

## a-Si:H 中本征缺陷引起的隙态\*

张瑞勤 戴国才 关大任 蔡政亭

(山东大学物理系) (山东大学理论化学研究室)

1988年3月23日收到

本文取原子集团模型  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}_{17}$  及从连续无规网络中挖取的集团模型  $\text{Si}_6$  和  $\text{Si}_{17}$ , 用 CNDO LCAO-MO 方法计算其电子结构, 探讨了 a-Si:H 中由弱键、弯键和带电组态等本征缺陷引起的隙态分布. 结果表明, 当弱键拉伸时, 两个弱键态移动并收缩至带隙中央; 过剩电荷使弱键能级移至价带顶或导带底附近; 弯键态主要出现在价带顶附近. 当弯键曲率较大时, 弯键态上移至带隙中央以下的区域. 结构拓扑无序导致在带隙中任何位置产生隙态. 弱键、弯键和带电组态等是 a-Si:H 中本征缺陷的主要形式. 对某些隙态实验结果作出了合理的解释.

### 一、引言

a-Si:H 的隙态分布对其光学和电学性质有显著影响, 深入认识隙态的性质及起源, 对于 a-Si:H 材料的开发应用有重要意义. Spear 等人<sup>[1]</sup> 用场效应法测量了辉光放电 a-Si:H 样品的隙态, 并用按步分析方法处理实验数据, 结果表明, 隙态分布有  $E_x$  和  $E_y$  两个峰, 且  $E_y$  比  $E_x$  约高出一个数量级. Hirose<sup>[2]</sup> 和 Lang 等人<sup>[3]</sup> 用不同样品进行实验, 均未发现  $E_x$  和  $E_y$  峰分布特征. Fritzsche<sup>[4]</sup> 怀疑文献[1]的数据处理方法有问题. Hirose<sup>[2]</sup> 则认为文献[1]的  $E_x$  和  $E_y$  峰系表面态效应. 然而, Spear 研究组 LeComber<sup>[5]</sup> 的答复再次证实了  $E_x$  和  $E_y$  峰的存在, 但也同时承认文献[1]的数据处理有一定误差. 之后, Cohen<sup>[6]</sup> 和苏子敏等人<sup>[7]</sup> 的实验也发现 a-Si:H 隙态分布中出现类似  $E_x$  或  $E_y$  特征的峰, 只是数量级和位置与文献[1]有些差别. 虽然上述实验结果互不相同, 且有的相差甚远, 使得人们可以设想, 实际上, a-Si:H 中的缺陷和隙态本身是非常复杂的, 只有在对其性质和起源进行深入细致研究的基础上才有可能对实验结果做出合理的解释.

对 a-Si:H 隙态分布特征曾经提出了不同的解释. Spear 等人<sup>[1]</sup> 假定, a-Si:H 中存在类似单晶硅中的双空位缺陷,  $E_x$  和  $E_y$  峰分别对应于受主态和施主态; Cohen<sup>[6]</sup> 认为  $E_x$  为单占据的 Si 悬键态; Mott<sup>[8]</sup> 则认为  $E_x$  为双占据的 Si 悬键态  $T_3^-$ , 而  $E_y$  为由氢化使价带顶下移时遗留下的一部分定域态, 起到空穴陷阱作用; 夏建白认为  $E_x$  为悬键引起的隙态,  $E_y$  则为由氢、氟和氯等外来原子饱和键引起的<sup>[9]</sup>. 以上解释各不相同, 有的与常识<sup>[10]</sup> 不符. 关于 a-Si:H 中本征缺陷相关的隙态起源问题, 有两点可认为已得到公认: 一是键长、键角和二面角的涨落引起价带顶附近的带尾定域态<sup>[11]</sup>; 二是  $E_x$  峰与悬键

\* 国家教育委员会科学基金资助的课题.

相关。

众所周知, a-Si:H 材料中的本征缺陷态是由其结构无序引起的。从微观结构上, 这些本征缺陷可看做是 Si—Si 键拉伸, SiSiSi 键角和二面角的扭曲, 即弱键和弯键等, 它们产生相应的本征隙态。假定它们本身特性具有一定分布, 则相应的隙态也将有一定分布。基于这种认识, 本文将通过对几种原子集团模型的能态和电子态密度的 CNDO 量子化学计算, 提出一种本征缺陷模型, 解释 a-Si:H 中观察到的隙态分布。

## 二、原子集团模型与计算方法

取  $\text{Si}_6\text{H}_{18}$  和  $\text{Si}_{17}$  两种不同类型的原子集团考察弱键和弯键对能隙态的影响。  $\text{Si}_6\text{H}_{18}$  的结构为  $\text{H}_3\text{Si}_3\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)\text{Si}_3\text{H}_9$  (见图 1), 计算中只改变  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  原子间距或  $\text{Si}(3)\text{Si}(2)\text{Si}(1)$  键角, 其余的 Si—Si 和 Si—H 间距分别取单晶硅和  $\text{SiH}_4$  分子的实验键长 ( $2.35 \text{ \AA}$  和  $1.48 \text{ \AA}$ ), Si—Si 和 Si—H 间的取向按四面体对称性。  $\text{Si}_{17}$  结构式见图 2, 对称性为  $T_d$ , Si—Si 间距取  $2.35 \text{ \AA}$ 。

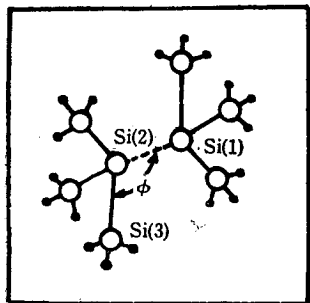


图 1  $\text{Si}_6\text{H}_{18}$  原子集团模型

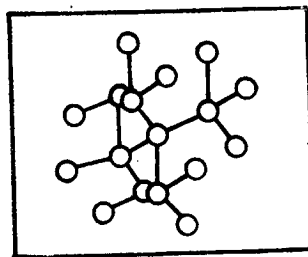


图 2  $\text{Si}_{17}$  原子集团模型

为了模拟无序体系, 我们利用计算机产生的伪随机数对原子位置进行无序变化, 建造了具有不同无序特性的连续无规网络 (CRN) 模型, 从中分别挖取了  $\text{Si}_{29}$  和  $\text{Si}_{47}$  原子集团, 并进行氢化, 得到  $\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$  和  $\text{Si}_{47}\text{H}_{60}$  两种结构模型。

本文采用半导体电子结构研究中广泛应用的 CNDO 半经验分子轨道理论方法<sup>[12-15]</sup>, 参数化方案按 CNDO/2<sup>[16]</sup>。

## 三、结果与讨论

### 1. 能隙中的弱键态

用  $\text{Si}_6\text{H}_{18}$  原子集团计算了不同  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  间距下体系的能态分布 (见图 3(a)–(f)) 及  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键级和体系总能量 (见表 1)。由表 1 看到, 随  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  间距增大,  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键级变弱, 体系总能量升高。这与通常的物理概念一致, 说明模型设计合理。由图 3 和表 1 看到, 随  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键级变弱, 此弱键引起的两个能隙态逐渐向能隙中央集中。当  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  基本上无相互作用 (见表 1 的键级和图 3(f), 这近似对应于两个悬键) 时, 隙态集中在能隙中央很小的范围内, 这与 Cohen<sup>[6]</sup> 实验结果

表 1  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  原子集团中弱键对  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键级及体系总能量的影响

| $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$ 间距 ( $\text{\AA}$ ) | $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$ 键级 | 体系总能量 (au) |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------|
| 2.35                                                 | 0.74                                | -45.80     |
| 3.00                                                 | 0.42                                | -45.74     |
| 3.35                                                 | 0.29                                | -45.68     |
| 5.00                                                 | 0.03                                | -45.52     |
| 9.00                                                 | $2.4 \times 10^{-3}$                | -45.48     |
| 10.00                                                | $3.0 \times 10^{-6}$                | -45.47     |

中的  $E_x$  态相符。当  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  之间尚存在一定程度的相互作用时, 此弱键产生的两个隙态分布在能隙中央的两侧。当  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  间距等于  $2.35 \text{ \AA}$  时, 上述两个隙态分别进入了价带和导带 (图 3(a))。原则上,  $\text{Si}(1)$  和  $\text{Si}(2)$  的悬键态应是能隙中央的简并态, 但是, 本文计算结果表明, 即使  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  间距很大, 两个态也不重合, 说明了悬键态在真实体系中难于存在, 尤其是在结构复杂的非晶态硅中。

## 2. 电荷对弱键态的影响

当  $\text{Si}(1)$  和  $\text{Si}(2)$  以某种方式 (如缺陷或杂质的影响, 结构无序引起电荷转移等) 带电, 将会引起  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  弱键态的变化。我们给  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  原子集团增加或减少 2 原子单位正电荷, 保持  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  间距为  $3.35 \text{ \AA}$ , 计算其能态分布 (见图 4)、 $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键级及  $\text{Si}(1)$  和  $\text{Si}(2)$  上的电荷 (见表 2)。由表 2 可以看到, 无论增加或减少电荷,  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键级都有所减弱。比较图 4(a)~(c), 可以看到, 增加或减少电荷时, 体系的能带形状未发生本质变化。但是, 增加电荷时 (图 4(a)), 能态分布下移, 两个弱键

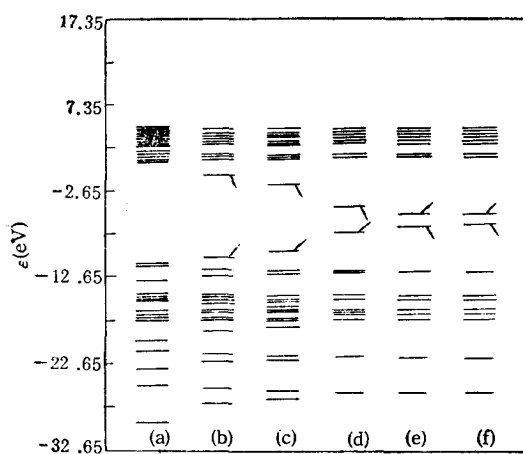


图 3  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  原子集团模型下弱键能级分布计算结果 (箭头处为隙态能级) (a)~(f) 相应的  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键长 ( $\text{\AA}$ ) 分别为 (a) 2.35; (b) 3.00; (c) 3.35; (d) 5.00; (e) 9.00; (f) 10.00

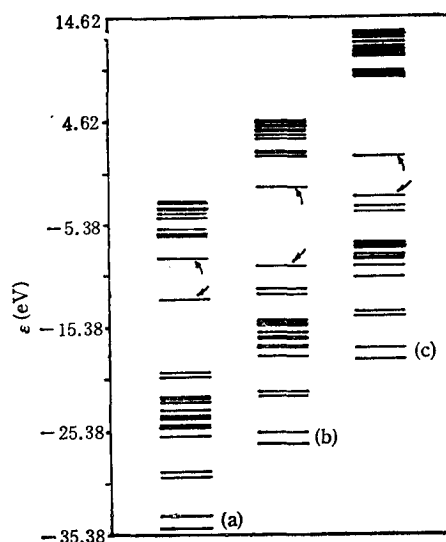


图 4  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$  原子集团模型下净电荷对弱键态的影响计算结果 (箭头处为隙态能级)  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键长为  $3.35 \text{ \AA}$ ; (a) 给体系增加 2 原子单位电荷; (b) 不额外引入电荷; (c) 给体系减少 2 原子单位电荷

表 2  $\text{Si}_3\text{H}_9$  原子集团中电荷对  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键级的影响 ( $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  间距为  $3.35 \text{ \AA}$ )

| 体系净电荷 (au) | $\text{Si}(1)$ 或 $\text{Si}(2)$ 的净电荷 (au) | $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$ 键级 |
|------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|
| +2         | +0.1688                                   | 0.08                                |
| 0          | -0.0932                                   | 0.29                                |
| -2         | -0.3858                                   | 0.02                                |

能态向导带底移动,其中,下面的一个能态已接近能隙中央;减少电荷时(图 4(c)) 能态分布上移,两个弱键能态向价带顶发生很大移动,其中,上面的一个能态已经移至能隙中央以下,下面的一个能态也接近价带顶。总之,电荷对弱键态影响很大,使  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  弱键变得更弱。

### 3. 能隙中的弯键态

分别令  $\text{Si}_3\text{H}_9$  原子集团中的  $\text{Si}(1)$  原子(图 1) 偏离原  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键轴  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  和  $30^\circ$ , 得到几种弯键模型, 并计算其能态分布(图 5(a)–(c)) 和相应的  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键级(表 3), 计算中  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  间距保持  $2.35 \text{ \AA}$ 。由表 3 看到, 当  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$

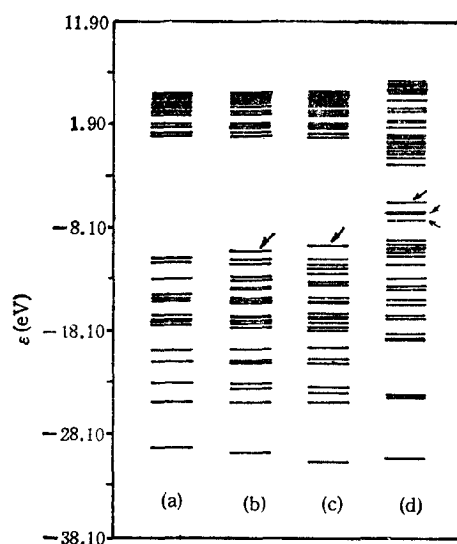


图 5 弯键态相应的能级分布计算结果(箭头处为隙能级) (a)–(c) 由  $\text{Si}_3\text{H}_9$  集团模型计算得到;  $\Delta\phi$  分别为 (a)  $0^\circ$ ; (b)  $20^\circ$ ; (c)  $30^\circ$ ; (d) 由  $\text{Si}_{17}$  集团模型计算得到

表 3  $\text{Si}_3\text{H}_9$  原子集团中  $\text{Si}(1)\text{Si}(2)\text{Si}(3)$  键角偏转对  $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  键级的影响 ( $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$  间距为  $2.35 \text{ \AA}$ )

| 偏转角 $\Delta\phi$ | $\text{Si}(1)\cdots\text{Si}(2)$ 键级 |
|------------------|-------------------------------------|
| 0                | 0.736                               |
| 20               | 0.725                               |
| 30               | 0.710                               |

键发生弯曲时,键级有所减弱。由图 5(a)~(c) 看到,这些弯键态主要位于价带顶附近,并随偏转角的增大而上移。

实验上测不到 Si 表面的 ESR 谱,于是可推测表面悬键再构或者形成带电缺陷态  $T_3^+$  或  $T_3^-$ 。类似地,非晶硅双空位模型中的悬键可以耦合而成弯键<sup>[17,18(a)]</sup>。为了考察弯曲度

较大的弯键对隙态分布的影响,我们取  $Si_{17}$  原子集团作能态分布的闭壳层计算。可以认为,  $Si_{17}$  表面不存在自由悬键,由于表面电荷均匀分布,不可能形成  $T_3^+$  或  $T_3^-$ , 只能耦合成弯曲度较大的弯键。计算结果(图 5(d)) 表明,这些弯键态出现在能隙中央以下至价带顶的区域。

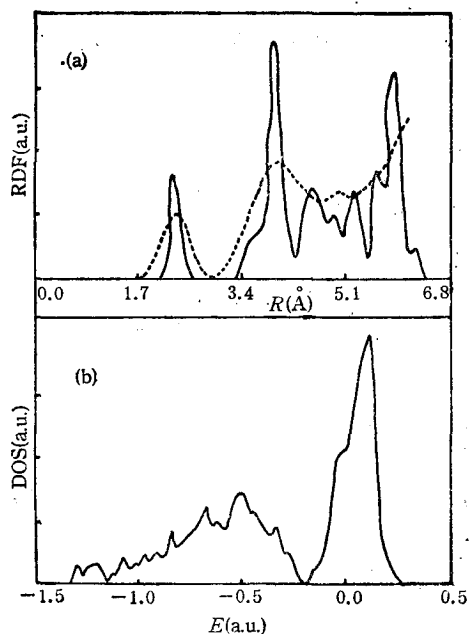
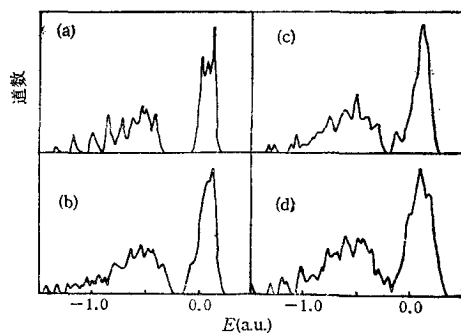


图 6

(a) 为 a-Si:H 原子径向分布函数(虚线为实验结果<sup>[18(c)]</sup>; 实线为  $Si_{47}H_{60}$  无序体系计算结果); (b) 为  $Si_{47}H_{60}$  无序体系的电子态密度计算结果(键长无序半宽为 1%; 键角无序半宽为 20°)

图 7  $Si_{29}H_{36}$  体系的电子态密度计算结果

(a) 为有序; (b) 为矩形无序分布(键长无序 1%; 键角无序 5°); (c) 为高斯无序分布(键长无序半宽 1%; 键角无序半宽 10°); (d) 为高斯无序分布(键长无序半宽 1%; 键角无序半宽 20°)

#### 4. 结构无序和隙态

$Si_{47}H_{60}$  无序模型的 Si 径向分布函数 (RDF) 计算结果与实验符合(图 6(a)), 表明用该模型模拟 a-Si:H 是可靠的, 相应的态密度计算结果示于图 6(b)。图 7(a)~(d) 给出了  $Si_{29}H_{36}$  几种无序原子集团的态密度计算结果。从图 6(b) 和图 7(a)~(d) 看到, 有序结构模型的态密度分布特征(图 7(a)) 与单晶硅计算结果<sup>[12]</sup>相符, 每种无序结构模型(对应着不同的键长键角分布)都可以产生隙态(图 7(b)~(d)), 而且隙态的数量及位置各不相同。由此可以推论, a-Si:H 结构中的拓扑无序能够产生任意位置的隙态。原因在于, 无序化过程中产生了不同类型的弱键、弯键和带电组态, 并且分布不同。由第三节的讨论可知, 这些随机的弱键、弯键和带电组态必将引起任意位置的隙态。显然, 这是 a-Si:H 网络无序的基本特征, 并不依赖于双空位和悬键之类的缺陷。事实上, 一旦氢化, 双空位和悬键将基本上被饱和。因此, 只有 a-Si:H 网络的无序特性所决定的缺陷——弱键、弯键和带电组态才是其主要的本征缺陷存在形式。

## 四、几个有关问题

### 1. 带尾态

本文计算结果(图 3, 图 5 至图 7)表明, 键长和键角的“涨落”可以引起价带顶和导带底的带尾态, 这与 Joannopoulos 等人<sup>[11]</sup>的结果相一致, 但这些结果不属于通常所说的隙态。

### 2. 外来原子的作用

a-Si:H 中的外来原子实际上可分为两类。一类如 P, B, C 等, 能够产生隙态并可能对能隙中的“峰”状态分布有贡献。然而, 未掺杂的 a-Si:H 样品也能有较高的隙态密度而且态分布很复杂, 这显然与 P, B, C 原子无关。另一类原子如 H, F, Cl 等, 能够减少隙态密度而使材料的性能得到改善。理论<sup>[10]</sup>和实验<sup>[19, 20]</sup>研究表明, 这类原子能够消除能隙中的缺陷态(例如类缺陷态)并使之进入能隙深处。由此看来, 隙态与这类原子并无直接联系。

### 3. 隙态

非晶态材料内部隙态与“悬键”相关<sup>[1, 6, 8, 9]</sup>的观点基本合理, 但称为“弱键”似更为合适, 因为在 a-Si:H 结构中, 由于原子间相互相用, 使得纯粹悬键组态存在的可能性很小, 在不同的环境中它们将演化为不同类型的弱键、弯键或带电组态。Spear 等人<sup>[1]</sup>把  $E_x$  和  $E_y$  峰的出现简单归结为双空位缺陷, 不但缺陷模型过于简单, 而且无法解释  $E_x$  与  $E_y$  态密度数量级上的差异。本文计算结果已经表明, 弯键只产生价带顶至隙隙中央范围内的态(相应于只对  $E_y$  态作出贡献), 而弱键产生隙隙两边的态(相应于对  $E_x$  和  $E_y$  态均有贡献), 这就定性地解释了  $E_y$  峰高于  $E_x$  峰的测量结果。

原则上, 假设 a-Si:H 网络具有某种特定无序时, 相应的弱键和弯键特性将是一定的, 它们产生的隙态也将是一定的。其分布同时还要受到带电组态特性的影响。若分别用  $N_1(E)$  和  $N_2(E)$  描述经荷电调整后的弱键和弯键引起的隙态分布, 则样品中隙态分布函数近似为  $N_1(E) + N_2(E)$ 。测量者使用的样品不同, 相应网络无序特性将不同, 弱键和弯键数量及特性等也就不同, 同时带电组态特性也不同, 于是  $N_1(E)$  和  $N_2(E)$  也就不同。这样, 文献[1—3, 6, 7]报道隙态分布各不相同的实验结果可以得到解释。

尽管无序半导体中存在 spd 杂化<sup>[21]</sup>, 但 d 轨道的贡献主要使导带底变陡<sup>[18(b)]</sup>, 由于本文旨在研究 a-Si:H 本征缺陷引起的隙态, 故未计及 Si 原子的 d 轨道。

## 五、结 论

1. 弱键、弯键和带电组态是 a-Si:H 材料中主要的本征缺陷存在形式。
2. 对于特定的网络无序, 上述本征缺陷及带电组态产生了相应的隙态分布。
3. 不同的 a-Si:H 样品网络无序特性不同, 相应的本征缺陷隙态分布也不同。

- [1] W. E. Spear, P. G. LeComber and A. J. Snell, *Phil. Mag.*, **B38**(1978), 303; A. Madam, P. G. LeComber and W. E. Spear, *J. Noncryst. Solids*, **20**(1976), 239.
- [2] M. Hirose, T. Suzuki and G. H. Dohler, *Appl. Phys. Lett.*, **34**(1979), 234.
- [3] D. V. Lang, L. D. Cohen and J. P. Harbison, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 5285.
- [4] N. B. Goodman and M. Fritzsche, *Phil. Mag.*, **B42**(1980), 149.
- [5] P. G. LeComber, *Amorphous Solids*, Ed. W. A. Phillips, (1981), p. 46.
- [6] J. D. Cohen, J. P. Harbison and K. W. Wecht, *Phys. Rev. Lett.*, **48**(1982), 109.
- [7] 苏子敏、彭少麒, 物理学报, **35**(1986), 731.
- [8] N. F. Mott, *J. Phys. C*, **13**(1980), 5433.
- [9] 夏建白, 半导体学报, **4**(1983), 515.
- [10] 蒋平, 半导体学报, **4**(1983), 133.
- [11] J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 2764.
- [12] J. Tegüefia-Martinez, E. E. Sansores and E. A. Cetina, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 2435.
- [13] C. M. Muler and U. Scherz, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 5717.
- [14] 吴汲安, 半导体学报, **6**(1985), 298.
- [15] Guo-cai Dai, Da-ren Guan and Cong-hao Deng, *J. Non-Cryst. Solids*, **77 & 78**(1985), 103
- [16] 王志中、李向东, 半经验分子轨道理论与实践, 科学出版社, 北京, (1981).
- [17] J. Robertson, *Advanced in Physics*, **32**(3) (1983), 428.
- [18] N. F. Mott and E. A. Davis, *The Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2th ed., Clarendon Press, Oxford, (1979), (a) p. 370; (b) p. 398; (c) p. 327.
- [19] A. Madam and S. R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **35 & 36**(1980), 171.
- [20] 邢益荣、钟战天、沈光地, 半导体学报, **5**(1984), 353.
- [21] R. Grigorovici and P. Gartner, *J. Non-Cryst. Solids*, **77 & 78**(1985), 71.

## GAP STATES DUE TO INTRINSIC DEFECTS IN a-Si:H

ZHANG RUI-QIN    DAI GUO-CAI

(Department of Physics, Shandong University, Jinan)

GUAN DA-REN    CAI ZHENG-TING

(Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan)

### ABSTRACT

Calculations of electronic structures for  $\text{Si}_{2c}$  and  $\text{Si}_{17}$  clusters, which are cut from continuous random networks of a-Si, and those of simple ones  $\text{Si}_8\text{H}_{18}$ ,  $\text{Si}_{17}$ , have been performed by using CNDO LCAO MO method. The origin and nature of the gap states due to intrinsic defects such as weak bond, bent bond and charged configurations are examined in a-Si:H. The results show that two weak bond states situated in both sides of band gap have been contracted and shifted to the center of the gap as the weak bond is stretched. These weak bond levels have been shifted to some location near the top of valence band or near the bottom of conduction band due to extra charges. The bent bond states mainly appear near the top of valence band. When the bond is bent severely, the bond level shifted upwards, close to the center of band gap from below. The structural topological disorder may induce the gap states at any position within the band gap. It is suggested that all the weak bond and bent bond as well as charged configuration are the principal forms of intrinsic defects in a-Si:H. Various experimental results of gap states are explained according to these theoretical calculations.