

掺氢和掺氟无定形硅的 EHMO 研究

蒋 平

(复旦大学现代物理研究所)

1982年3月15日收到

提 要

本文用 EHMO 方法计算了掺氢和掺氟无定形硅的电子态。结果表明掺氢和掺氟都能消除由悬挂键形成的能隙态,并且掺氟更有效;与已知的实验结果相符。

一、引 言

近年来,无定形硅膜可以掺杂的实验事实^[1]开拓了廉价利用太阳能的新途径^[2]。一般认为这是由于硅膜中含氢,氢的存在极大地降低了禁带里由无定形膜中悬挂键导致的能隙态的结果。因此,许多实验和理论的工作致力于研究掺氢对无定形硅性质的影响。Ching 等^[3]、Johnson 等^[4]、DiVincenzo 等^[5]和 Brodsky 等^[6]作者都先后采用不同的理论模型计算了掺氢硅的电子态。不久前发现掺氟的无定形硅膜更有其独特的性质^[7],掺氢使禁带内的电子态密度更加降低。无疑,掺氟的无定形硅的电子结构的研究也应受到人们的重视。

本文采用比较简单的 EHMO 方法^[8],用硅空位的模型来讨论无定形硅的电子态。针对原子集团的模型作了掺氢、掺氟的无定形硅中价电子态密度的计算,得到本质上与实验相一致的结果。

二、模型与计算方法

为了减少计算工作量,我们采用的集团所包含的原子数不多。为了比较不同的原子构型对电子态的影响,具体对如下几种构型作了计算。

1. 晶态硅(简称 x-Si 或 c-Si)包括 5 个硅原子和 12 个类硅原子^[9]。所谓“类硅原子”是用来饱和边界上硅的悬挂键的。每个类硅原子只有一个电子,它可以模拟 $\frac{1}{4}$ 个硅原子的作用。集团包含 17 个原子,类硅原子为中心硅原子的次近邻。类硅(用 Si' 代表)原子只有一个价电子,其轨道参数及电离能均与硅原子的 3s 电子一致。

2. 晶态硅中的单空位,除去取走中心硅原子而外,其他与构型 1 完全相同。因此,本集团包括 16 个原子,在原来是中心原子的每个最近邻硅原子上都形成一根悬挂键。

3. 在构型 2 的每个悬挂键上各置一氢原子,硅-氢原子间距均取为 $d_1 = 1.48 \text{ \AA}$, 即

SiH_4 中的硅-氢键长^[5].

4. 同构型 3, 唯硅-氢原子间距取 $d_2 = 0.76 \text{ \AA}$.

5. 同构型 3, 但四个氢原子代之以四个氟原子, 硅-氟间距取为 $d_3 = 1.54 \text{ \AA}$, 即 SiF_4 中的硅-氟键长.

6. 同构型 5, 但硅-氟间距取 $d_4 = 0.94 \text{ \AA}$.

由于掺氟硅膜中通常总存在氢^[7], 我们也考虑了相应的构型以资对照.

7. 同构型 3, 但将其中两个氢原子代以两个氟原子, 硅-氟间距取 d_3 .

8. 同构型 7, 唯硅-氢、硅-氟间距分别改为 d_2 、 d_4 .

以上构型的示意图见图 1. 在上述构型中, Si 和 Si' 原子的坐标均与 x-Si 中的原子坐标相符. 为了研究无定形硅中掺氢、掺氟对电子结构的影响, 我们选择 Ching 等提出的 G-54 CRTN^[10] 做为无定形硅(简称 a-Si) 的模型. G-54 CRTN 是一种用来模拟无定形硅结构的周期性的连续随机网络模型, 每个原子最近邻都是四个原子, 原胞中则包括 54 个原子. 采用周期性的 CRTN 模型后, 在原则上就可以采用计算晶体电子结构的方法来计算最近邻是四个原子的无定形半导体材料的电子态^[10]. 为了本文的计算, 在 G-54 CRTN 中, 我们适当地选一个原子作为中心原子, 再根据其他原子位置定出最近邻的 4 个原子和次近邻的 12 个原子^[11], 将次近邻的 12 个原子代之以 Si' 原子即组成 a-Si 的集团模型, 简称 a-Si 集团.

9. 将 a-Si 集团中五个 Si 原子位置, 分别代之以按 x-Si 中的正四面体配位, 且将正四面体的方位安排得使其中心与顶角的位置尽可能与 a-Si 集团中的五个 Si 原子相近. 换

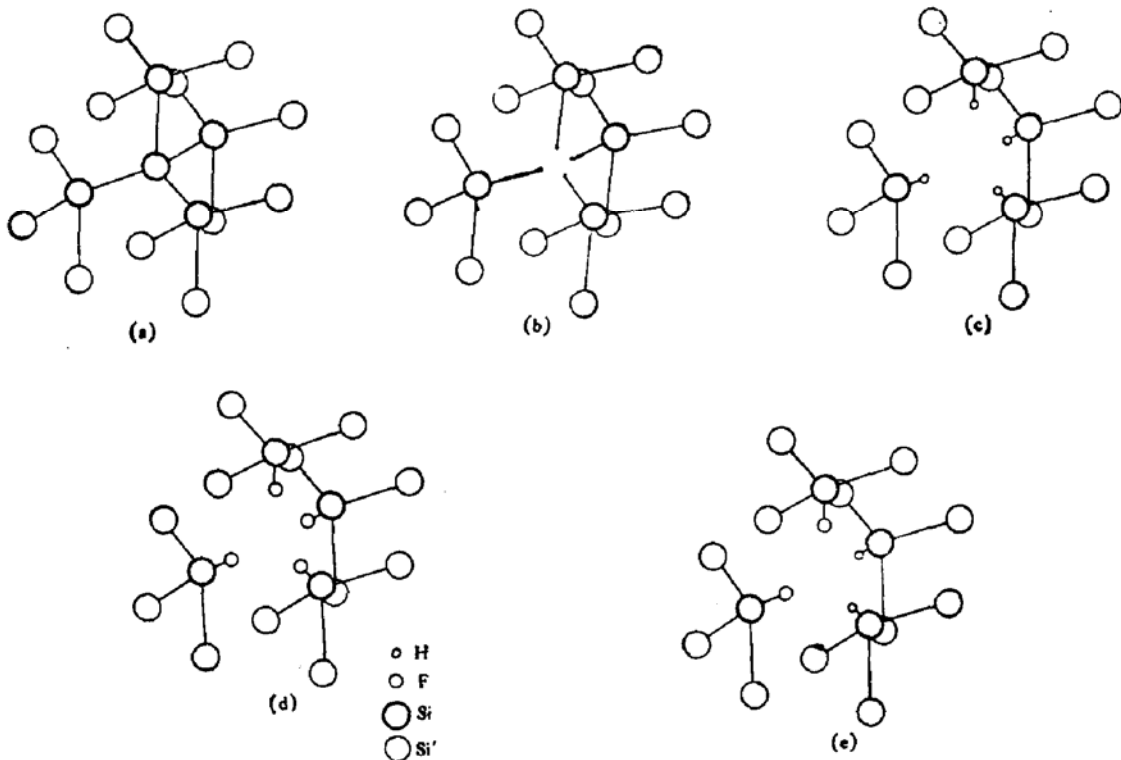


图 1

(a) x-Si 集团 (b) x-Si 中单空位 (c) x-Si:H (d) x-Si:F (e) x-Si:H-F

言之,在本构型中,除去 Si' 位置由 G-54 CRTN 决定外,其余和构型 1 相同。

10. 将构型 9 中的中心 Si 原子移去,此时与构型 2 类似,也形成 4 根悬挂键。

11. 在构型 10 的每个悬挂键上均置一个氢原子,硅-氢距离取为 d_2 。

12. 同构型 11, 但将氢原子改为氟原子,硅-氟间距取为 d_4 。

13. 同构型 11, 但将两个氢原子易为氟原子,硅-氟间距取 d_4 。

14. a-Si 集团构型。

15. 将 a-Si 集团的中心原子移走。这样也形成四根悬挂键。为简单计,我们就将悬挂键的方向看成沿中心原子到四个最近邻的连线。

16. 在构型 15 的悬挂键上各置一氢原子,硅-氢间距取为 d_2 。

17. 将构型 16 中的四个氢原子全换为氟原子,硅-氟间距取为 d_4 。

18. 将构型 16 中的两个氢原子换成氟原子,硅-氟间距取 d_4 。

显然,以上构型可以分为三组,第一组包括构型 1—8, 第二组包括构型 9—13, 其余为第三组。依次从第一组到第三组可以模拟从晶态到无定形结构的变化情形。

在 EHMO 方法中,我们将集团中各原子价电子轨道的线性组合取为哈密顿算符的本征矢:

$$\psi = \sum c_i \varphi_i \quad (1)$$

其中 φ_i 为原子的价电子轨道波函数, c_i 为组合系数。 φ_i 取 Slater 近似^[12]:

$$\varphi_i = \frac{(2\zeta_i)^{n+\frac{1}{2}}}{(2n)!} r^{n-1} e^{-\zeta_i r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

其中 ζ_i 为轨道指数, n, l, m 为量子数。由薛定谔方程

$$H\psi = E\psi \quad (3)$$

可得决定能级的久期方程为

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0 \quad (4)$$

式中哈密顿算符的对角矩阵元

$$H_{ii} = -I_i \quad (5)$$

非对角元

$$H_{ij} = -K \frac{I_i + I_j}{2} S_{ij}, \quad i \neq j \quad (6)$$

I_i 和 I_j 分别为第 i 和第 j 原子轨道 φ_i 和 φ_j 上电子的电离能,而 S_{ij} 则为交迭积分

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau \quad (7)$$

相互作用参数 K 为待定参数,对不同的原子取不同的数值,当 (6) 式中的 i, j 分别属于不同原子时, K 也相应地取不同原子 K 值的算术平均。

由 (4) 式可解得能量,从而可得到电子的波函数。并且按

$$N(E) = \sum_i \delta(E - E_i) \quad (8)$$

可得到电子态密度,式中 E_i 为 (4) 式的解。在本文中,为便于将 $N(E)$ 作图,我们取 0.3 电子伏的高斯展宽。

在本文的计算中,先决定 x-Si 原子的参数 K ; 方法是选某个 K 值计算 x-Si 集团(即构

型 1) 中占有态电子的总能量 E_T 随键长的变化, 正确的 K 值应使 E_T 在键长 $d = 2.346 \text{ \AA}$ 时处于极小值. 从而定出 $x\text{-Si}$ 的相互作用参数 $K_{\text{Si}}, K_{\text{Si}}$ 确定之后, 再选某氢原子的 K 参数试验值 K_{H} , 作 SiH_4 分子的 EHMO 计算, 同样计算 E_T 与键长的关系, 所得的 K_{H} 正确值应使 E_T 在键长为 1.48 \AA (SiH_4 中的氢-硅键长) 时为最小. 至于氟原子的参数 K_{F} 也完全类似地针对 SiF_4 分子计算求得. 应当指出, 参数 K 的选择应随具体的集团构型而变, 因此我们在用上述方法对 $a\text{-Si}$ 集团和 $x\text{-Si}$ 集团求 Si 原子的 K_{Si} 时就得到不同的结果. 对于氢和氟, 兼顾其在 $a\text{-Si}$ 与 $x\text{-Si}$ 中两种情形, 选择了折衷的数值.

本文所得的 K 值如表 1 所示; 有关的原子价电子轨道参数 ζ 及相应的电离能则如表 2 所示.

表 1

原子	$x\text{-Si}$	$a\text{-Si}$	H	F	Si' (晶态)	Si' (无定形)
K	1.65	1.77	1.7	2.1	1.65	1.77

表 2^[13]

原子	Si		Si'	H	F	
	3s	3p	3s	1s	2s	2p
ζ	1.6344	1.4284	1.6344	1.05	2.5638	2.55
$I(\text{eV})$	14.998	7.809	14.998	13.6	46.352	18.714

三、结果与讨论

在图 2—7 中示出我们的计算结果. 图 2 所示为第一组构型, 实际上是将 $x\text{-Si}$ 中的原子位置作为 $a\text{-Si}$ 情形的近似. 由图 2(a) 可见, 基本上可以将禁带看作位于 -10.5eV — -6.7eV 之间. 当然这一禁带宽度远大于实际晶态 Si 的禁带宽度, 这是由于我们的原子集团中所包含的原子数不多, 当然难以得到与实际情形定量相符的结果^[14]; 但由于采用了 Si' 处理集团的边界, 虽然集团包括的原子数不多, 得到的晶态硅的禁带宽度却明显地优于文献 [14] 的结果^[15]. 而且, 从定性上看, 这种简单模型的计算结果, 还是具有一定意义的.

图 2(a) 还明确显示(实线), 当集团中出现悬挂键时, 禁带中就在 -9.4eV 处出现能隙态, 图 2(b)—3(b) 表明当采用氢和/或氟饱和悬挂键时, 都得到消除能隙态的结果. 图 2(b) (虚线) 实际上是与文献 [5] 一致的. 至于图 2(b) 中实线与虚线的差别仅在于硅-氢键的长度. DiVicenzo 等^[5] 假设硅-氢键长与硅烷 SiH_4 中的一致, 且完全采用 $x\text{-Si}$ 的原子构型来近似表达 $a\text{-Si}$ 中的原子构型. 我们认为在缺乏明确的实验证据的情况下, 这只能作为一种尝试. 图 2(b) 虚线就是取硅-氢键长与 SiH_4 中的一致而得到的, 而图 2(b) 实线则允许氢原子沿悬挂键弛豫, 由占有态电子总能量 E_T 最小来确定这一集团的原子构型的. 这样得到的硅-氢键长不是 d_1 , 而是 d_2 ; 看来取 d_2 更合理一些. 同样图 3(a) 中实线与虚线的差别也只是在于硅-氟键长, 前者取与 SiF_4 中的相同, 后者则允许氟原子弛豫从而定出硅-氟键长为 d_4 . 当 Si-F 键长为 d_3 时, 分析电子占有状态表明, 电子将填充到导带底

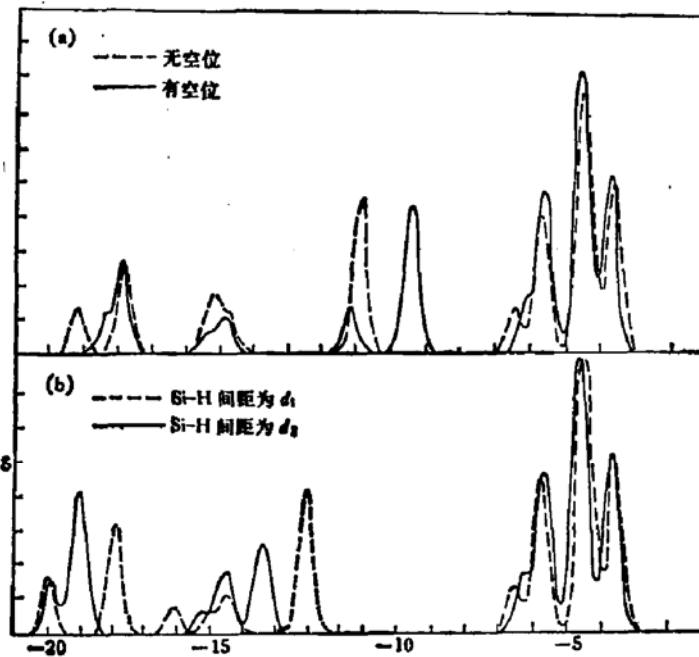


图2 构型1—4的态密度
(a) x-Si 集团 (b) x-Si 中掺H

附近,这是很难理解的.看来在掺氟的情形,也是取键长为 d_1 更可信.除此而外,比较图 2(a) 和图 2(b) 还发现,除去消除能隙态而外,掺氢的结果还使导带底上移、价带顶下移,从而使禁带宽度增加.这是与 Brodsky^[6] 的假设相符的, Brodsky 认为,由于硅-氢结合的成键态与反键态之间的能量差比硅-硅之间的大,使掺氢处成为电子和空穴的势垒.与图 2(b) 实线情形相应的本征矢的分析也支持这一看法(由于篇幅所限,本征矢未在本文列出).对图 2(a) 和图 3(a) 的比较也看到类似情形,而且还看出掺氟使禁带更宽,这也是同文献 [7] 的实

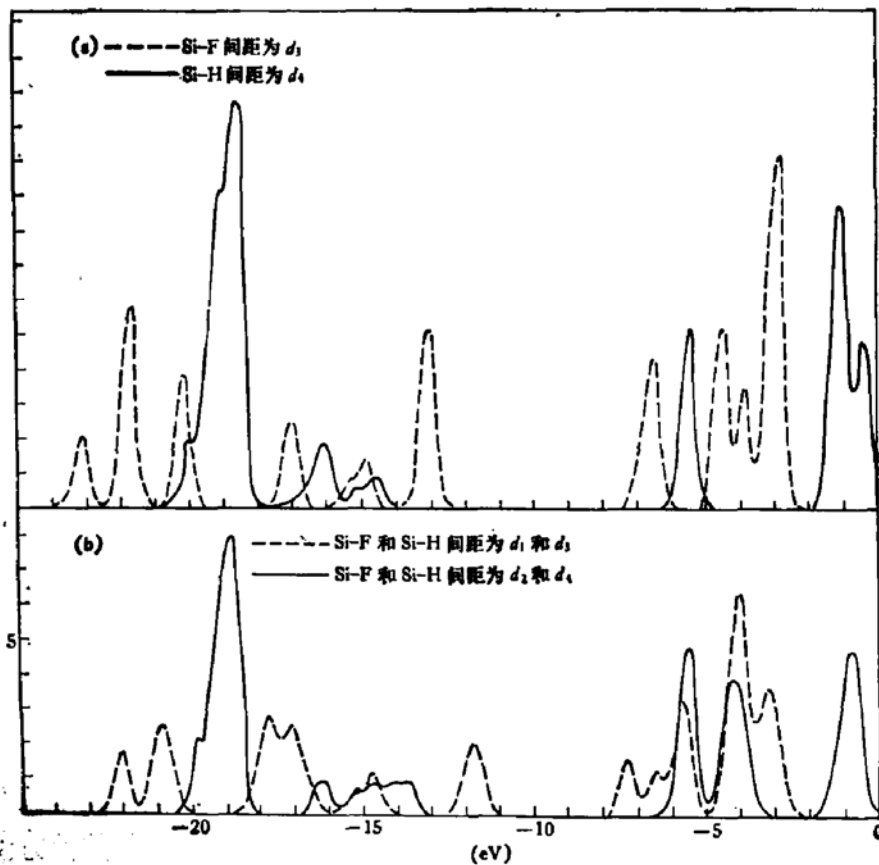


图3 构型5—8的态密度
(a) x-Si 中掺F (b) x-Si 中掺两个氢两个氟

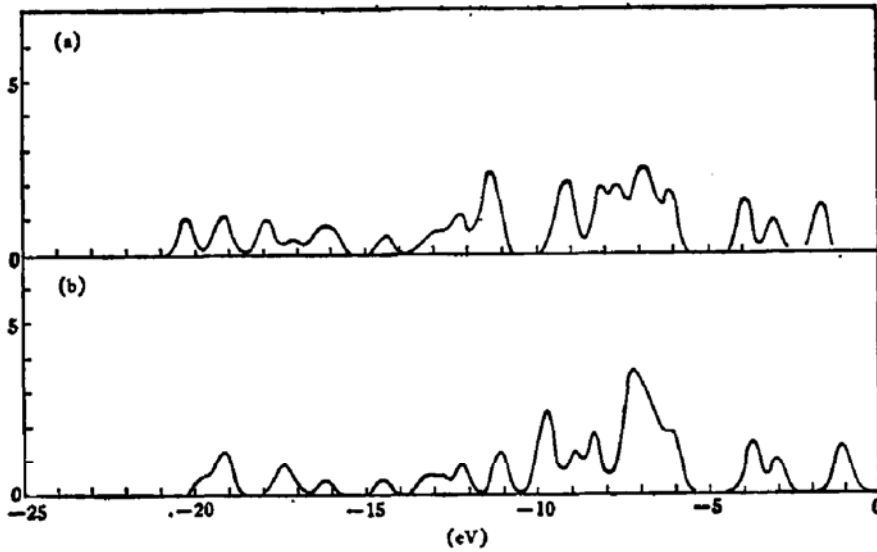


图4 构型9和10的态密度
(a) 无空位 (b) 有空位

验观测结果一致的。因此我们有理由认为，将硅-氢和硅-氟间距取为 d_1 和 d_2 是不恰当的，实际情况应该使总能量 E_T 最小，即将 Si-H 和 Si-F 的间距取为 d_2 和 d_4 可能更加合理。所以我们在第二、三组构型计算中就将硅-氢和硅-氟键长定为 d_2 和 d_4 。

图4(a)代表第二组原子构型中17个原子组成的集团的电子态密度，而图4(b)则为中心硅原子不存在时的态密度。我们看到这二者之间并无巨大的原则差别。二者在相应于 x -Si 的禁带里都出现相当高的态密度。这反映了尽管最近邻原子仍维持正四面体配位，但由于最外层的原子采用了随机网络中的构型，它们与最近邻原子间的键角和键长都与 x -Si 的有所区别，即使没有悬挂键，也会使整个集团的电子能级产生明显的变化。换言之，相当一部分能隙态是由次近邻随机网络型配位的原子轨道引起的。在这种情形下，当只用氢和/或氟去饱和中心原子的空位相应的悬挂键时，自然不能消除所有的能隙态。但是比较图4(a)—5(b)我们仍然能看出，在消除 a -Si 的能隙态方面，掺氟比掺氢更有效^[7]。

从上面的结果可以看出，当 a -Si 中最近邻及次近邻的原子构型与 x -Si 的相差不太大的情况下，掺氢和/或掺氟可以有效地降低能隙态。如果 a -Si 中毫无短程序，掺氢和/或掺氟的效果将明显削弱。这从物理上看也是合理的。对于没有短程序的材料，这种效果应该是不显著的。

在第三组构型中，硅和类硅原子的位置均采用随机网络的坐标，这时原子间成键的情况对 x -Si 情形的偏离，与第二组构型基本上相差不多，因而图6—7的结果和图4—5相比，大同小异。

总之，我们对 a -Si 掺氢和/或掺氟的电子态作了简单的计算，得到的结果与实验定性相符。当采用的模型与见诸报导的模型相似时，本文的计算结果也与其他方法所得到的结果原则上一致。我们的结果表明，掺氢和/或掺氟都能降低 a -Si 的能隙态，消除能隙态的效果随无序度的增加而减弱。此外，就氢与氟相比，掺氟更为有效。

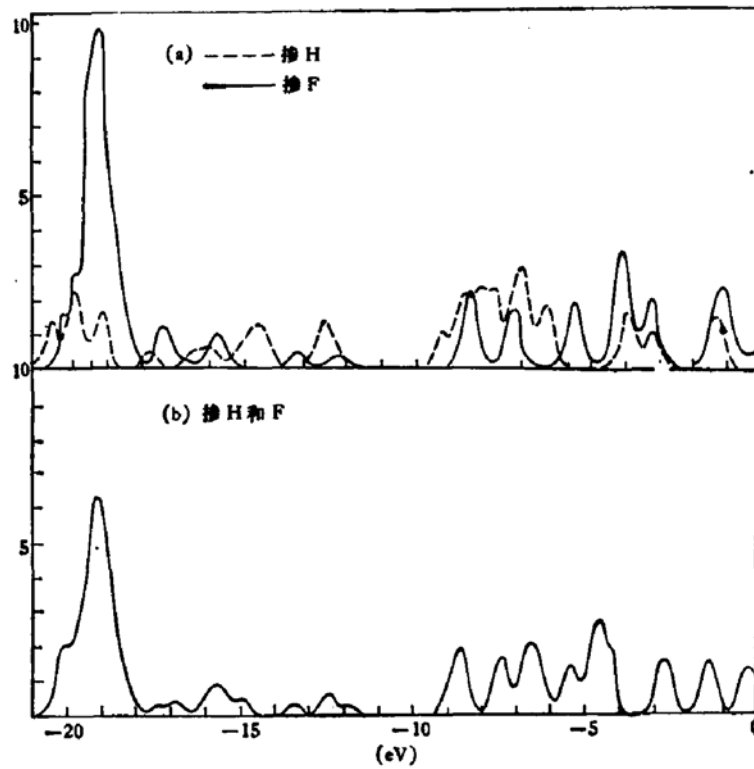


图 5 构型 11—13 的态密度

(a) 掺 H/F (b) 掺 H 和 F

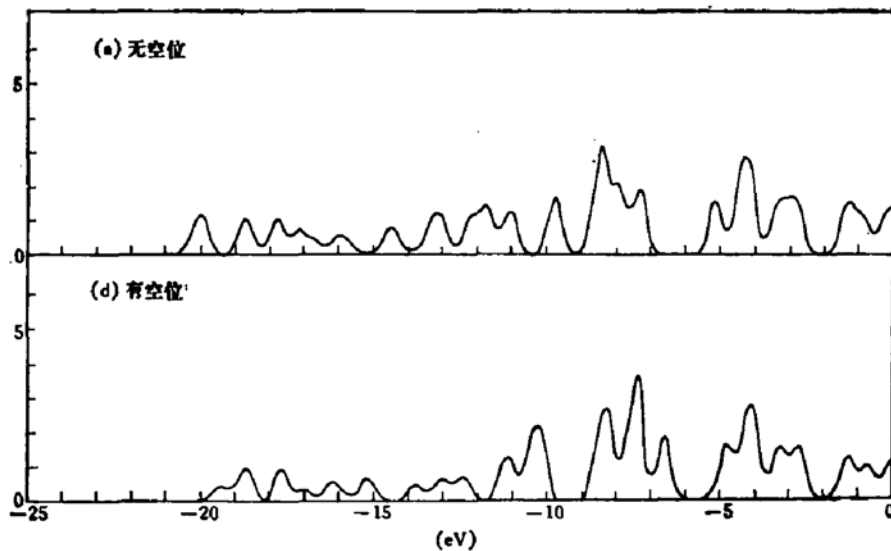


图 6 构型 14 和 15 的态密度

(a) a-Si 集团无空位 (b) 有空位

通过本文的计算,我们相信, EHMO 方法在研究无定形材料这类对称性受到破坏的体系中的电子态方面,也是有效的. 特别是相对而言,这种方法的计算工作量不太繁重,因而有可能对许多构型进行计算、比较,以得出合理的结果.

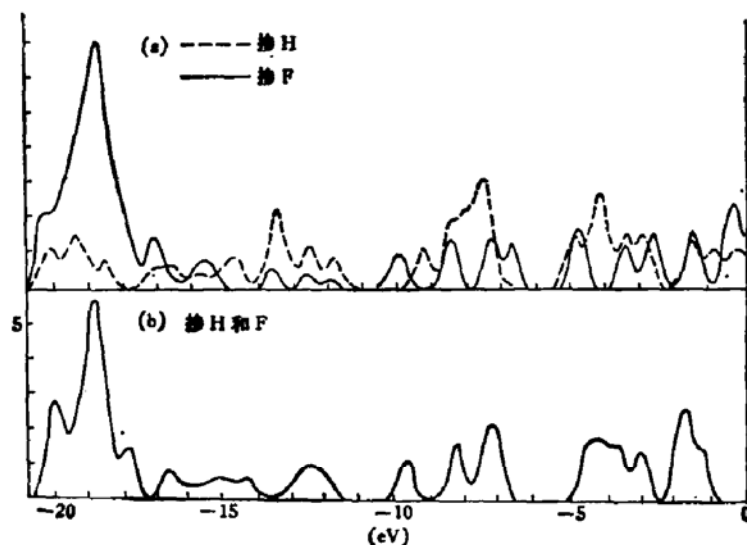


图7 构型16-18的态密度
(a) a-Si中掺H/F (b) a-Si中掺H和F

作者得到谢希德教授的热心指导；张开明副教授和叶令同志同作者进行了有益的讨论，给作者以多方面的帮助，谨此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] W. E. Spear and P. G. Le Comber, *Solid State Commun.*, **17**, 1193 (1975).
W. E. Spear and P. G. Le Comber, *Phil. Mag.*, **33**, 935 (1976).
- [2] D. E. Carson, C. R. Wronski, J. I. Pankove, P. J. Zanzucchi and D. L. Staebler, *BCA Rev.*, **38**, 211 (1977).
- [3] W. Y. Ching, D. J. Lam and C. C. Lin, *Phys. Rev.*, **B21**, 2378 (1980).
- [4] K. H. Johnson, H. J. Kolari, J. P. de Neufville and D. L. Morel, *Phys. Rev.* **B21**, 643 (1980).
- [5] D. P. DiVincenzo, J. Bernholc, M. H. Brodsky, N. O. Lipari and S. T. Pantelides (1981), 预印本.
- [6] M. H. Brodsky, *Solid State Commun.*, **36**, 55 (1980).
M. H. Brodsky, in "Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors", *Solid State Sciences* vol. 25, Springer-Verlag (1981).
- [7] S. R. Ovshinsky and A. Madan, *Nature (London)*, **276**, 482 (1978).
A. Madan and S. R. Ovshinsky, *J. of Non-Crystalline Solids*, **35**, and **36**, 171 (1980).
- [8] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
- [9] 张开明, 叶令, *物理学报*, **29**, 122 (1980).
- [10] W. Y. Ching and C. C. Lin, *Phys. Rev.*, **B16**, 5488 (1977).
- [11] S. C. Moss and J. F. Graczyk, Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass. p. 658.
- [12] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
- [13] E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963).
- [14] E. P. Larkins, *J. Phys. C*, **4**, 3065 (1971).
- [15] 张开明 (私人交流).

Preliminary Study on the Electronic Structure of Hydrogenated and Fluorinated Amorphous Silicon

Jiang Ping

(Modern Physics Institute, Fudan University)

Abstract

By using a cluster model, the Extended Hückel Method is used to calculate the electronic states of hydrogenated and fluorinated amorphous silicon. The results calculated show that both hydrogen and fluorine can be used to reduce the gap states associated with dangling bonds, and fluorine is more efficient. The results obtained are in qualitative agreement with experimental measurements.