink, P. Pleiter y M. Mohsen: Hyperfine Interact. :35, 707 (1987).
4. J. W. Meyer, L. Eriksøn y J. A. Davies: Ion Implantation in Semiconductors, Academic Press-1970.
5. S. S. Dyunaidov, N. Urmanov, M. Gafurova; Phys. stat. sol. (a): 66, K79 (1981).
6. S. J. Sferco y M. C. G. Passiggi J. Phys. C: 18, 3717 (1985).
7. T. F. Lee y T. C. McGill: J. Phys. C: 6, 3438 (1973).
8. G. Burns: J. Chem. Phys.: 1521 (1964).

CEILAP  
CITEFA - CONICET  
ZUFRIATEGUI Y VARELA  
1603 - VILLA MARTELLI  
REPUBLICA ARGENTINA