

## САМОСОГЛАСОВАННЫЕ РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИМЕСНЫХ КЛАСТЕРОВ КРЕМНИЯ И АЛМАЗА

Грехов А. М.

Методом МОЛКАО ССП из первых принципов изучено влияние на электронную структуру кластеров кремния и алмаза топологического беспорядка, точечных дефектов (углерод, азот, кислород, сера), пар дефектов (углерод—углерод, алюминий—азот), сложных дефектов (алюминий—азот—углерод, бор—азот—углерод, бор—фосфор—углерод). Проведено сопоставление с экспериментом и другими расчетами. Полученные данные о распределении зарядов, положении энергетических уровней, вкладах атомных орбиталей могут быть использованы для объяснения наблюдаемых свойств новых материалов на основе кремния.

Свойства кремния и алмаза зависят от природы вводимых примесей, типа образуемых комплексов, степени совершенства структуры [1, 2]. Дефекты разной природы создают локальные уровни в запрещенной зоне, в связи с чем стоит вопрос об интерпретации этих энергетических состояний.

Настоящая работа предпринята с целью определения природы и свойств дефектов в кремнии и алмазе на количественной основе [3, 4]. С использованием кластерного МОЛКАО ССП ab initio подхода рассмотрено влияние на электронную структуру: 1) топологического беспорядка — разупорядочения длин связей и валентных углов; 2) точечных дефектов (C, N, O, S); 3) пар дефектов (C+C, Al+N); 4) комплексов дефектов (Al+N+C, B+N+C, B+C+C, B+P+C, B+P+C+C). Последние входят в состав спалонов (новых керамических веществ на основе кремния, алюминия, кислорода и азота), обладающих повышенными прочностными и теплостойкими характеристиками.

*Геометрия и состав кластеров, метод расчета.* Расчеты проводились на ЭВМ ЕС 1060 с использованием программ Гауссиан-76, в которых реализованы однодетерминантные спин-ограниченный метод Хартри—Фока и спин-неограниченный метод Хартри—Фока МОЛКАО ССП (STO-3G базис).

В качестве фрагмента структуры выбран кластер  $[\text{SiSi}_4\text{H}_{12}]$ , содержащий 5 атомов кремния и 12 атомов водорода в тетраэдрической координации ( $b_{\text{Si-Si}} = 0.235$  нм,  $b_{\text{Si-H}} = 0.148$  нм) [5, 6]. Атомы водорода насыщают оборванные связи и играют роль эффективного потенциала, в котором находится кластер  $[\text{Si}_5]$ . Для алмаза выбирался аналогичный кластер. Атомы C, N, O, S помещались вместо атомов кремния в центре кластера. При рассмотрении комплексов дефектов атомы B, C, N, O, Al, P помещались поочередно вместо атомов кремния (см. таблицу). Вводился разброс длин связей ( $\pm b_i$ ) и углов между связями ( $\pm \alpha_i, \beta_i$ ).

### Результаты расчетов и обсуждение

Разупорядоченные кластеры. Изменение электронной структуры нормальной кристаллической базы кремния при топологическом разупорядочении решетки рассмотрено на примере кластеров 1—5 (см. таблицу). Длина связи Si—H и углы между связями оставались неизменными, а длины связей Si—Si кластера 1 симметрично изменялись в пределах  $\pm 4\%$  относительно значения  $b_{\text{Si-Si}} = 0.235$  нм. При неизменных тетраэдрических углах варьировались длины связей (кластер 4). В кластере 5 введен разброс длин связей, валентных и ди-

Данные о кластерах

Кластер, геометрические параметры, нм	Полная энергия кластера, а. е.	Полный спин	Заряды на атомах (в долях  e )
1. [Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Si-Si</sub> = 0.235 b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-1435.0493	S=0	Si1: +0.043 Si2÷Si5: +0.466 H: -0.159
2. [Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Si-Si</sub> = 0.225 b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-1435.0623	S=0	Si1: +0.023 Si2÷Si5: +0.469 H: -0.158
3. [Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Si-Si</sub> = 0.245 b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-1435.0148	S=0	Si1: +0.059 Si2÷Si5: +0.464 H: -0.160
4. [Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Si-Si</sub> = 0.2; 0.225; 0.25; 0.235 b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-1435.0113	S=0	Si1: +0.021 Si2÷Si5: +0.473; 0.471; 0.47; 0.457 H: -0.155; -0.159
5. [Si <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Si-Si</sub> = 0.2; 0.225; 0.235; 0.25 α = 100.5; 109; 119° β = 110; 125° b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-1435.0007	S=0	Si1: +0.017 Si2÷Si5: +0.472; 0.456; 0.472; 0.477 H: -0.153; -0.163
6. [OSi <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Si-Si</sub> = 0.235 b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-1222.8436	S=0	O: -0.243 Si: +0.536 H: -0.158
7. [SSi <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Si-Si</sub> = 0.235 b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-1542.2796	S=0	S: +0.088 Si: +0.46 H: -0.16
8. [CSi <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>C-Si</sub> = 0.235 b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-1186.5638	S=0	C: -0.346 Si: +0.56 H: -0.159
9. [CSi <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>C-Si</sub> = 0.235 b <sub>Si-H</sub> = 0.200	-1185.4474	S=0	C: -0.327 Si: +0.511 H: -0.145
10. [CCSi <sub>3</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>C-C</sub> = b <sub>C-Si</sub> = 0.235 b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-938.0441	S=0	C1: -0.239 C2: -0.058 Si: +0.584 H: -0.029; -0.154
11. [C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>C-C</sub> = 0.154 b <sub>C-H</sub> = 0.101	-193.9807	S=0	C1: +0.092 C2÷C5: -0.251 H: +0.076
12. [SiC <sub>4</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Si-C</sub> = 0.194 b <sub>C-H</sub> = 0.101	-442.2276	S=0	Si: +0.881 C: -0.427 H: +0.069
13. [SiSiC <sub>3</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Si-Si</sub> = b <sub>Si-C</sub> = 0.194 b <sub>Si-H</sub> = b <sub>C-H</sub> = 0.148	-689.8789	S=0	Si1: +0.67 Si2: +0.676 C: -0.419 H: +0.068
14. [AlNSi <sub>3</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Al-N</sub> = b <sub>Al-Si</sub> = 0.235 b <sub>N-H</sub> = b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-1156.2622	S=0	Al: +0.522 N: -0.24 Si: +0.327 H: +0.132 ÷ -0.19
15. [AlNCSi <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ] b <sub>Al-N</sub> = b <sub>Al-C</sub> = = b <sub>Al-Si</sub> = 0.235 b <sub>N-H</sub> = b <sub>C-H</sub> = = b <sub>Si-H</sub> = 0.148	-907.8052	S=0	Al: +0.652 N: -0.244 C: -0.194 Si: +0.339 H: +0.138 ÷ -0.185

Кластер, геометрические параметры, нм	Полная энергия кластера, а. е.	Полный спин	Заряды на атомах (в долях  e )
16. [NPSi <sub>3</sub> H <sub>12</sub> ] $b_{N-P} = b_{N-Si} =$ $= b_{P-Si} = 0.235$ $b_{P-H} = b_{Si-H} = 0.148$	-1254.062	$S=0$	N: -0.267 P: +0.373 Si: +0.54 H: -0.077 ÷ -0.167
17. [BCSi <sub>3</sub> H <sub>12</sub> ] $b_{B-C} = b_{B-Si} = 0.235$ $b_{C-H} = b_{Si-H} = 0.148$	-923.1045	$S=1/2$	B: -0.112 C: -0.027 Si: +0.509 H: +0.036 ÷ -0.17
18. [BC <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ] $b_{B-C} = b_{B-Si} = 0.235$ $b_{C-H} = b_{Si-H} = 0.148$	-676.6220	$S=1/2$	B: +0.052 C: -0.197 Si: +0.522 H: +0.116 ÷ -0.174
19. [BCNSi <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ] $b_{B-C} = b_{B-N} =$ $= b_{B-Si} = 0.235$ $b_{C-H} = b_{N-H} =$ $= b_{Si-H} = 0.148$	-692.9272	$S=0$	B: +0.052 N: -0.197 C: -0.093 Si: +0.522 H: +0.116 ÷ -0.174
20. [BCPSi <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ] $b_{B-C} = b_{B-P} =$ $= b_{B-Si} = 0.235$ $b_{C-H} = b_{P-H} =$ $= b_{Si-H} = 0.148$	-976.3951	$S=0$	B: -0.045 P: +0.422 C: -0.103 Si: +0.502 H: -0.017 ÷ -0.179
21. [BPSi <sub>3</sub> H <sub>12</sub> ] $b_{B-P} = b_{B-Si} = 0.235$ $b_{P-H} = b_{Si-H} = 0.148$	-1224.8975	$S=0$	B: -0.167 P: +0.416 Si: +0.481 H: -0.023 ÷ -0.185
22. [BPC <sub>2</sub> SiH <sub>12</sub> ] $b_{B-P} = b_{B-C} =$ $= b_{B-Si} = 0.235$ $b_{P-H} = b_{C-H} =$ $= b_{Si-H} = 0.148$	-727.8897	$S=0$	B: +0.071 P: +0.43 C: -0.092 Si: +0.523 H: -0.01 ÷ -0.17

эдрических углов. Искажения типа «дыхания» увеличивают или уменьшают «ширину запрещенной зоны» кластера. При этом изменяется и расстояние между уровнями в «валентной зоне» и «зоне проводимости». Введение разброса длин связей и углов между связями приводит к снятию вырождения. Потолок валентной зоны незначительно смещается во всех кластерах, тогда как положение дна зоны проводимости зависит от искажений структуры. Разупорядочение структуры приводит к двум основным эффектам: «размыванию» пиков плотности состояний и изменению ширины запрещенной зоны.

**Точечные дефекты VI группы.** Такие халькогенидные примеси, как кислород и сера, играют существенную технологическую роль в кремнии. Кислород — широко распространенная примесь в кремнии, получаемом по методу Чохральского, сера — потенциальный кандидат для устройств термического отображения и ИК детектирования. В литературе возникла дискуссия [7] по поводу обнаруженной расчетами тенденции обращения уровней кислорода и серы. Известно, что атомные энергии ионизации халькогенидов увеличиваются по мере перехода от теллура к кислороду. Несамосогласованный расчет методом функций Грина [8] подтвердил эту тенденцию: уровень в запрещенной зоне становился более глубоким относительно дна зоны проводимости по мере продвижения от примеси замещения (теллур) к кислороду. Однако согласованный расчет из первых принципов методом функций Грина [9] и расчет методом МПДП [7] показали обратное: уровень кислорода оказался более мелким по отношению к дну зоны проводимости, чем уровень серы. В нашем расчете для примесей замещения (см. таблицу и рис. 1) уровень кислорода s-типа лежит

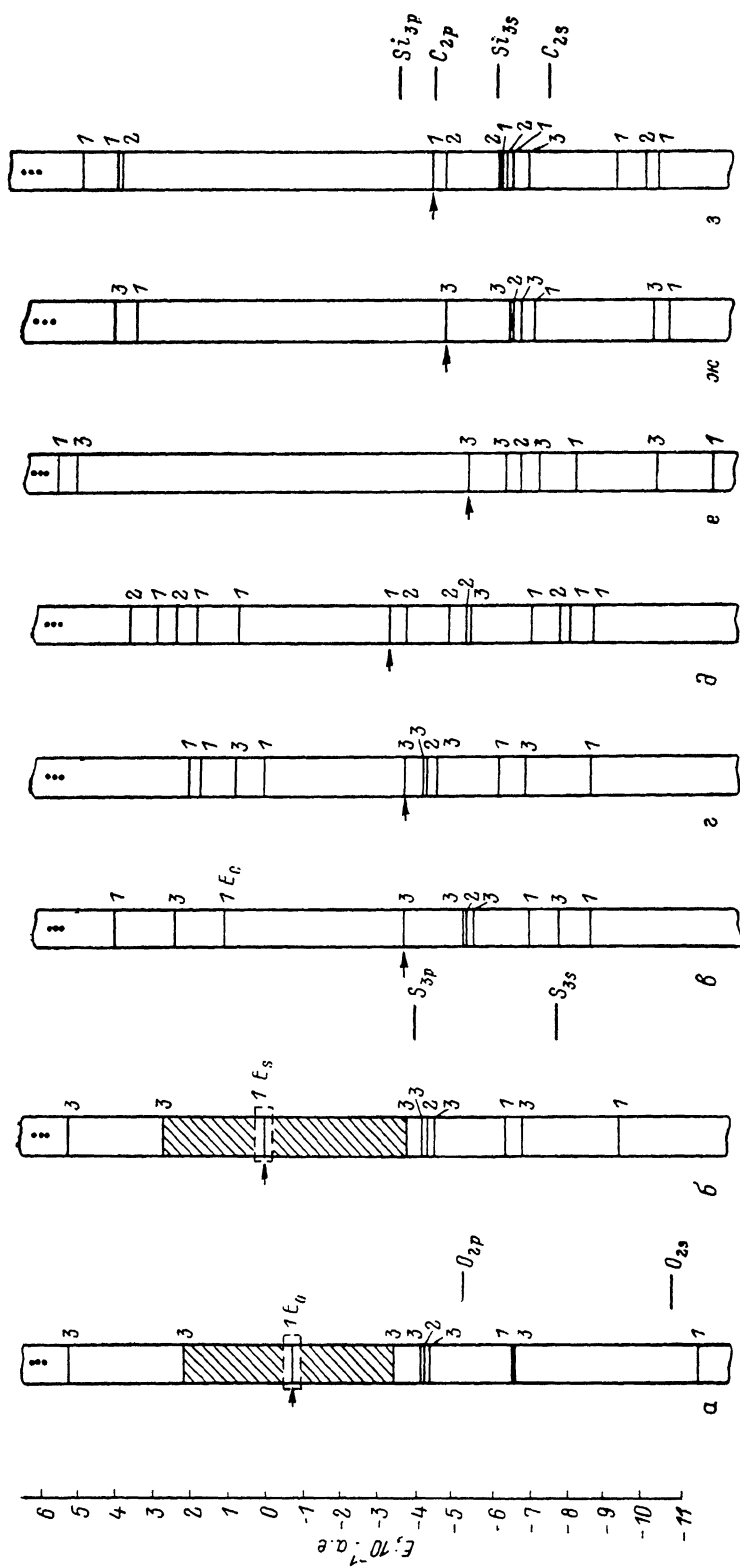


Рис. 1. Орбитальные энергии кластеров из таблицы.

*a* — 6, *б* — 7, *в* — 8, *г* — 9, *д* — 10, *е* — 11, *ж* — 12, *з* — 13. Здесь и на рис. 2 стрелкой отмечен последний заполненный уровень энергии. Цифры обозначают кратность вырождения термина. Нанесены атомные энергетические состояния [10].

глубже уровня серы  $s$ -типа (для кислорода отношение глубины залегания  $E_0$  уровня в запрещенной зоне относительно дна зоны проводимости к ширине запрещенной зоны  $\Delta E$  составляет величину  $E_0/\Delta E \sim 0.5$ , для серы  $E_0/\Delta E \sim 0.4$ ). Для серы это удовлетворительно согласуется с теоретическими и экспериментальными данными [10, 11] ( $\sim 0.3$ ). Заряд на атоме O (см. таблицу) отрицательный ( $-0.243 |e|$ ), а на атоме S положительный ( $+0.088 |e|$ ), что согласуется со шкалой электроотрицательности Полинга.

И з о в а л е н т н ы е п р и м е с и. «Законченной теории изовалентных примесей в полупроводниках пока нет» [12], а большинство теоретических работ, направленных на изучение изовалентных примесей, основано на модели Костера—Слэтера [13] и полуэмпирическом методе функций Грина [14, 15]. На основе квантово-химических методов с учетом релаксации решетки электронная структура изовалентных примесей (C, Ge, Ti) и их комплексов с вакансиями изучена в работе [4]. Данные расчета кластеров 8—13 (см. таблицу) представлены на рис. 1. Рассмотрены случаи образования пары C  $\rightarrow$  C+C в кремнии (рис. 1,  $e-d$ ) и пары Si  $\rightarrow$  Si+Si в алмазе (рис. 1,  $e-z$ ). Углерод в кремнии (кластер 8) более электроотрицателен, чем кремний, и имеет заряд  $-0.346 |e|$ , который уменьшается с увеличением расстояния Si—H (кластер 9). Глубина залегания уровня  $2s$ -типа  $\sim 0.2335$  а. е. (рис. 1,  $e$ ) составляет  $E_C/\Delta E \sim 0.2$ , а по данным работы [16]  $\sim 0.15$  относительно дна зоны проводимости. Однако мы не склонны считать только данный уровень обусловленным наличием атома C. Так, в волновые функции состояний  $+0.3645$  и  $-0.2486$  а. е. существенный вклад дает  $2p$ -функция углерода. Не испытывают «подмешивания» углеродных функций лишь состояния вблизи  $-0.42$  ( $3p$ -типа) и  $-0.66$  а. е. ( $3s$ -типа). Введение атома C (второго) понижает симметрию системы и снимает вырождение уровней (рис. 1,  $d$ ). Характер изменения электронной структуры алмаза при введении атомов Si аналогичен (рис. 1,  $e-z$ ). Волновые функции уровней  $0.4647$  ( $3s$ -типа),  $0.5228$  и  $-0.3633$  а. е. ( $3p$ -типа) содержат существенный вклад атомных орбиталей Si (рис. 1,  $ж$ ). Изовалентные примеси и их пары существенно влияют на характер волновых функций краев зон, и могут изменять ширину запрещенной зоны и перераспределять плотность электронных состояний в зонах.

П а р ы д е ф е к т о в в Al—N, N—P. Азот в кремнии привлекает внимание исследователей [16] тем, что проявляет себя совершенно иначе, чем другие примеси V группы (P, As, Sb), приводящие к возникновению мелких уровней. Внедренные атомы N в решетке кремния обладают высокой подвижностью, что приводит к богатым возможностям и комплексообразования, и появления азота в решетке не только в простой атомной форме.

Анализ орбитальных энергий кластеров показывает, что при введении атомов Al—N потолок валентной зоны  $-0.2114$  а. е. (вклад  $3p$ -состояния Al) смещается меньше, чем дно зоны проводимости  $0.1633$  а. е. (вклад  $2s$ - $2p$ -состояний N) (рис. 2,  $a$ ). Введение атома C (рис. 2,  $b$ ) практически не изменяет ширины запрещенной зоны и характера волновой функции дна зоны проводимости. К волновой же функции потолка валентной зоны «подмешиваются»  $2p$ -орбитали углерода. Введение пары атомов N—P (рис. 2,  $в$ ) приводит к тому, что волновые функции последнего заполненного и первого незаполненного уровней содержат существенный вклад орбиталей азота и фосфора.

В л и я н и е к о м п л е к с о в C н а у р о в н и б о р а. Кластеры 17, 18 (см. таблицу) моделируют сложные дефекты, содержащие бор и углерод. Некоторые из них могут возникать в сплавах и керамиках на основе кремния за счет добавления легирующих примесей или «химических модификаторов». В [17] экспериментально показано, что энергия ионизации примеси донора или акцептора в сплаве Si—Ge зависит от окружения атомами Si и Ge вблизи примеси. Основное влияние на энергии примеси B и In в сплавах Si—Ge оказывает композиция ближайшего окружения, а не общий средний состав сплава. На рис. 2 представлены результаты расчета конфигураций B—C и B—C—C. Интерпретация изменения положения уровня бора в запрещенной зоне затруднена из-за появления у дна зоны проводимости состояний, в которые существенный вклад вносит углерод. Определенно можно говорить о том, что с бором связаны уровень  $+0.09862$  (рис. 2,  $г$ ) и уровень  $+0.11199$  а. е. (рис. 2,  $д$ ), положение которого не изменяется заметно при введении еще одного атома углерода.

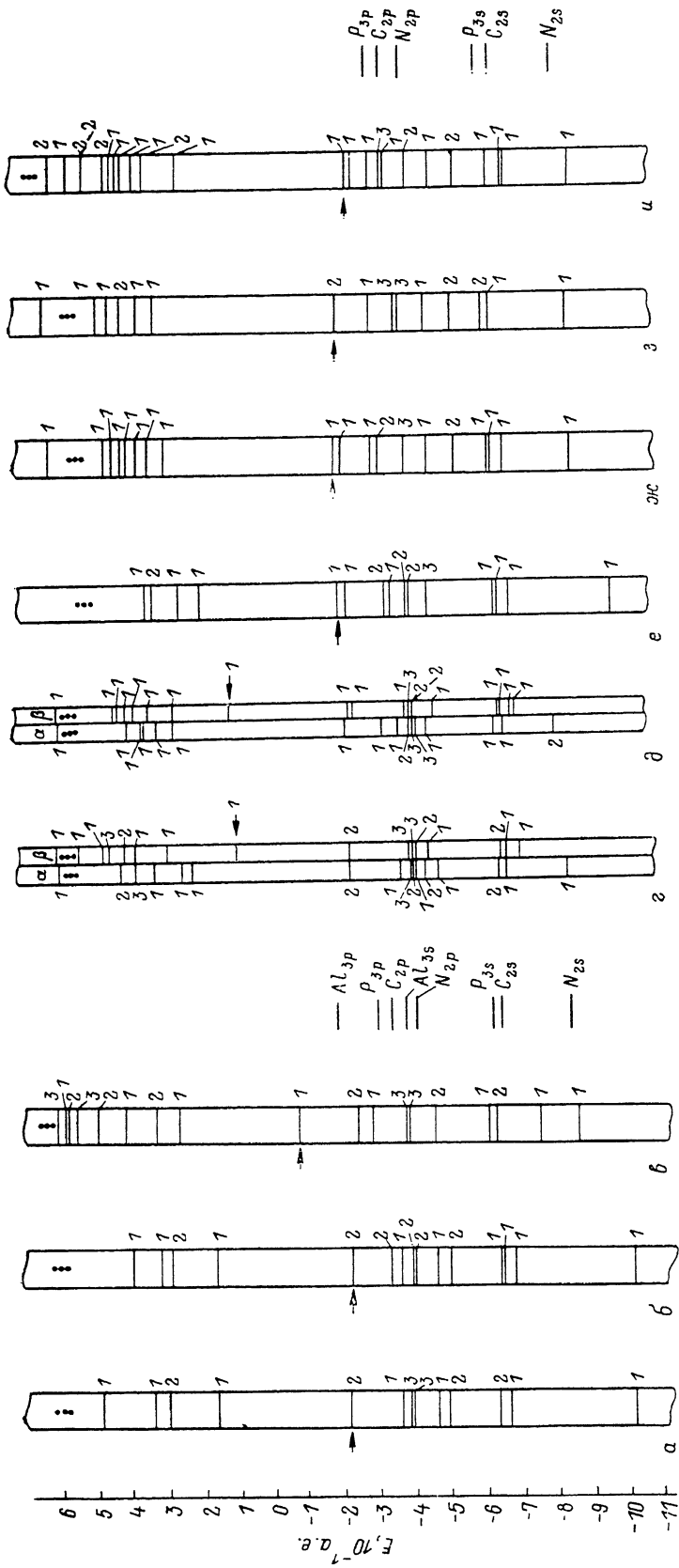


Рис. 2. Орбитальные энергии кластеров из таблицы.

а — 14, б — 15, в — 16, г — 17, д — 18, е — 19, ж — 20, з — 21, и — 22.

Комплексы дефектов. Влияние компенсации азотом и фосфором в присутствии изовалентной примеси С рассмотрено на примере конфигураций ВС—ВN—ВСР (кластеры 17, 19, 20 в таблице; рис. 2, *е, ж*). Положение потолка валентной зоны «не чувствительно» к типу примеси (ср. рис. 2, *е* и *ж*), тогда как при введении азота ширина валентной зоны больше, а расстояние между последним заполненным и первым незанятым уровнями меньше, чем в случае фосфора.

Влияние углерода на донорно-акцепторную пару изучено на примере конфигураций ВР—ВРС—ВРС<sub>2</sub> (кластеры 21, 20, 22 в таблице; рис. 2, *з, ж, и*). Наблюдается уменьшение отрицательного заряда на атоме В и он становится положительным (см. таблицу). Дно зоны проводимости понижается (ср. рис. 2, *з, ж, и*), ширина валентной зоны увеличивается, а ширина запрещенной зоны уменьшается.

*Выводы.* Настоящая работа является первой попыткой на основе единого формализма проанализировать набор различных актуальных нарушений структуры кремния, в которых существенную роль играет ближний порядок. Условно уровни, образованные рассматриваемыми дефектами, можно разделить на несколько классов: 1) уровни дефекта (искажения решетки, примесного атома), аналогичные состояниям свободного атома; 2) уровни атомов матрицы, ближайших к примеси, подвергнутые химическому сдвигу; 3) уровни, обусловленные связыванием примесного атома с атомами окружения. Показано, что последние имеют сложное поведение (например, при введении изовалентных примесей, компенсации) и являются важными в определении свойств системы. Возникают уровни, принадлежащие к третьему классу, в запрещенной зоне, которые могут быть и *s*-, и *p*-типа.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Newman R. C. — Rep. Prog. Phys., 1982, v. 45, N 10, p. 1163—1210.
- [2] Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. М., 1985. 304 с.
- [3] Грехов А. М., Гуныко В. М., Клапченко Г. М., Цяцченко Ю. П. — ФТТ, 1985, т. 27, в. 1, с. 285—287.
- [4] Шаховцов В. И., Грехов А. М., Гуныко В. М. — Препринт ИФ АН УССР. Киев, 1986. 30 с.
- [5] Kenton A. C., Ribarsky M. W. — Phys. Rev. B, 1981, v. 23, N 6, p. 2897—2910.
- [6] Грехов А. М., Гуныко В. М., Клапченко Г. М., Цяцченко Ю. П. — Теор. и эксперим. химия, 1984, т. 20, в. 4, с. 477—482.
- [7] Singh R. K., Sahn S. N., Singh V. A., Corbett J. W. — Phys. Lett., 1985, v. 112A, N 3-4, p. 175—177.
- [8] Hjalmarson H. P., Vogl P., Wolford D. J., Dow J. D. — Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, N 12, p. 810—813.
- [9] Singh V. A., Lindelfelt U., Zunger A. — Phys. Rev. B, 1983, v. 27, N 8, p. 4909—4913.
- [10] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи. М., 1983. 381 с.
- [11] Pantelides S. T., Sah C. T. — Phys. Rev. B, 1974, v. 10, N 2, p. 638—658.
- [12] Баженов В. К., Фистуль В. И. — ФТП, 1984, т. 18, в. 8, с. 1345—1362.
- [13] Бассано Ф., Паррavicини Дж. П. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. М., 1982. 391 с.
- [14] Махмудов А. Ш., Хакимов З. М., Левин А. А. и др. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 7, с. 2159—2165.
- [15] Юнусов М. С., Пулатова Д. С., Махмудов А. Ш., Мирзаев А. А. — В кн.: Тез. XII совещ. по теории полупроводников, ч. II. Ташкент, 1985, с. 311—312.
- [16] Sprenger M., Sieverts E. G., Muller S. H., Ammerlaan C. A. J. — Sol. St. Commun., 1984, v. 51, N 12, p. 951—955.
- [17] Baron R., Young M. H., Winston H., Kimura H., Mitchard G. S., McGill T. C. — In: Inst. Phys. Conf. Ser. N 59, Ch. 4. N. Y., 1981, p. 235—240.

Получена 30.12.1987  
Принята к печати 14.03.1988