

УДК 621.315.592

## ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДА В АМОРФНОМ КРЕМНИИ

Гуцев Г. Л., Мякенькая Г. С.

Самосогласованным дискретно-вариационным  $X_\alpha$ -методом рассчитана электронная структура кластеров, моделирующих дефекты в кремнии — изолированную и гидrogenизированную вакансии. Показано, что пассивация оборванных связей вакансии атомами водорода приводит к последовательному уменьшению плотности состояний в запрещенной зоне кремния. Релаксация ближайшего окружения вакансии без понижения симметрии  $T_d$  выгодна в обе стороны — как к центру, так и к граничным атомам.

1. *Введение.* Анализ сигнала электронного парамагнитного резонанса в аморфном кремнии с концентрацией спинов  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  см $^{-3}$  указывает на наличие в кремнии оборванных связей [1]. Согласно традиционным представлениям, электронные энергетические уровни состояний, обусловленных оборванными связями, расположены между связывающими состояниями проводящей зоны идеального кристалла.

Эти состояния вносят вклад в оптическое поглощение и электропроводимость кремния [2, 3], поскольку имеется высокая плотность состояний внутри щели. Поэтому соответствующим подбором имплантантов можно изменять макросвойства аморфного кремния. Если электроны оборванных связей не спариваются друг с другом, то они могут образовывать связи с примесными атомами. Для целей пассивации используются водород [4, 5], а также другие атомы, например кислород, азот, фтор и т. п. Имплантация водорода в кремний приводит к насыщению оборванных связей и устранению связанных с ними состояний в запрещенной щели.

С целью выявления особенностей поведения кремния, содержащего оборванные связи и примесные атомы водорода, проведены расчеты структуры следующих кластеров:  $Si_5H_{12}$  с симметрией  $T_d$ , называемого далее «идеальным», «вакансионного»  $Si_4H_{12}$  с симметрией  $T_d$ ,  $HSi_4H_{12}(C_{3v})$ ,  $H_2Si_4H_{12}(D_{2d})$  и  $H_3Si_4H_{12}(C_{3v})$ . Атомы идеального кластера, моделирующего фрагмент решетки кремния, помещены в узлы нерелаксированной кристаллической решетки Si.

2. *Методика расчета.* Расчеты электронной структуры кластеров и равновесных положений дефектов выполнены самосогласованным дискретно-вариационным  $X_\alpha$ -методом (ДВМ- $X_\alpha$ ) [6], предназначенным для численного решения одноэлектронных уравнений Хартри—Фока—Слэтера. Одноэлектронный гамильтониан может быть записан в виде

$$\hat{h} = -1/2\Delta + V_n + V_c + V_{X_\alpha}, \quad (1)$$

где первый член соответствует кинетической энергии, второй — взаимодействию электронов с ядрами системы, третий — межэлектронному кулоновскому взаимодействию, а последний является локальным обменным потенциалом. При расчетах использовалась оригинальная версия программы ДВМ- $X_\alpha$  [7] в базисе численных функций Хартри—Фока основного состояния Si и s-функций атомов H.

Неэмпирические расчеты, выполненные с оптимизацией длин связи кластера  $Si_5H_{12}$  [8], показывают, что равновесная длина связи  $R(Si-H) = 1.48$  Å существ-

венно короче длины связи Si—Si в твердой фазе и соответствует длине связи Si—H в силанах [9]. В работе [10] установлено, что при моделировании электронной структуры дефектов в кремнии с помощью кластеров  $\text{Si}_4\text{H}_{12}$  рассматриваемые электронные характеристики зависят от выбора длины связи Si—H, и сделан вывод о том, что наилучшее согласие результатов расчета с экспериментальными данными достигается при  $R(\text{Si—H}) = (0.9 \div 1.0) d$ , где  $d = R(\text{Si—Si})$  в кристалле. Поэтому в настоящей работе длина связи Si—H принята равной длине связи Si—Si (2.35 Å).

Для оценки качества воспроизведения основных электронных характеристик кремния с помощью кластера  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  сопоставим плотность состояний (ПС) кластера с данными рентгеновской эмиссии [11–13]. Парциальные плотности  $s$ - и  $p$ -состояний (ППС) рассчитаны путем лоренцева уширения валентных одноэлектронных уровней  $E_i$ :

$$\text{ППС}_{ni} = \sum_i f_{ni}^i \frac{\gamma/\pi}{(E - E_i)^2 + \gamma^2}, \quad (2)$$

где  $f_{ni}^i$  — малликовская заселенность  $nl$ -атомного состояния в  $i$ -молекулярной орбитали (МО), а параметр уширения  $\gamma = 0.4$ . Тогда

$$\text{ПС} = \sum_{ni} \text{ППС}_{ni}. \quad (3)$$

Полная плотность и  $s$ -ППС кластера  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  приведены на рис. 1. В целом

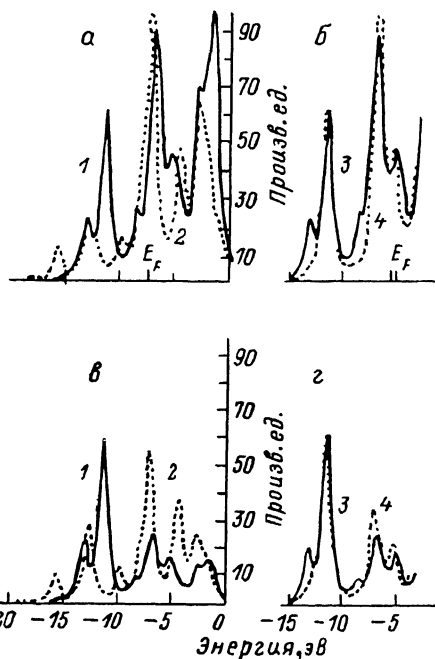


Рис. 1. Полные (а, б) и парциальные (в, г) плотности  $s$ -состояний валентных и нижних проводящих зон.

Для а и б: 1 —  $\text{HSi}_5\text{H}_{12}$ , 2 — «идеальный»  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ; для в и г: 3 —  $\text{HSi}_4\text{H}_{12}$ , 4 — «вакансионный»  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ .  $E_F$  — уровень Ферми кластеров, т. е. энергия верхней занятой МО.

форма ПС согласуется как с экспериментальными данными [11–13], так и с данными расчетов другими методами [9, 10, 14–16], хотя ширина валентной зоны кластера, определяемая разностью энергий верхней заполненной и нижней валентной МО, соответствующей  $s$ -состояниям, несколько меньше экспериментально определенной (12.5–14.0 эВ [11, 12]). Отметим, что разность энергий уровней  $1t_2$  и  $2t_2$  состояний составляет 4.7 эВ, что находится в хорошем согласии с данными  $K_pV$  рентгеноэмиссионных спектров [11–13], в которых расстояние между вершинами соответствующих пиков составляет 4.5 эВ. Разность энергий верхних валентных уровней  $6a_1$  и  $7a_1$  5.9 эВ и тоже хорошо согласуется с величиной 5.5 эВ, определенной из  $L_{2,3}$ -спектров [12, 13]. В целом можно заключить, что рассчитанные электронные характеристики кластера качественно правильно воспроизводят основные особенности электронной структуры объемного кремния.

3. Электронная структура вакансии. Прежде чем приступить к исследованию примесных центров в вакансиях решетки кремния, мы провели расчет электронной структуры самой вакансии, несмотря на то что имеется большое число экспериментальных (см. [17, 18] и ссылки в них), теоретических работ, выполненных различными методами: в модели сверхрешетки [19, 20], функций Грина [21, 22], ab initio с погружением кластера [23], обобщенных валентных связей с конфигурационным взаимодействием [24], а также работ [25, 26], посвященных исследованию энергетике и характеристикам состояний, вводимых в запрещенную зону полупроводника оборванными связями вакансии. Задача установления вакансионных состояний в зоне является, можно сказать, тестовой. Согласно данным различных расчетов, уровень, обусловленный вакан-

сий, лежит на 0.5–0.9 эВ выше края валентной зоны. Нами получено значение 0.9 эВ для уровня  $\dot{Z}t_2$ , заполненного двумя электронами и расположенного в запрещенной зоне исходного кластера.

Расчетываем вакансии с учетом геометрической релаксации окружения гораздо меньше: в [19] установлена релаксация внутрь и вне центра кластера на  $0.48d$ , а в [26] применение самосогласованного метода псевдопотенциала и ян-теллеровского искажения решетки дает смещение на  $0.1 \text{ \AA}$  вне центра кластера. Мы

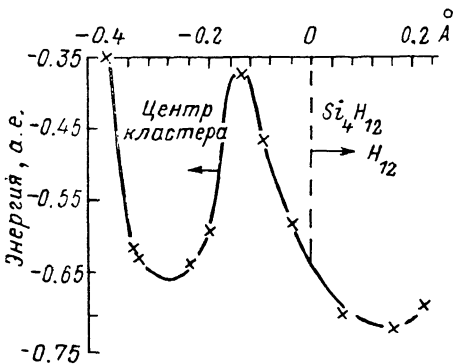


Рис. 2. Полная энергия кластера  $\square Si_4H_{12}$  при релаксации атомов кремния внутрь (отрицательные значения смещения) и вне (положительные) центра кластера.

Начало отсчета энергий — 1161 а. е.

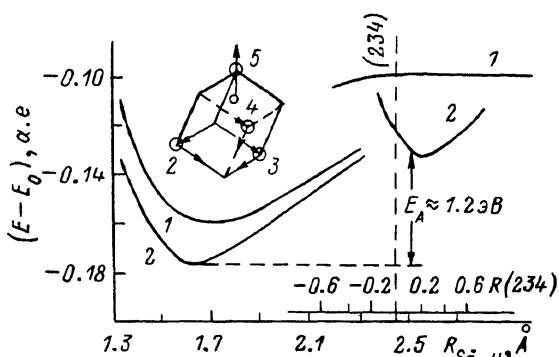


Рис. 3. Полная энергия кластера  $H+Si_4H_{12}$  в зависимости от смещения атома Н в направлениях  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$  без релаксации (1) и с тригональной релаксацией (2) ближайшего окружения.

В верхней части справа — полная энергия при смещении вблизи плоскости атомов  $Si_{2-4}$ .

провели учет релаксации атомов Si в кластере  $Si_4H_{12}$  без нарушения симметрии  $T_d$ . На рис. 2 результаты расчетов даны в виде кривой полной энергии кластера по координате смещения каркаса  $Si_4$  внутрь и вне от идеального положения. Видно, что релаксация ближайшего окружения вакансии выгодна в обе стороны, хотя, конечно, для более надежного подтверждения этого вывода необходимо включить в кластер следующие координационные сферы из атомов кремния. Величина релаксации составляет  $\sim 0.2 \div 0.3 \text{ \AA}$  от идеального положения. С целью выяснения зарядового состояния вакансии рассчитана электронная структура кластера  $\square Si_4H_{12}$  с введением на вакансии базисных функций кремния, что позволяет использовать стандартный малликовский анализ заселенностей для определения заряда на вакансии [27].

В таблице приведены величины зарядов на атомах как в исходном, так и в дефектных кластерах. Добавление электрона в систему не ведет к его захвату на локализованное состояние, которое могло бы быть связано с вакансией. Дополнительный электрон в кластере  $\square Si_4H_{12}^+$  равномерно делокализуется по всему окружению дефекта.

4. *Электронная структура гидрогенизированной вакансии.*  $HSi_4H_{12}$ . Для исследования изменений в электронном спектре кремния при насыщении одной из оборванных связей атомом водорода использованы результаты расчетов структуры кластера  $Si_4H_{12}+H$ . Атом Н помещался на оси  $\langle 111 \rangle$  (симметрия кластера  $C_{3v}$ ).

На рис. 3 приведена кривая полной энергии кластера при вариации смещения примесного атома. Минимум энергии достигается при  $R(Si-H)=1.56 \text{ \AA}$ . Дополнительный минимум расположен под плоскостью  $Si_{2-4}$  (верхняя правая часть рисунка) в непосредственной близости от нее. Рассчитанное нами равно.

Малликовские заряды (в e) на атомах и вакансиях в кластерах

Кластер	Центр	$Si_{1-4}$	H
$Si_4H_{12}$	0.025	-0.038	0.029
$\square Si_4H_{12}$	0.22	0.03	-0.029
$\square Si_4H_{12}^+$	0.25	-0.026	-0.096

весное положение примесного атома водорода находится в хорошем согласии с экспериментальной величиной  $R(\text{Si}_1-D)=1.6 \text{ \AA}$  [28].

В запрещенной зоне исходного кластера  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  расположены два уровня симметрии  $a_1$  и  $e$ , заполненные тремя электронами. При равновесном расстоянии  $R(\text{Si}-\text{H})$  в полной плотности состояний прорисовывается дополнительный пик, обусловленный  $s$ -состоянием при  $E=-13.2 \text{ эВ}$ , т. е. на  $\sim 6.5 \text{ эВ}$  ниже края валентной зоны, что отлично согласуется с данными фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) для гидrogenизированного аморфного кремния [29]. При больших отклонениях атома Н от равновесного положения этот пик исчезает.

Для исследования влияния тригонального искажения решетки вблизи дефекта проведены расчеты полной энергии кластера  $\text{H}+\text{Si}_4\text{H}_{12}$  при смещении атомов из плоскости  $\text{Si}_{2-4}$  внутрь по осям  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 010 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ , а  $\text{Si}_1$  — от центра

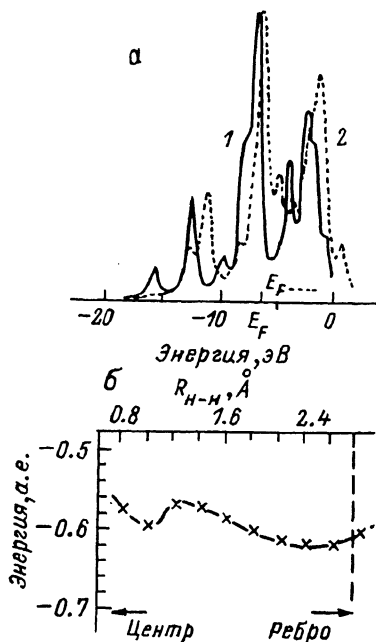


Рис. 4. Полные плотности состояний валентных и нижних проводящих зон (а) кластеров  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  (1),  $\text{H}_2\text{Si}_4\text{H}_{12}$  (2) ( $D_{2d}$ ) и полная энергия  $\text{H}_2+\text{Si}_4\text{H}_{12}$  (б) как функция расстояния  $R$  (Н—Н).

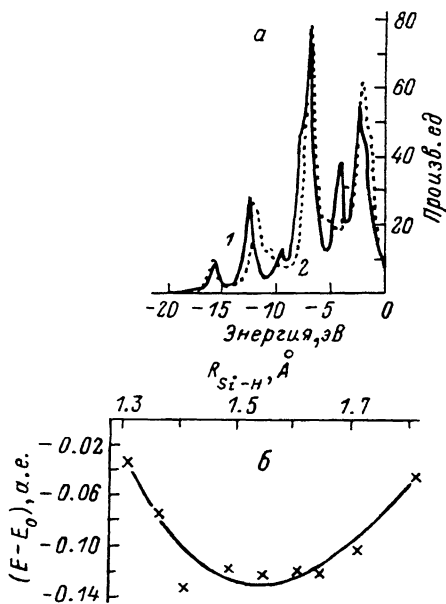


Рис. 5. Полные плотности состояний валентных и нижних проводящих зон (а) кластеров  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  (1),  $\text{H}_3\text{Si}_4\text{H}_{12}$  (2) и полная энергия кластера  $\text{H}_3+\text{Si}_4\text{H}_{12}$  (б) как функция одновременного смещения атомов водорода от плоскости  $\text{Si}_{2-4}$  параллельно ей.

на величину  $0.25 \text{ \AA}$ . Учет такой деформации ведет к небольшому выигрышу в энергии (рис. 3, кривая 2), однако относительное положение примесного атома остается прежним. На основании расчетов для энергии активации движения атома водорода можно сделать оценку в  $0.045 \text{ а. е.}$  Из соотношения  $E_A \approx 20 kT$  следует  $T \sim 520 \text{ К}$ . При такой температуре и выше водород будет свободно мигрировать по тетраэдрам кремния, содержащего вакансии.

$\text{H}_2\text{Si}_4\text{H}_{12}$ . Расчеты электронной структуры кластера  $\text{H}_2+\text{Si}_4\text{H}_{12}$  и определенные равновесной геометрии примесных атомов водорода проведены с использованием нерелаксированной геометрии исходного кластера. Атомы Н помещались на оси  $\langle 001 \rangle$  с координатами  $(0, 0, -Z)$  и  $(0, 0, Z)$ , т. е. симметрия кластера имеет тип  $D_{2d}$ . Результаты расчетов представлены на рис. 4. Полная энергия как функция расстояния Н—Н имеет два минимума, первый из которых соответствует удлиненной связи Н—Н, а второй — трехцентровым связям Si—Н—Si. Плотность состояний в запрещенной зоне остается довольно высокой, а в области  $s$ -состояний имеется пик плотности, проявляющийся в ФЭ спектрах [29].

$\text{H}_3\text{Si}_4\text{H}_{12}$ . Расчеты этого кластера проведены с использованием точечной группы симметрии  $C_{3v}$ , т. е. плоскость атомов  $\text{H}_{1-3}$  располагалась параллельно плоскости  $\text{Si}_{2-4}$ . На рис. 5 приведены полные плотности состояний валентных

и нижних проводящих зон вместе с кривой полной энергии как функции смещения плоскости  $H_{1-3}$  без учета релаксации геометрии исходного кластера. При этом расстояние  $R$  (H—H) менялось таким образом, что атомы H располагались на связи  $\square$ —Si с сохранением тетраэдрических углов. Поскольку точность интегрирования была недостаточно высокой, рассчитанные значения полной энергии имеют разброс. Подгонка по методу наименьших квадратов полиномом третьей степени дает равновесное значение смещения  $R(\text{Si—H}) = 1.52 \text{ \AA}$ , что близко к длине связи  $R(\text{Si—H}) = 1.48 \text{ \AA}$  в силанах [9].

Из рис. 5 видно, что плотность состояний в запрещенной зоне идеального кластера резко снижается по сравнению с рассмотренными выше случаями. Дальнейшее насыщение оборванных связей атомами водорода ведет к полному восстановлению энергетического спектра кремния [30].

5. *Заключение.* Внедрение от одного до четырех атомов водорода в вакансию кремния ведет к пассивации оборванных связей и последовательному вытеснению состояний из запрещенной щели идеального кристалла, спектр которого восстанавливается при полном насыщении оборванных связей четырьмя атомами водорода. Во всех случаях внедрения имеются стабильные геометрические конфигурации примесных центров.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Brodsky M. H., Title R. S., Weiser K., Pettit G. D. — Phys. Rev., 1969, v. B1, N 6, p. 2632—2642.
- [2] Moustakas T. D., Anderson D. A., Paul W. — Sol. St. Commun., 1977, v. 23, N 3, p. 155—158.
- [3] Economou E. N., Papaconstantantopoulos D. A. — Phys. Rev., 1981, v. B23, N 4, p. 2042—2045.
- [4] Knights J. C., Biegelsen D. K., Solomon I. — Sol. St. Commun., 1977, v. 22, N 2, p. 133—137.
- [5] Benton J. L., Doherty C. J., Ferris F. D., Flamm D. L., Kimerling L. C., Leamy H. J. — Appl. Phys. Lett., 1980, v. 36, N 8, p. 670—674.
- [6] Ellis D. E., Painter G. S. — Phys. Rev., 1970, v. B2, N 8, p. 2887—2898.
- [7] Gutsev G. L., Levin A. A. — Chem. Phys., 1980, v. 51, N 3, p. 459—471.
- [8] Kenton A. C., Ribarsky M. W. — Phys. Rev., 1981, v. B23, N 6, p. 2897—2910.
- [9] Johnson K. H., Kolari H. J., De Neufville J. P., Morel D. L. — Phys. Rev., 1980, v. B21, N 2, p. 643—647.
- [10] De Leo G. G., Fowler W. B., Watkins G. D. — Phys. Rev., 1984, v. B29, N 6, p. 3193—3207.
- [11] Wiech G., Zopf E. Band-Structure Spectroscopy of Metals and Alloys. London, 1973. 173 p.
- [12] Ершов О. А., Лукирский А. П. — ФТТ, 1966, т. 8, в. 7, с. 2137—2142.
- [13] Wiech G. — Z. Phys., 1967, v. 207, N 6, p. 428—445.
- [14] Hemstreet L. A. — Phys. Rev., 1977, v. B15, N 2, p. 834—836.
- [15] Lambrecht W. R. L., Andersen O. K. — Phys. Rev., 1986, v. B34, N 4, p. 2439—2449.
- [16] Могилева Л. М., Оношко Д. Е. — ФТП, 1986, т. 20, в. 5, с. 939—942.
- [17] Le Comber P. G., Spear W. E. — Phil. Mag., 1986, v. 53, N 1, p. L1—L4.
- [18] Song L. W., Benson B. W., Watkins G. D. — Phys. Rev., 1986, v. B33, N 2, p. 1452—1455.
- [19] Louie S. C., Schlüter M., Chelikowsky J. R., Cohen M. L. — Phys. Rev., 1976, v. B13, N 4, p. 1654—1663.
- [20] Ching W. Y., Huang M. Z. — Sol. St. Commun., 1986, v. 57, N 5, p. 305—307.
- [21] Bernholc J., Lipari N. O., Pantelides S. T. — Phys. Rev. Lett., 1978, v. 41, N 13, p. 895—899.
- [22] Baraff G. A., Schlüter M. — Phys. Rev., 1979, v. B19, N 10, p. 4965—4979.
- [23] Malvido J. C., Whitten J. L. — Phys. Rev., 1982, v. B26, N 8, p. 4458—4472.
- [24] Surratt G. T., Goddard W. A., III. — Phys. Rev., 1978, v. B18, N 6, p. 2831—2839.
- [25] Bernholc J., Lipari N. O., Pantelides S. T. — Phys. Rev., 1980, v. B21, N 8, p. 3545—3562.
- [26] Jaros M., Rodriguez C. O., Brand S. — Phys. Rev., 1979, v. B19, N 6, p. 3137—3151.
- [27] Gutsev G. L., Shul'ga Yu. M. — J. Phys., 1984, v. C17, N 18, p. 3269—3278.
- [28] Picraux S. T., Vook F. L. — Phys. Rev., 1978, v. B18, N 5, p. 2066—2077.
- [29] Von Roedern B., Ley L., Cardona M. — Phys. Rev. Lett., 1977, v. 39, N 24, p. 1576—1580.
- [30] Гуцев Г. Л., Мякенькая Г. С. — ФТП, 1987, т. 21, в. 5, с. 852—854.