

УДК 620.018 669.018

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ГРАНИЦ ЗЕРЕН В КРЕМНИИ

*А. В. Артемьев, А. А. Богатурьянц, Ю. Х. Векилов,
А. В. Николаева, Л. К. Фионова*

С помощью кластерного расширения метода Хюккеля с самосогласованием по зарядам исследовано влияние границ зерен на электронную структуру кремния. Выделены границы зерен, вносящие искажения в электронную структуру материала и электрически пассивные границы. В качестве модели атомной структуры границ зерен использовались данные машинного моделирования. По результатам исследования делается вывод о корреляции степени искажения электронной структуры, вносимого границами зерен, с величиной зернограничной энергии и о немонотонности ее зависимости от значения обратной плотности совпадающих узлов.

Границы зерен в поликристаллических полупроводниках влияют на их электрические свойства благодаря локализации зарядов на оборванных связях, что приводит к образованию двумерного заряженного слоя. В результате наблюдаются изменение проводимости и даже металлическая проводимость в плоскости границы [1-3], нелинейная вольт-амперная характеристика тока поперек границы [4, 5], повышенная рекомбинационная активность границ [6].

Существует целый ряд феноменологических моделей, описывающих свойства границ зерен, содержащих глубокие центры захвата [4-6], которые описывают свойства поликристалла на основании усредненных характеристик границ зерен в полупроводниковых материалах. Однако до настоящего времени не установлена природа этих центров. Можно предположить две причины, приводящие к существованию на границе зерен глубоких центров с плотностью $\sim 10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-2}$: наличие оборванных связей в структуре границ зерен или адсорбцию примесей — ловушек. Поскольку и число оборванных связей, и адсорбция примесей определяются кристаллической структурой границ зерен, то плотность глубоких центров на границе будет определяться ее структурой.

Целью настоящей работы было исследование электронной структуры границ зерен с известной атомной структурой [7]. Из-за сложности зернограничной структуры, больших размеров элементарной ячейки такие расчеты с достаточной точностью ранее были выполнены только для крайне малого числа границ [8-10]. Подробно исследована электронная структура границы с обратной объемной плотностью совпадающих узлов Σ , равной 9 с ориентацией {221} [9, 10].

Однако представляет интерес сопоставление атомной и электронной структуры для широкого спектра границ, в том числе с более сложной по сравнению с $\Sigma=9$ {221} структурой. Для этих целей невозможно использовать точные методы расчета электронной структуры ввиду вычислительных сложностей. Ранее было показано, что для исследования влияния точечных дефектов на электронную структуру углерода со структурой алмаза с успехом может быть использовано кластерное приближение [11].

Расчет в рамках расширенного метода Хюккеля позволяет получить информацию о наличии дефектных или примесных уровней в запрещенной зоне и даже качественно оценить их положение. Возможность применения

кластерных квантовохимических методов для исследования электронной структуры твердого тела обсуждалась также в работах [12, 13]. Поскольку по структуре и характеру химической связи кремний достаточно близок к углероду в модификации алмаза, можно использовать результаты работы [11] и ее методические выводы для обоснования правомерности расчетов электронной структуры границ зерен аналогичными методами.

Кристаллографические параметры и величина зернограничной энергии ϵ исследованных границ зерен

Σ	Ось разорентировки зерен	Угол разворота зерен, град	Ориентация границы	ϵ , мДж/м ²	Σ	Ось разорентировки зерен	Угол разворота зерен, град	Ориентация границы	ϵ , мДж/м ²
3	111	60	111	30	9 _к	110	141.06	441	2230
5	100	36.87	210	770	9 _э	110	141.06	411	2580
5 _э	100	53.13	310	1770	11 _к	110	50.48	311	1980
5 _к	100	53.13	310	1980	11 _э	110	50.48	311	3120
7	111	38.21	321	2100	13	100	22.62	320	2060
9 _к	110	38.94	221	860	13	100	67.38	510	2180
9 _э	110	38.94	221	640					

По данным об атомной структуре границ, полученным ранее методом машинного моделирования структуры [7], был проведен расчет электронного энергетического спектра и распределения эффективных зарядов [12]. Объектом исследования были основные специальные границы с малым значением Σ и малым периодом идентичности структуры в плоскости границы. Их кристаллографические параметры, также значения энергии границ, полученные методом машинного моделирования, представлены в таблице. Для некоторых границ рассматривались две альтернативные структуры, полученные в результате минимизации числа оборванных связей при машинном моделировании (координационный критерий жесткого сдвига) или при минимизации избыточной зернограничной энергии (энергетический критерий) [7]. Далее такие варианты структуры границы будут обозначаться индексами κ (координационный) или \mathcal{E} (энергетический критерий) соответственно.

Расчеты электронной структуры выполнены расширенным методом Хюккеля с самосогласованием по зарядам в кластерном приближении [12-14]. Кластер выбирали таким образом, чтобы он включал в себя не менее одной плоской элементарной ячейки зернограничной структуры. Толщина кластера составляла несколько атомных слоев с каждой стороны от границы (всего 20—40 атомов). Для того чтобы разделить особенности электронной структуры, внесенные границей и применением кластерного метода расчета (размером и формой кластера), параллельно были проведены вычисления энергетических уровней электронов в кластерах — фрагментах монокристаллов, аналогичных по размеру и форме кластерам, содержащим границы зерен. Эти кластеры в дальнейшем будут обозначаться буквой M и индексами Миллера в фигурных скобках. Индексы Миллера указывают ориентацию плоскости границы и соответствующего фрагмента монокристалла.

В качестве граничных условий использовали завешивание связей, оборванных внешними поверхностями кластеров, атомами водорода. Такое задание граничных условий обеспечивает снижение эффекта поляризации связей, оборванных на поверхности кластера [12, 13]. Расчеты для кластеров—монокристаллов показали, что при различной ориентации и размерах кластеров их электронный спектр содержит группу двукратно занятых и группу свободных состояний, разделенных диапазоном запрещенных энергий ΔE . Величина $\Delta E \sim 8 \div 10$ эВ много больше характерной разницы между энергиями электронных уровней (рис. 1). Основными сопоставляемыми параметрами спектра являлись положение верхнего занятого уровня E_v , нижнего свободного уровня E_n и величина ΔE . При

изменении размеров и ориентации кластера наблюдалось смещение E_v и E_c на величину ~ 1 эВ.

Следует отметить, что при расчете кластеров-монокристаллов параметры электронного спектра связаны не только с числом атомов в кластере, но и с изменением его формы и кристаллографии огранки. Сопоставление полученных данных с результатами работы [11] показывает, что в исследованном диапазоне размеров форма кластеров столь же существенно влияет на электронный спектр, как и их размер. Поэтому в работе сопоставляли электронную структуру только для одинаково ограненных кластеров-фрагментов монокристаллов и кластеров, содержащих границу зерен.

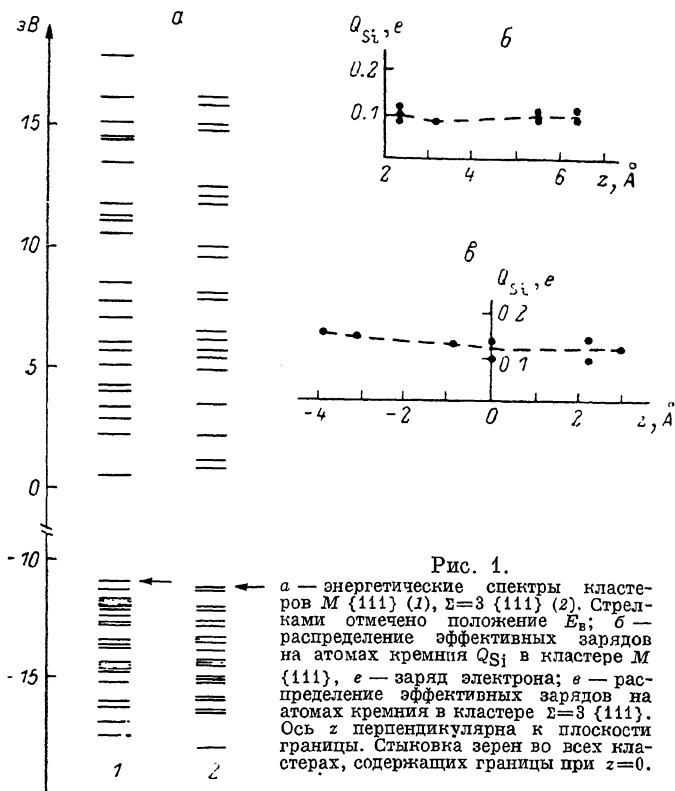


Рис. 1.

a — энергетические спектры кластеров $M\{111\}$ (1), $\Sigma=3\{111\}$ (2). Стрелками отмечено положение E_v ; b — распределение эффективных зарядов на атомах кремния Q_{Si} в кластере $M\{111\}$, e — заряд электрона; e — распределение эффективных зарядов на атомах кремния в кластере $\Sigma=3\{111\}$. Ось z перпендикулярна к плоскости границы. Стыковка зерен во всех кластерах, содержащих границы при $z=0$.

Распределение эффективных зарядов на атомах кремния характеризуется положительным зарядом, приблизительно одинаковым для всех атомов. Распределение зарядов в кластерах, содержащих границу, анализировали по величине флуктуации в сравнении с флуктуациями, характерными для монокристалла.

Расчет электронной структуры кластера, содержащего границу с $\Sigma=3\{111\}$, не выявил различий по сравнению с электронной структурой фрагмента монокристалла $M\{111\}$ (рис. 1). Для границ с $\Sigma=5$ были рассчитаны электронные спектры и распределения эффективных зарядов на атомах кремния в кластерах $\Sigma=5\{210\}$, $\Sigma=5_k\{310\}$ и $\Sigma=5_c\{310\}$ и в соответствующих фрагментах монокристаллов. В спектре кластера $\Sigma=5\{210\}$ свободные уровни смещаются в диапазон энергий ΔE ($M\{210\}$) (рис. 2).

Эти дефектные уровни располагаются близ значений E_c ($M\{210\}$) и E_v ($M\{210\}$) на расстояниях, сравнимых с изменениями, обусловленными вариацией геометрии кластеров. Хотя результаты расчета, а также данные работы [11] позволяют считать эти уровни дефектными, однако данная граница может иметь лишь неглубокие зернограничные состояния. Для этой границы распределение зарядов характеризуется большими флуктуациями и наличием отрицательно заряженных атомов кремния. В кластерах $\Sigma=5_k\{310\}$ и $\Sigma=5_c\{310\}$ искажения электронной структуры

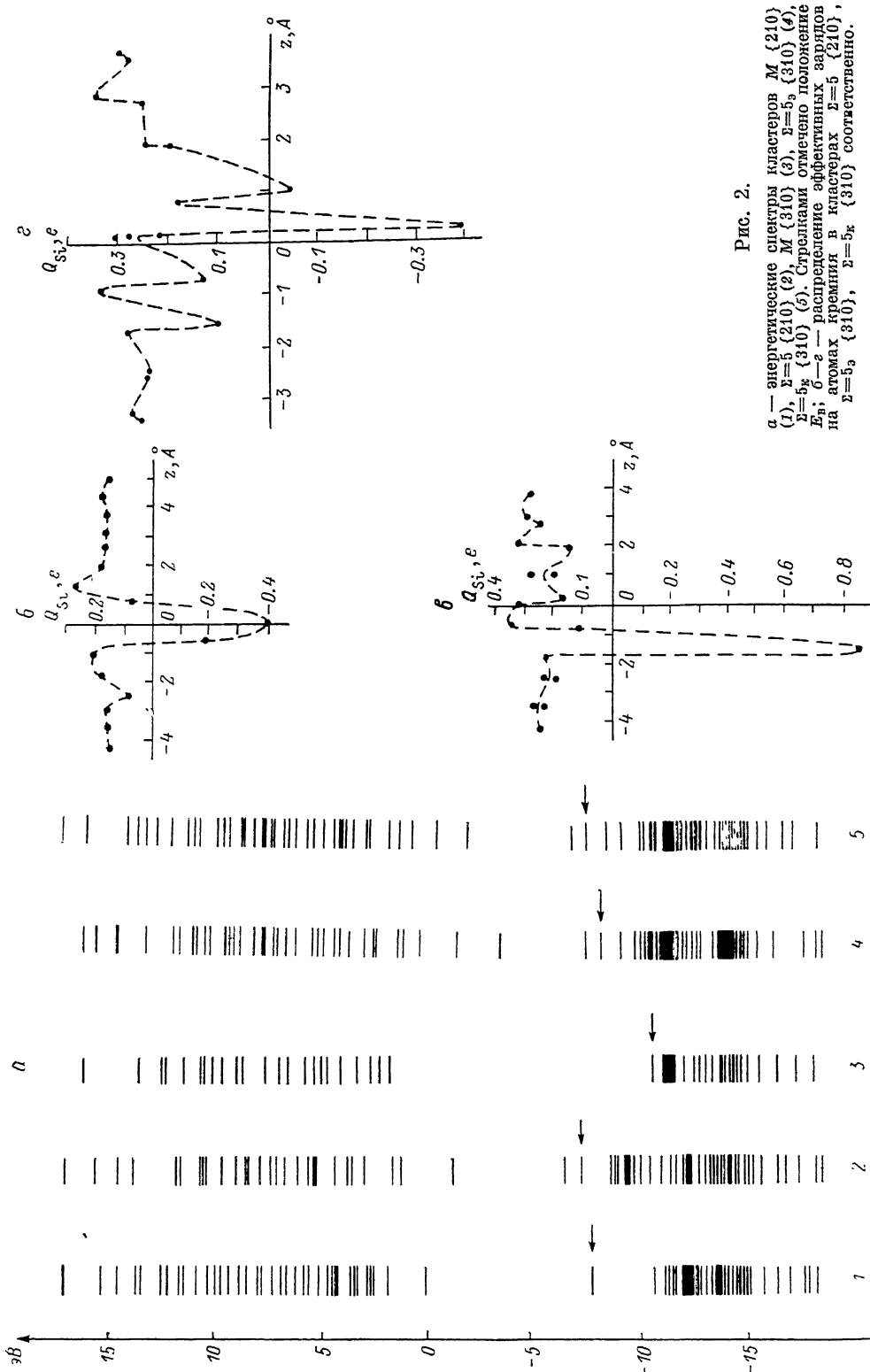


Рис. 2.

а — энергетические спектры кластеров М {210} (1), $\Sigma=5$ {210} (2), М {310} (3), $\Sigma=5$, {310} (4), $\Sigma=5_g$ {310} (5). Стрелками отмечено положение E_B ; б — σ — распределение эффективных зарядов на атомах кремния в кластерах $\Sigma=5$ {210}, $\Sigma=5_g$ {310}, $\Sigma=5_g$ {310} соответственно.

по сравнению с фрагментами монокристалла сильнее, чем в кластере с другой ориентацией границы $\Sigma=5$ {210}. В электронных спектрах границ с $\Sigma=5$ {310} свободные уровни расположены ближе к центру диапазона ΔE (M {310}) (рис. 2). Наблюдаются также большие флуктуации в распределении эффективных зарядов на атомах кремния Q_{Si} и отрицательно заряженные атомы кремния. Большой уровень искажений электронной структуры границы с $\Sigma=5$ {310} коррелирует с большим значением зернограничной энергии этого варианта ориентации по сравнению с границей с $\Sigma=5$ {210}.

Для границ с $\Sigma=7$ были рассчитаны энергетический спектр и распределение зарядов в кластере $\Sigma=7$ {321} и во фрагменте монокристалла M {321} (рис. 3). При рассмотрении спектра кластера $\Sigma=7$ {321} не имеет смысла анализировать смещение отдельных уровней, так как невозможно выделить область, свободную от электронных состояний. Практически от уровня E_v ($\Sigma=7$ {321}) начинается диапазон, однородно заполненный свобод-

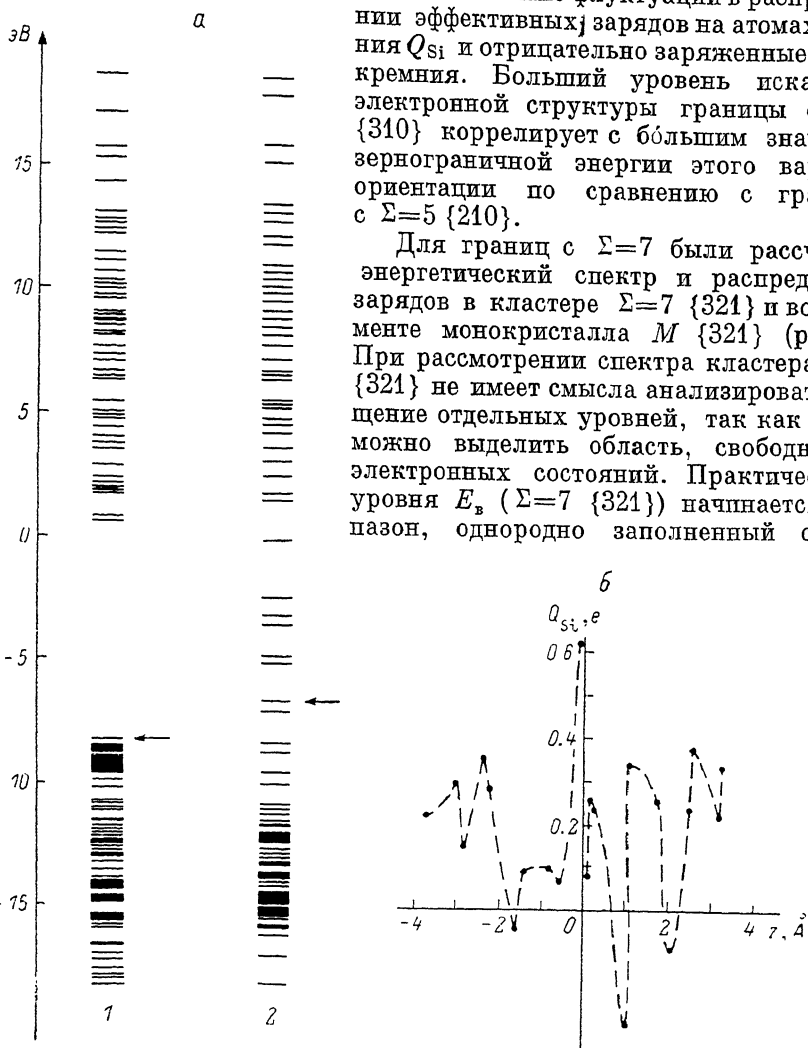


Рис. 3.

а — энергетические спектры кластера M {321} (1), $\Sigma=7$ {321} (2). Стрелками отмечено положение E_F ; б — распределение эффективных зарядов на атомах кремния в кластере $\Sigma=7$ {321}.

ными зернограничными состояниями, распределенными в области энергий ΔE (M {321}) с плотностью, близкой к плотности состояний при $E > E_v$ (M {321}). Для кластера $\Sigma=7$ {321} характерны большие флуктуации заряда и наличие отрицательно заряженных атомов кремния.

Граница с $\Sigma=9$ была представлена в квантовохимических расчетах кластерами $\Sigma=9_s$ {221}, $\Sigma=9_k$ {221}, $\Sigma=9_s$ {411} и $\Sigma=9_k$ {411}, причем наблюдали большую разницу в электронной структуре кластеров. Кластеры $\Sigma=9_k$ {221}, $\Sigma=9_k$ {411} и $\Sigma=9_s$ {411} имели сильные искажения электронной структуры по сравнению с фрагментами монокристаллов того же типа, что и в кластере $\Sigma=7$ {321} (рис. 4). Электронная структура кластера $\Sigma=9_s$ {221} аналогична результатам расчета для кластера $\Sigma=3$ {111} (рис. 1, 4). Наблюдали лишь незначительное смещение уровня E_v ($\Sigma=9$ {221}) по отношению к уровню E_v (M {221}). Величина смещения не превышала возможные изменения положений уровней при вариации раз-

меров или формы кластеров. Распределение зарядов в данном кластере характеризуется отсутствием флуктуаций заряда на атомах кремния, превышающих флуктуации, типичные для фрагментов монокристаллов. Таким образом, следует считать, что на границе $\Sigma=9$ {221} должны отсутствовать зернограничные состояния. Границы с $\Sigma=13$ {320}, $\Sigma=13$ {510} и $\Sigma=11$, {311} имеют электронную структуру такого же типа, как и кластеры $\Sigma=7$ {321}, $\Sigma=9$ {411}. Энергетический спектр и распределение

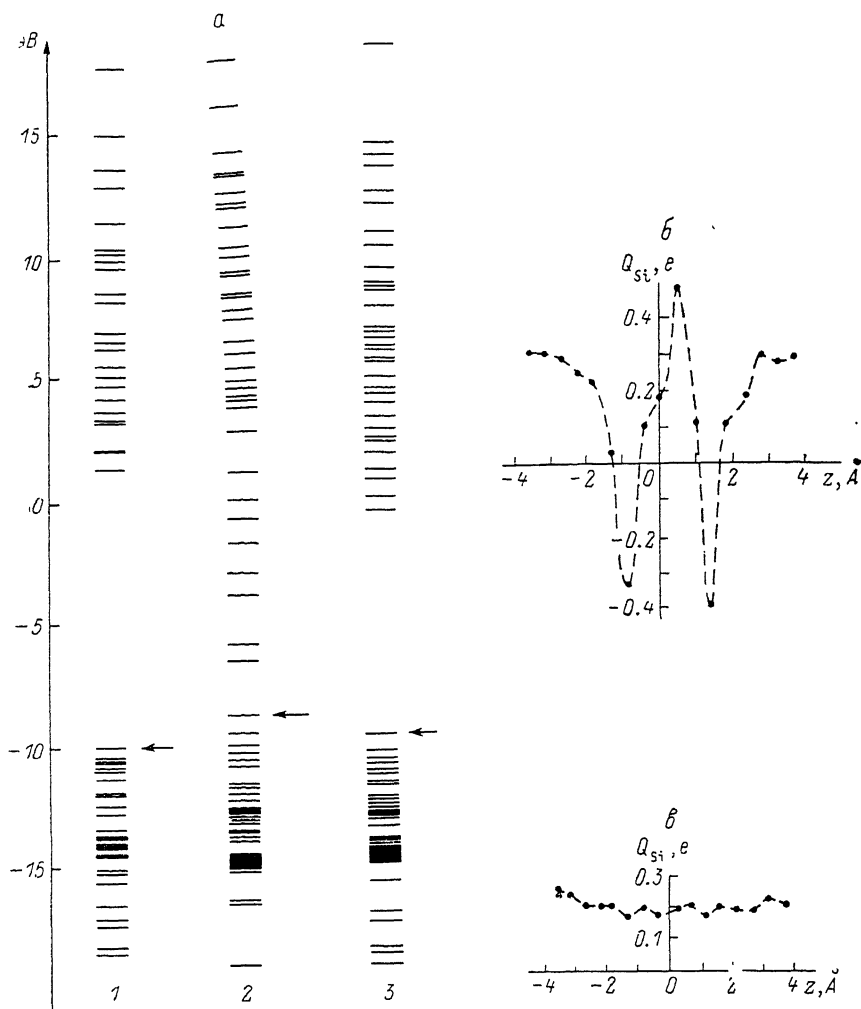


Рис. 4.

а — энергетические спектры кластеров М {221} (1), $\Sigma=9_k$ {221} (2), $\Sigma=9_a$ {221} (3). Стрелками отмечено положение E_B ; б, е — распределение эффективных зарядов на атомах кремния в кластерах $\Sigma=9_k$ {221} и $\Sigma=9_a$ {221} соответственно; з — энергетические спектры кластеров М {411} (1), $\Sigma=9_o$ {411} (2), $\Sigma=9_k$ {411} (3); д, е — распределение эффективных зарядов на атомах кремния в кластерах $\Sigma=9_o$ {411} и $\Sigma=9_k$ {411} соответственно.

зарядов на границе $\Sigma=11_k$ {311} аналогичны параметрам границы $\Sigma=5$ {210}. В этом случае присутствуют зернограничные состояния, близкие к значениям E_n и E_a соответствующего фрагмента монокристалла.

Результаты расчета электронной структуры границ с $\Sigma=3 \div 13$ позволяют разделить их на три группы: 1) $\Sigma=3$ {111} и $\Sigma=9$ {221}, эти границы не вносят в электронный спектр материала зернограничных состояний; 2) $\Sigma=5$ {210} и $\Sigma=11$ {311} — границы, вносящие неглубокие зернограничные состояния; 3) $\Sigma=7$ {321}, $\Sigma=9$ {411}, $\Sigma=13$ {320} и $\Sigma=13$ {510} — границы с глубокими зернограничными состояниями. Для каждого набора кристаллографических параметров границ выбран ва-

риант структуры с минимальными искажениями энергетического спектра. Эти же варианты структуры имеют и наименьшую зернограничную энергию.

Характер электронной структуры с учетом существующих феноменологических моделей [1-6] позволяет заключить, что электрическая активность границ зерен будет нарастать при переходе от группы «1» (электрически пассивные границы) к группе «3» (электрически активные границы). Заметим, что этот вывод относится к собственной активности

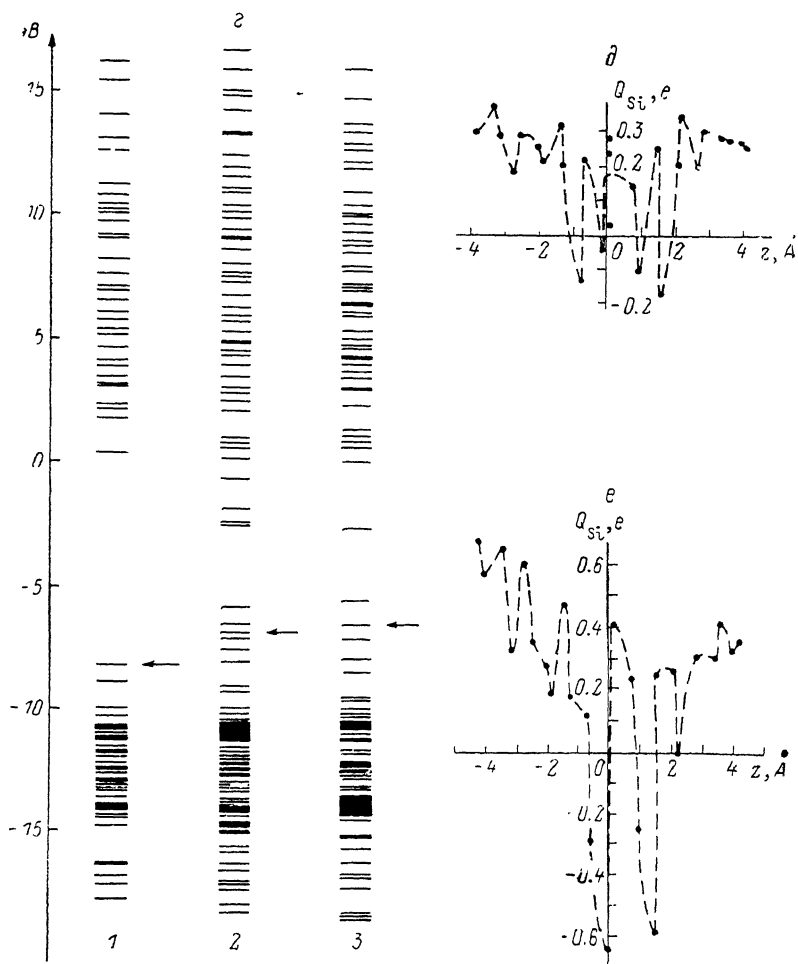


Рис. 4 (продолжение)

границ, обусловленной их атомной структурой без введения дополнительных дефектов и примесей. Границы группы «3» имеют глубокие центры захвата носителей с плотностью более 10^{12} ат/см², что позволяет предположить наличие проводимости металлического типа по этим границам.

Сделанные выводы находятся в соответствии с экспериментальными данными [15]. Хотя систематических исследований проводимости индивидуальных границ с различными значениями Σ в кремнии не имеется, была обнаружена тенденция нарастания слоевой проводимости границ в кремнии по мере роста Σ [16]. Такая же тенденция была обнаружена и при измерениях на бикристаллах германия [3]. Однако следует заметить, что при сравнении результатов расчетов и экспериментов надо учитывать неравновесность границ зерен в реальных материалах (наличие в их структуре избыточных дефектов). Известно, что зернограничные дефекты могут обеспечивать электрическую активность даже тех границ, которые в равновесном состоянии электрически пассивны [17].

Сравнение результатов расчета электронной структуры кластеров, содержащих границы зерен с различной величиной Σ , показывает, что есть тенденция нарастания искажений, вносимых границами в электронную структуру, по мере роста Σ . Однако эта зависимость имеет исключения. Гораздо лучшее соответствие обнаруживается между степенью искажения электронной структуры и величиной зернограничной энергии (см. таблицу). Минимальную величину энергии имеют границы группы «1» (электрически пассивные границы), а максимальную — границы группы «3» (электрически активные границы).

Авторы статьи приносят благодарность В. И. Хлескову (Институт биофизики АМН СССР) за представленные программы для квантовохимических расчетов.

Список литературы

- [1] Landwehr G., Handler P. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1962. V. 23. N 7. P. 891—906.
- [2] Müller R. K., Maffit K. N. // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 35. N 3. Pt 1. P. 734—735.
- [3] Вул Б. М., Заварицкая Э. И. // *ЖЭТФ*. 1979. Т. 76. № 3. С. 1089—1099.
- [4] Matare H. F. // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 56. N 10. P. 2605—2631.
- [5] Pike G. E., Seager C. H. // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. N 5. P. 3414—3422.
- [6] Seager C. H. // *J. Appl. Phys.* 1981. V. 52. N 6. P. 3960—3969.
- [7] Артемьев А. В., Николаева А. В., Фионова Л. К. // *Поверхность*. 1988. № 4. С. 109—115.
- [8] Payne M. C., Bristowe P. D., Joannopoulos S. D. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. N 13. P. 1348—1351.
- [9] Tompson R. E., Chadi D. J. // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 29. N 2. P. 889—892.
- [10] Divincenze D. P., Alehard O. L., Schlüter M., Wilkins J. M. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. N 18. P. 1925—1929.
- [11] Messmer R. P., Watkins G. D. // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 7. N 6. P. 2568—2590.
- [12] Немошкаленко В. В., Кучеренко Ю. Н. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронное строение в неидеальных кристаллах*. Киев: Наукова думка, 1986. 296 с.
- [13] Губанов В. А., Курмаев Э. Э., Ивановский А. Л. *Квантовая химия твердого тела*. М.: Наука, 1984. 304 с.
- [14] Хлестов В. И., Коньков К. А. // *Деп. в ВИНТИ*. 1982. № 2757-82.
- [15] *Grain boundaries in semiconductors*. Material Research Society. Symposia Proceedings / Ed. H. J. Leamy, G. E. Pike, C. H. Seager. North—Holland, 1982. V. 5.
- [16] Артемьев А. В., Горелик С. С., Евтодий Б. Н., Ильяшук Ю. М., Кац Е. Е., Поляк Л. Е., Федотов А. К., Фионова Л. К. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1988. Т. 52. № 10. С. 1951—1958.
- [17] Cunnigham B., Strunk H. P., Ast D. G. // *Grain boundaries in semiconductors*. Material Research Society. Symposia Proceedings / Ed. D. J. Leamy, G. E. Pike, C. H. Seager. North—Holland, 1982. V. 5.

Институт проблем технологии микроэлектроники
и особых материалов АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
22 ноября 1988 г.
В окончательной редакции
21 марта 1989 г.