

非晶硅电子结构的 EHT 理论研究

韩圣浩 戴国才

(山东大学物理系, 济南)

1988年5月3日收到

本文用 EHT 方法对 $\text{Si}_{14}\text{H}_{16}$ 原子团的电子态密度性质进行了多种情况下的计算分析。计算结果表明, 非晶硅与单晶硅电子态密度谱的区别主要发生在 B 峰与 C 峰之间, 而不是通常所认为的 A 峰与 B 峰之间, 这与 Hayes 的 XPS 实验结果一致。据我们计算分析, 得出产生这一区别的主要原因是键角和二面角无序, 而不是以前人们所认为的键角的单一无序。

主题词: 非晶硅, 电子态密度, EHT

一、前言

EHT^[1] 方法和其他量子化学方法应用于非晶态半导体电子结构的研究, 越来越受到人们的重视。它的基本原理是利用某些经验参数对哈密顿矩阵元进行简化修正, 以便达到求解薛定谔方程的目的。该方法最大的特点是能处理某些固体能带理论束手无策的一些问题, 尤其是非晶态问题, 因为能带理论强调的是周期性和长程序, 而非晶态材料只是短程基本有序及长程无序。近年来许多人已利用 EHT 方法对非晶态材料的一些问题进行了计算, 如 Tong^[2] 等人计算了 a-Ge 的电子态密度, 结果与实验符合很好。蒋平^[3] 等人用此方法计算了较小硅原子团的电子态密度, 也得出了比较满意的结果。张开明^[4] 等人曾成功地把 EHT 方法应用于表面的研究(如杂质吸附, 表面原子驰豫等等)。所以 EHT 方法已被实践证明是一种有效的理论方法, 把它应用于非晶硅电子结构某些问题的研究是合理的。

对非晶硅电子结构的研究, 为人们从根本上认识和掌握非晶硅材料的性质起着关键作用, 因为迄今为止非晶硅材料的一些基本问题仍未得到解决, 如它的掺杂机理、带隙特性以及键合形态等问题。对非晶硅电子结构的研究, 人们已做了大量的工作, 从理论和实验上都得出了 a-Si 电子态密度谱的分布, 给出了 a-Si 电子态密度谱区别于 c-Si 电子态密度谱的主要特征。但由于人们的实验或理论方法的差异, 得出的结果也不尽相同, 主要有以下两种观点:

Joannopoulos^[5] 认为: a-Si 电子态密度谱区别于 c-Si 电子态密度谱的主要特征, 是在 c-Si 谱中清楚显现的三个峰(A 峰、B 峰、C 峰)对 a-Si 发生弥合, 弥合主要出现在 A 峰与 B 峰之间。B 峰被认为是 c-Si 的金刚石结构所产生的六原子环形成的。Joannopoulos^[6] 认为发生弥合的原因主要是由于 a-Si 中键角偏离了晶态结构, 使 a-Si 中不只存在六原子环, 也会出现其他种类的成键环, 特别是奇数环(如五环、七环等), 这样一种多环结

构,在A峰与B峰之间产生许多峰,使A峰与B峰发生弥合。这一观点也是以前人们通常所采用的观点。

Hayes^[7]等人给出了与之完全不同的实验结果,即a-Si与c-Si电子态密度谱的区别主要发生在B峰与C峰之间;B峰与C峰发生弥合,A峰基本不变。通过相应的理论计算,他认为B峰与C峰发生弥合的主要原因是a-Si中二面角的无序。我们采用EHT方法和原子团模型计算了不同无序状态下硅原子团的电子态密度,在计算结果的基础上,给出了我们的观点。

二、计算结果与分析

计算采用的是原子团模型。首先对大原子团Si₄₄H₆₀进行了计算。该原子团取法具有Td群对称性,即中间一个硅原子,近邻四个,次近邻十二个,外层三十个,最外层六十个悬挂键用氢原子饱和。硅-硅键长取2.35 Å,硅-氢键长改1.48 Å。计算所用参数见表1。计算硅原子团态密度时去掉了边界饱和氢原子的局域态密度。

表1 计算所用参数

	Si		H
	3s	3p	1s
轨道指数 $\rho^{(e)}$	1.6344	1.4284	1.05
电离势 $I^{(10)}(z,u)$	0.5514	0.2871	0.4998
K	1.5	1.7	1.5

图1是有序状态下硅原子团电子态密度的计算结果(高斯展宽系数0.2 eV)。该结果与实验及其他精确理论计算结果基本相符^[8]。

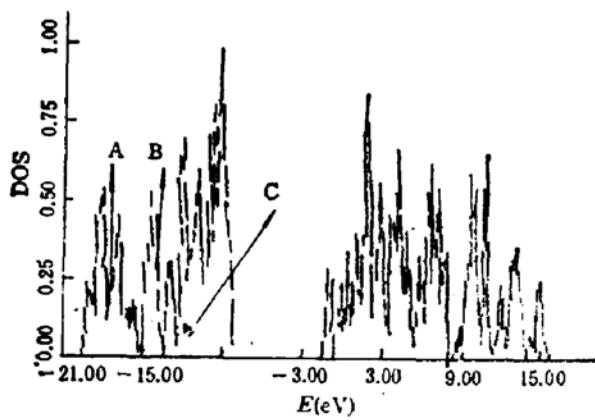


图1 有序状态下, Si₄₄ 原子团电子态密度

图2(a), (b), (c)分别是不同无序状态下硅原子团的电子态密度(高斯展宽系数0.2 eV),无序模型是在原有序模型的基础上通过计算机随机产生的。

通过图2(a), (b), (c)和图1的电子态密度结果比较,我们看出,各种无序状态下的价带谱都发生了不同程度的弥合,但弥合主要发生在B峰与C峰之间。这一计算结果与

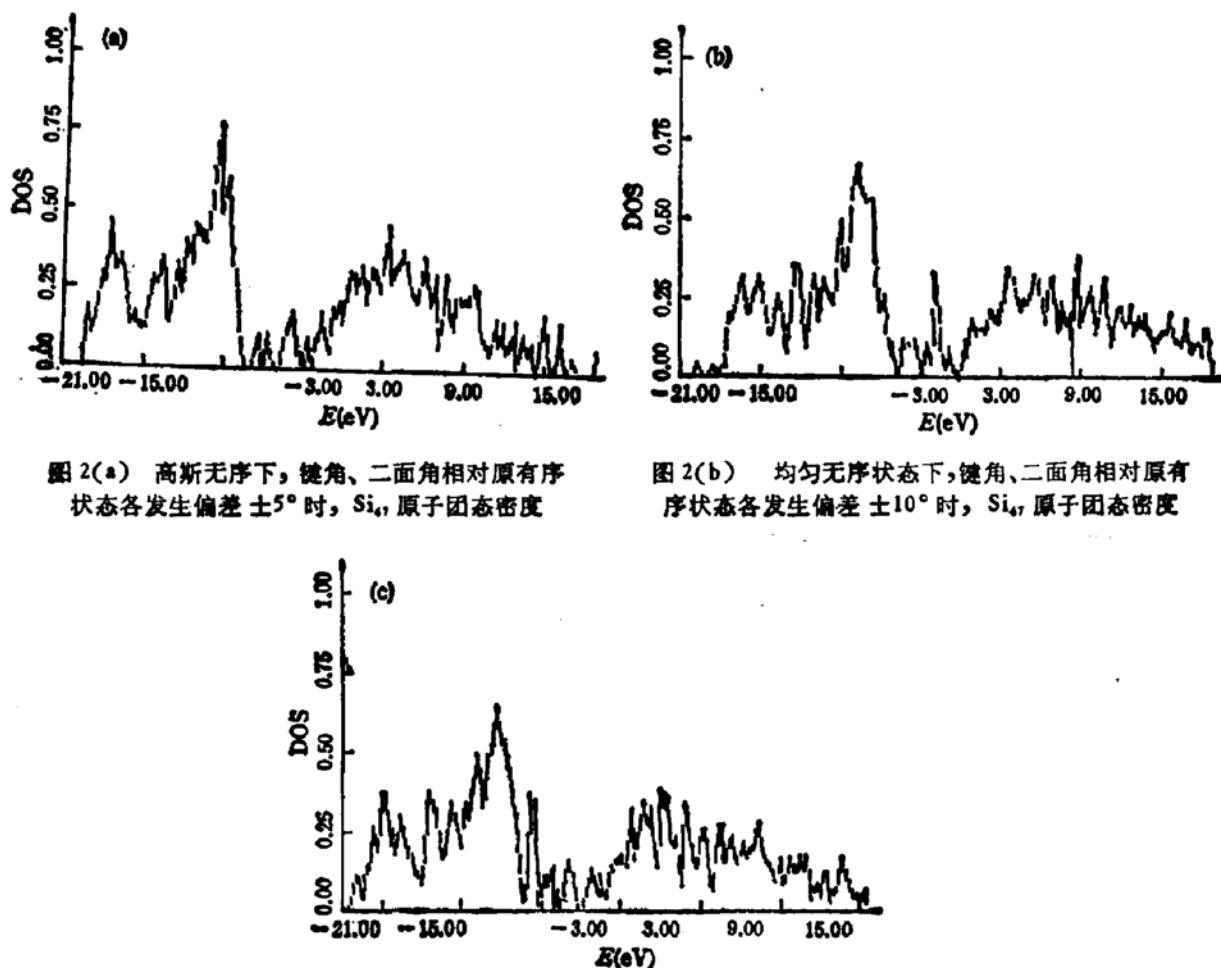


图 2(a) 高斯无序下, 键角、二面角相对原有序状态各发生偏差 $\pm 5^\circ$ 时, Si_4^+ 原子团态密度

图 2(b) 均匀无序状态下, 键角、二面角相对原有序状态各发生偏差 $\pm 10^\circ$ 时, Si_4^+ 原子团态密度

图 2(c) 均匀无序状态下, 键角相对原有序状态发生偏差 $\pm 10^\circ$ 时, Si_4^+ 原子团态密度

Hayes^[7] 等人的 XPS 实验结果一致。

为了进一步探究键角、二面角对 a-Si 区别于 c-Si 电子态密度谱中所起的作用, 我们又利用计算机随机产生, 对均匀无序状态下, 相对原有序状态, 键角分别发生偏差 $\pm 10^\circ$ 、 $\pm 15^\circ$ 、 $\pm 20^\circ$, 二面角分别发生偏差 $\pm 10^\circ$ 、 $\pm 20^\circ$ 五种情况下的 $\text{Si}_{14}\text{H}_{36}$ 原子团的电子态密度进行了计算。该原子团的有序状态仍具有 T_d 群对称性, 即中间一个硅原子, 近邻四个, 次近邻十二个, 外层悬挂键由三十六个氢原子饱和。计算所用参数, 硅-硅键长, 硅-氢键长仍按前取。计算结果见图 3(a), (b), (c) 和图 4(a), (b)。

由图 3(a), (b), (c) 看出, 随键角偏差越大, 无序扰动越强, 态密度形状偏离晶态越大。态密度形状变化主要发生在 B 峰与 C 峰之间, 直至 B 峰与 C 峰之间的谷被填平, A 峰与 B 峰之间变化甚微。

图 4(a), (b) 对二面角无序时态密度的计算也显示了同样结果。

由此我们得出, 键角和二面角无序对态密度谱有着相似的影响, 不能单纯地把其中的一种因素(例键角)看成是产生 a-Si 与 c-Si 电子态密度谱的主要原因。综合我们的计算结果(图 1—图 4)和所用的模型, 我们认为, 二面角和键角的变化是相互关联的, 它们不是两个独立的参量, 二者的变化都可能导致物体内弱键和断键的形成, 六原子环结构的破坏和多环的出现等等, 由此造成了 a-Si 电子态密度谱与 c-Si 电子态密度谱的区别。

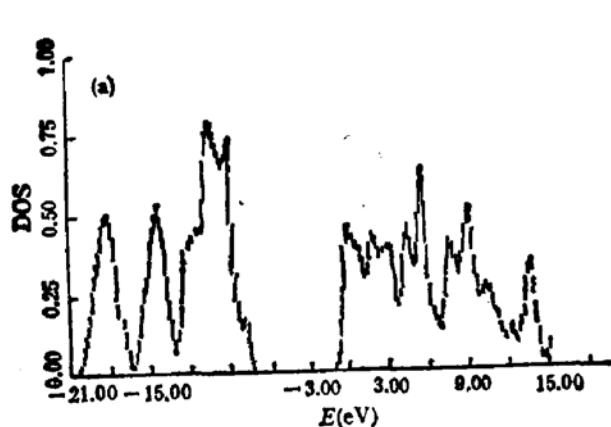


图 3(a) 均匀无序状态下键角偏差 $\pm 10^\circ$ 时 Si₁₁
原子团态密度(高斯展宽系数 0.4eV)

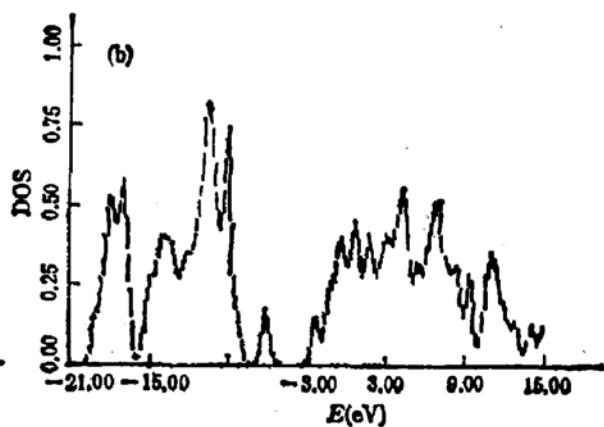


图 3(b) 均匀无序状态下键角偏差 $\pm 15^\circ$ 时 Si₁₁
原子团态密度(高斯展宽系数 0.4eV)

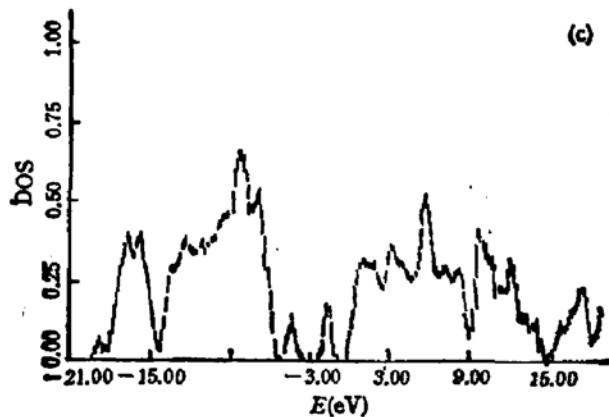


图 3(c) 均匀无序状态下键角偏差 $\pm 20^\circ$ Si₁₁ 原子团态密度(高斯展宽系数 0.4eV)

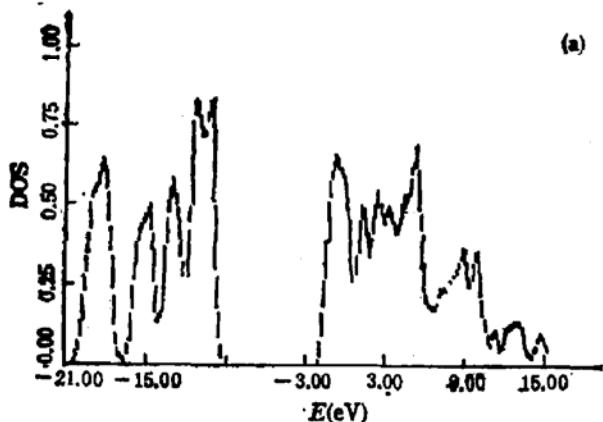


图 4(a) 均匀无序状态下二面角偏差 $\pm 10^\circ$ 时 Si₁₁
原子团态密度(高斯展宽系数 0.4eV)

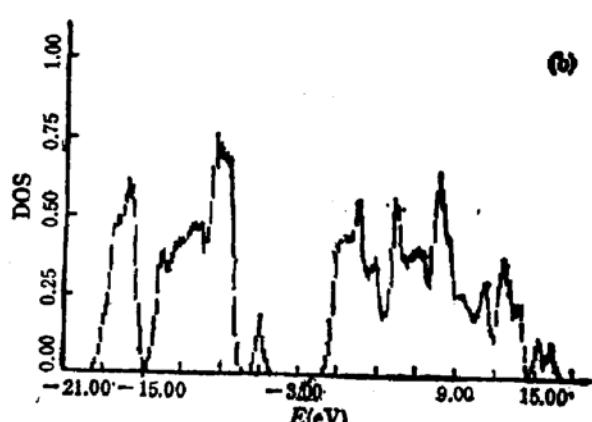


图 4(b) 均匀无序状态下二面角偏差 $\pm 20^\circ$ 时
Si₁₁ 原子团态密度(高斯展宽系数 0.4eV)

三、结 论

综上所述可以得出以下结论：即 a-Si 与 c-Si 电子态密度谱的区别主要发生在 B 峰与 C 峰之间。产生这一区别的主要原因来自键角和二面角的无序。键角和二面角之间存

在某种联系，不能把它们分别看作是影响态密度分布特性的独立参数。

复旦大学物理系张开明教授对计算所用的原始程序给予了热情的指导，张瑞勤、段会川等同志在工作中曾给予帮助，本校 M₃₀ 机组的工作人员也给予了热情协助，在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 王志中等，半经验分子轨道理论与实践，科学出版社。
- [2] B. Y. Tong, *Phys. Rev.*, B10, 3338(1974).
- [3] 蒋平，半导体学报，4, 132(1983).
- [4] 张开明，物理学报，29, 122,(1980).
- [5] J. D. Joannopoulos, *J. Non-cryst Solids*, 32, 241(1979).
- [6] J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky, *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, p8—10, (1984).
- [7] T. M. Hayes *et al.*, *Proceedings of Eleventh International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductor*, 791(1985).
- [8] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, (1979) p400.
- [9] C. J. Baulhausen, *Molecular orbital Theory*, (Benjamin, New York, 1965) 122.
- [10] E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, 38, 2686(1963).

Study of Electronic Structure of a-Si by EHT Method

Han Shenghao and Dai Guocai

(Department of Physics, Shandong University, Jinan)

Abstract

The electronic densities of state of Si₁₇H₅₀ cluster in various cases have been calculated by the EHT method. It is showed that the difference of the DOS spectrum between a-Si and c-Si largely occurs in the region between SP-like peak and P-like peak. It is believed that the main cause is the disorder of bond angle and dihedral angle.

KEY WORDS: Amorphous silicon, Density of electronic state, EHT