

α -Si:H 掺杂机理的研究

戴国才 张瑞勤

(山东大学物理系)

关大任 蔡政亭

(山东大学理论化学研究室)

1988年8月24日收到

本文利用 CNDO/2 量子化学理论方法,对 P 和 B 原子在四面体配位的 Si_4 和 $\text{Si}_4\text{H}_6\text{H}^*$ 原子集团中置换 Si 原子前后的原子集团能量和能态分布变化进行了计算。计算结果表明: 1) 在 $\text{Si}_4\text{H}_6\text{H}^*$ 原子集团中用 P(或 B) 置换 Si 原子后在能隙中明显地出现施主(或受主)态子带,同样在 Si_4 中进行置换前后没有这一特性; 2) 在 Si_4 原子集团中引入 P(或 B) 置换 Si 原子所需要的能量明显小于在 $\text{Si}_4\text{H}_6\text{H}^*$ 原子集团中进行相应置换所需要的能量。因此,纯的 α -Si 材料不显示有效的掺杂特性,而 α -Si:H 具有明显的四面体代位式掺杂效应。此结论可解释大量实验结果。

一、引言

掺杂效应是半导体材料一个非常重要的特性。纯的非晶 Si 材料不具有明显的掺杂效应,迄今尚未发现有何实际用途。氢化非晶 Si 材料具有类似单晶 Si 的有效掺杂特性,已被成功地用于制造太阳能电池和其他一些光电器件,且显示着更广阔的应用前景。

据纯非晶 Si 和氢化非晶 Si 掺杂特性的对比可知, H 对 α -Si:H 的掺杂特性显然起着关键作用。多年来,尽管对 α -Si:H 中掺杂机理的研究已有大量工作,但迄今除认为 H 补偿悬挂键外,它在 α -Si:H 的有效掺杂机理中究竟起什么作用,仍是一个没有搞清楚的问题。例如, Spear 等人^[1]认为,用来解释非晶态半导体不显掺杂特性的“8-N”定则^[2]对 α -Si:H 是不适用的, α -Si:H 的有效掺杂特性可用与单晶 Si 类似的替位式掺杂机理解释。但对此他们并没有很好的理论证明; Adler^[3] 和 Street^[4] 等人近年提出, α -Si:H 中的 B, P 等杂质原子只有在缺陷附近才能显示有效的代位式掺杂作用。掺杂机理仍服从“8-N”定则,但需将“8-N”定则从中性原子推广到带电离子情况。以上解释都没有将掺杂特性与 H 这一关键因素相联系。

利用上述 α -Si:H 有效掺杂模型在对实验结果解释方面仍存在困难^[5]。由于掺杂特性是非晶态半导体材料极为重要的一个基本性质,所以对目前研究最多、应用最广泛的 α -Si:H 掺杂机理探索是非晶态半导体基础研究中最重要的课题之一。本文对 H 在 α -Si:H 有效掺杂机理中的作用进行了研究。

大量实验结果表明,除氢化四面体结构材料外,还没有一种非晶半导体材料电导率具

有显著的掺杂效应。这启示我们, H对 a-Si:H 的掺杂特性必然起着某种关键作用。用实验方法检验H对 a-Si:H 中四面体替位式掺杂原子的有效作用是极为困难的, 实际上目前是不可能的。因此, 利用量子化学的原子集团理论方法从理论上对这一问题进行探索, 是既可能又直接的一种有效方法或途径。

现在一般认为, a-Si:H 中P和B原子的有效掺杂状态是替位式四面体配位。本文对四面体替位原子有关电子结构进行了计算, 并具体分析了H对替位式有效掺杂特性的影响。计算模型以 Si_{46} 原子集团为基础, 计算采用 CNDO 理论方法。

二、模 型

由于非晶态半导体的电子性质不仅与近程序也与拓扑性质有关, 所以模型的原子数不能太少, 但从计算量考虑也不能太大。按现有条件, 我们选 Si_{46} 原子集团作为基本计算模型。 Si_{46} 原子集团的构造是, 取一 Si 原子为中心, 按正四面体配位接上四个 Si 原子作为第一近邻, 得到 Si_5 原子集团; 在边界的 4 个 Si 原子上分别以同样方式接上 12 个 Si 原子, 得到 Si_{47} 原子集团, 再以同样方式连接 30 个 Si 原子, 最后得到一个具有 Td 对称的 Si_{47} 原子集团。将中心 Si 原子取出, 产生一个空位, 这样得到的是 Si_{46} 原子集团模型。此模型的特点是不仅有一个外表面, 同时也具有一个与单空位对应的“内表面”, 它们分别具有 60 个和 4 个悬挂键。在我们的模型中, 对所有原子都是按四面体结构规则安置的, Si-Si 距离取晶体中键长 $2.35 \text{ \AA}$, 氢化集团外表面 Si-H 距离取 SiH_4 分子中实验值 $1.48 \text{ \AA}$; 考虑到 Si-H 距离的固态效应, 内表面 Si-H* 距离取据最小能量原理通过优选得到的 $1.41 \text{ \AA}$ 。

三、理 论 方 法

本文计算采用 LCAO-MO 近似下的半经验理论方法 CNDO。此理论方法在研究半导体性质方面已有许多成功例子, 如已被用于研究共价半导体的晶体性质^[6], a-Si 电子态密度^[7]和硅氢相关缺陷模型等^[8]。计算采用了 CNDO/2 参数化方案^[9]。

四、计 算 结 果

1. 电子能态分布

关于以 Si_{46} 原子集团为基础计算的各种能态分布情况示于图 1 中。图 1 中 a, b 显示的是不引入杂质原子情况下 H 对原子集团能级分布的影响, c, d 和 e, f 分别为引入替位式 P 或 B 原子后氢化的影响。在 c, d 和 e, f 的计算模型中, 为计算方便, 同时引入 12 个 P 或 B 原子, 在计算中调整了与这些原子相互作用相关的密度矩阵元, 以便扣除它们间发生的相互作用。这里所谓氢化, 指的是对模型中所有悬挂键用 H 进行饱和。在图 1 中, V 为价带区, C 为导带区, B 为边界态, D 为杂质态。从图 1 中 (a) 可以看出, 未氢化 Si_{46} 模型的能态分布中明显地存在着由于悬挂键引起的边界态。

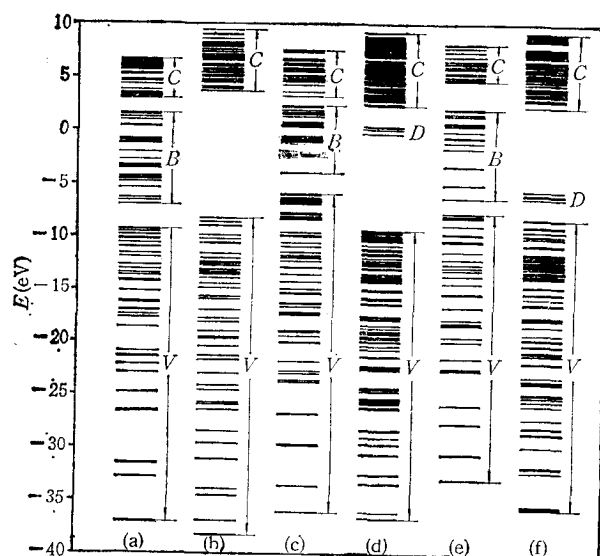


图1 Si_{46} 和 $\text{Si}_{46}\text{H}_{60}\text{H}_4^*$ 原子集团进行P或B掺杂能级分布图 (a) Si_{46} ; (b) $\text{Si}_{46}\text{H}_{60}\text{H}_4^*$; (c) $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}$; (d) $\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{H}_{64}\text{H}_4^*$; (e) $\text{Si}_{34}\text{B}_{12}$; (f) $\text{Si}_{34}\text{B}_{12}\text{H}_{64}\text{H}_4^*$

从图1(d),(c)可以看出,只引入P原子而不氢化的条件下,带隙中边界态的特性只发生微小的变化,导带底以下没有出现明显的杂质态。氢化后替位式P杂质原子的引入不仅使边界悬键态消失,而且导带底以下明显出现P原子的杂质能级。从图1(e),(f)中可以看出,引入B原子与P原子完全类似,不同的只是P原子引起的能级出现在导带底以下,而B原子杂质能级出现在价带顶以上。上述结果有力地说明,氢化对代位式P或B原子分别产生相应的孤立施主或受主能级起着决定作用。因此我们认为,H在a-Si:H材料的代位式有效掺杂机理中起着决定性作用,在不含H的纯a-Si材料中,P和B都不是有效的掺杂中心。这一结论和迄今所有实验结果都是符合的。

现在对上述结果做理论解释。在未用H饱和悬挂键的原子集团中,单电子轨道通过相互作用使相邻的Si—Si键偏离正四面体对称性,使引入的杂质原子增大了按最大重叠原理与环境本身的其它Si原子相互键合的几率,导致杂质能级进入能带范围。在氢化的情况下,杂质原子周围Si原子的 sp^3 杂化轨道将以更严格的四面体对称方式与杂质原子价轨道相互作用,即杂质原子只能以相应的方式与周围Si原子成键而不是按化学上的“8-N”定则成键,这和P或B原子在单晶Si中的状态相同,它们将分别起施主和受主中心的作用。

本文对带隙和杂质能级与带边间距的计算结果都比实验大得多。这是目前有限原子集团和LCAO量子化学理论方法处理结果中一般存在的问题,它来源于原子集团的有限性和方法本身的近似性,但这并不影响本文关于H对a-Si:H材料有效掺杂机理具有决定性影响这一定性的结论。由图1(b)和(a)对比可以看出,氢化使价带顶下降和导带底上移,从而能隙展宽,这与已有的实验结果^[10]及计算结果^[11]是一致的。

2. 掺杂能量

通过氢化前后各原子集团相应能量变化的对比,可以进一步证明前面结论的正确性。

为讨论方便,设 $E(\text{Si})$ 和 $E(\text{Si}, \text{H})$ 分别表示 Si_{46} 氢化前后的体系总能量,而 $E(\text{Si}, \text{P})$ 和 $E(\text{Si}, \text{P}, \text{H})$ 分别表示引入杂质原子 P 情况下氢化前后的体系总能量。所有计算都是同前面一样以 Si_{46} 原子集团为基础进行的。杂质引入方式与能态分布计算中采用的相同。计算结果列于表 1。

表 1 Si_{46} 原子集团及引入 P (B) 氢化前后总能量的计算结果(单位为 eV)

原子团	Si_{46}	$\text{Si}_{46}\text{H}_{64}$	$\text{Si}_{34}\text{P}_{12}$	$\text{Si}_{34}\text{P}_{12}\text{H}_{64}$	$\text{Si}_{34}\text{B}_{12}$	$\text{Si}_{34}\text{B}_{12}\text{H}_{64}$
总能量	-5227.2	-6476.5	-6129.8	-7355.1	-4967.6	-6189.0

从表 1 可以看出,对于外表面及单空位都没有用 H 饱和的原子集团引入 P 原子后的变化

$$\Delta E_1(\text{P}) = E(\text{Si}, \text{P}) - E(\text{Si}) = -902.6\text{eV},$$

引入 B 原子后的变化

$$\Delta E_1(\text{B}) = E(\text{Si}, \text{B}) - E(\text{Si}) = 259.6\text{eV};$$

而对于氢化原子集团引入 P 原子后能量的变化

$$\Delta E_2(\text{P}) = E(\text{Si}, \text{P}, \text{H}) - E(\text{Si}, \text{H}) = -878.6\text{eV},$$

引入 B 原子后的变化

$$\Delta E_2(\text{B}) = E(\text{Si}, \text{B}, \text{H}) - E(\text{Si}, \text{H}) = 287.5\text{eV}.$$

由此可见,未氢化原子集团中引入四面体代位式的 P (或 B) 原子明显比氢化的同样原子集团以同样方式引入所引起的能量降低(升高)较大(小)。即是说在未氢化的体系中引入杂质容易。这可用氢化体系中杂质原子波函数与周围 Si 原子的 sp^3 杂化轨道重叠较小来解释,亦即氢化体系中 Si 原子的 sp^3 杂化轨道是以更严格的四面体对称方式存在,致使杂质原子以更接近四面体配位的方式与周围 Si 原子成键,从而可分别起到施主或受主的作用;与此相反,在未氢化体系中的杂质原子将趋向于按化学上的“8-N”定则成键,从而不起有效掺杂作用。这一结果与本文对电子能态分布计算结果是一致的。

我们的计算所揭示的掺杂机理与最近的一些有关掺杂实验结果是一致的。例如 Reimer 等人^[12]对 P 掺杂 a-Si:H 薄膜进行的 PNMR 实验结果, a-Si:H 中起有效施主中心作用的 P 杂质原子以四配位定域在氢化原子集团的表面层内部附近。这可作为掺杂机理与氢化原子集团微观结构相关的实验依据。

五、结 论

纯的 a-Si 材料不显示有效掺杂特性。氢化能使 a-Si 的无序网络电子云分布发生变化而具有与单晶 Si 类似的特性。它是 a-Si:H 材料具有显著四面体替位式掺杂效应的决定性因素。

感谢中国科学院半导体研究所吴汲安、邢益荣同志对本文模型选取问题进行的有益讨论。

【1】 W. E. Spear and P. G. LeComber, *Phil. Mag.*, **33**(1976), 935.

- [2] N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **16**(1967), 49.
- [3] D. Adler, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 1755.
- [4] R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 1187.
- [5] R. A. Street, *J. Non-Cryst. Solids*, **77**(1985), 1.
- [6] 吴汲安, 半导体学报, **6**(1985), 298.
- [7] 张瑞勤、戴国才、关大任、蔡政亭, 高等学校化学学报, **9**(1988), 608.
- [8] Dai Guo-cai, Guan Da-ren and Deng Cong-hao, *J. Non-Cryst. Solids*, **77**(1985), 103.
- [9] 王志中、李向东, 半经验分子轨道理论与实践, 科学出版社, (1981), 65 页.
- [10] 陈治明、陈廷杰、孔光临、林兰英, 半导体学报, **3**(1982), 297.
- [11] 蒋平, 半导体学报, **4**(1983), 133.
- [12] J. A. Reimer, T. M. Duncan, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 4895.

A STUDY ON MECHANISM OF DOPPING IN a-Si:H

DAI GUO-CAI ZHANG RUI-QIN

(Department of Physics, Shandong University, Jinan)

GUAN DA-REN CAI ZHENG-TING

(Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

We have calculated the electronic states and the total energies of a variety of tetrahedrally co-ordinated atomic clusters using the molecular orbital theory CNDO of quantum chemistry. All models in the calculations are based on the cluster Si_{46} with a single vacancy in the center.

We find that for the cluster of $\text{Si}_{46} \text{H}_{69} \text{H}^*$, in which all dangling bonds are saturated with hydrogen, the donor or acceptor levels in the gap clearly appear when the phosphorus or the boron is introduced substitutionally into the cluster, whereas no clear impurity levels is found for that without hydrogenation. In addition, the increase in total energy resulting from introducing phosphorus (or boron) into the hydrogenated cluster $\text{Si}_{46} \text{H}_{69} \text{H}^*$ is evidently more than that of the cluster without hydrogenation.

Our results have been explained theoretically by the "8-N" rule. The specific role of hydrogen in doping mechanism and some recent experiments are discussed for a-Si:H films.