

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ
ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИМЕСЕЙ В КРЕМНИИ.
ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ
ПРИ ЗАРОЖДЕНИИ ФАЗЫ Ge В Si**

Грехов А. М., Шаховцов В. И.

В кластерном приближении на основе метода ПДП/2 рассчитаны орбитальные энергии, интегральные и локальные плотности электронных состояний фрагментов структуры кремния, состоящих из 4 координационных сфер и насыщающих псевдоатомов водорода, а также атомов германия. Рассмотрен процесс перераспределения электронной плотности в области зарождения фазы германия в кремнии. Показано, что ширина запрещенной «зоны» немонотонно зависит от числа атомов германия в кластере, что может служить причиной формирования «хвостов» плотности состояний. Наиболее чувствительными к изменению локального окружения оказываются локальные плотности состояний. Релаксация структуры приводит к уменьшению ширины запрещенной «зоны» и увеличению локальной плотности состояний у потолка валентной «зоны» на атоме германия.

Свойства кристаллического и аморфного кремния, легированного германием, интенсивно изучаются экспериментально и теоретически [1-14]. Являясь изо-валентной кремнию, но более тяжелой примесью, германий приводит к особенностям электронных спектров [1-3, 7, 12, 13], ИК поглощения [4, 5, 12], ЭПР [6]. В сплавах с большим содержанием германия возможна его кластеризация. Влияние этого процесса на электронные свойства материала теоретически не изучено. Цель настоящей работы — моделирование зарождения фазы германия

Полные энергии кластеров, заряды на атомах, коэффициенты Виберга

№ п. п.	Кластер	Полная энергия кластера, эВ	Заряды на атомах (в долях e)	Коэффициенты Виберга для связи $W_A - B$
1	[GeGeSi ₃ Si ₁₂ Si ₁₂ Si ₆ H ₃₆ *]	-4576.77	Ge: -0.59 GeI: -0.557 SiI: +0.112	Ge—GeI: 1.30 Ge—SiI: 1.11
2	[GeGe ₂ Si ₂ Si ₁₂ Si ₁₂ Si ₆ H ₃₆ *]	-4571.88	Ge: -0.474 GeI: -0.495 SiI: +0.163	Ge—GeI: 1.24 Ge—SiI: 1.02
3	[GeGe ₃ SiSi ₁₂ Si ₁₂ Si ₆ H ₃₆ *]	-4567.59	Ge: -0.358 GeI: -0.451 SiI: +0.192	Ge—GeI: 1.16 Ge—SiI: 0.98
4	[GeGe ₄ Si ₁₂ Si ₁₂ Si ₁₂ Si ₆ H ₃₆ *]	-4564.03	Ge: -0.181 GeI: -0.389 SiII: +0.019	Ge—GeI: 1.08 GeI—SiII: 1.10
5	[GeGe ₄ Si ₁₂ Si ₁₂ Si ₆ H ₃₆ *] с релаксацией	-4563.20	Ge: -0.239 GeI: -0.403 SiII: +0.016	Ge—GeI: 1.07 GeI—SiII: 1.11
6	[GeC ₄ Si ₁₂ Si ₁₂ Si ₆ H ₃₆ *]	-4815.43	Ge: -0.190 CI: -0.301 SiII: +0.149	Ge—CI: 1.09 CI—SiII: 0.86

в кремнии и исследование изменений электронной структуры с частичным учетом релаксации структуры.

Существование границ фаз (зерен) германия в кремнии может привести к увеличению диффузии легирующих примесей, подобно тому как это происходит в поликристаллическом кремнии. Возможна рекомбинация носителей на поверхности зерен, что приводит к существенным потерям носителей. Особый интерес представляет барьер потенциала на границе фазы.

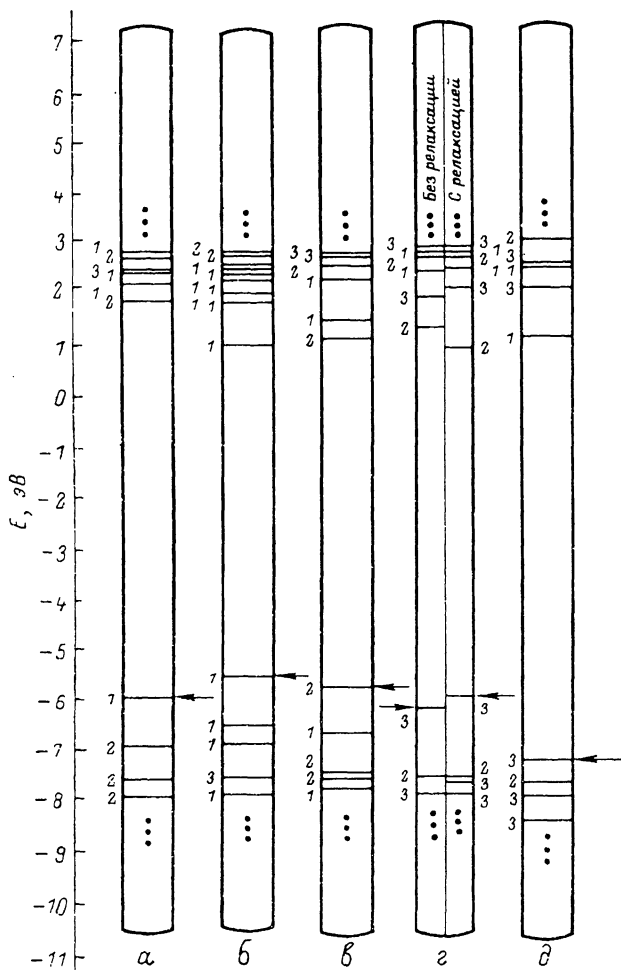


Рис. 1. Одноэлектронные энергетические уровни кластеров вблизи краев запрещенной «зоны» (стрелкой отмечен последний занятый уровень).

Кластеры: а — $[\text{GeGe}_3\text{Si}_3\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$, б — $[\text{GeGe}_2\text{Si}_2\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$, в — $[\text{GeGe}_3\text{SiSi}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$, г — $[\text{GeGe}_4\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$, д — $[\text{GeC}_4\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$. Цифры указывают кратность вырождения термов.

Фрагмент структуры кремния моделировался кластером $[\text{SiSi}_4\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$ (см. таблицу), состоящим из центрального атома Si, 4 координационных сфер Si и 36 насыщающих псевдоатомов H^* ($b_{\text{Si-Si}}=0.235$, $b_{\text{Si-H}^*}=0.148$ нм). Атомы Ge замещали поочередно центральный атом Si и атомы Si 1-й координационной сферы. Частичный учет релаксации проведен для кластера $[\text{GeGe}_4\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$, в котором $b_{\text{Ge-Ge}}=0.244$, $b_{\text{Ge-Si}}=0.234$, $b_{\text{Si-Si}}=0.235$ нм.

Электронная структура кластера рассчитана методом ППДП/2 [15] с учетом s- и p-орбиталей кремния и углерода, s-, p- и d-орбиталей германия, водородоподобных s-орбиталей псевдоатомов H^* . Интегральные и локальные плотности состояний находились по общепринятой схеме [16], в которой влияние кристаллического окружения учитывается путем введения конечных полуширин гауссианов для каждой орбитальной энергии.

Заряд на атомах Ge уменьшается (см. таблицу) с увеличением числа атомов Ge в 1-й координационной сфере. Релаксация окружения (случай 5 в таблице) приводит к увеличению зарядов на атомах Ge по сравнению с нерелаксированным окружением. Отметим, что проведенная релаксация носит искусственный характер и даже слегка повышает энергию кластера (можно более корректно оптимизировать геометрические параметры путем минимизации полной энергии кластера, что однако, требует много машинного времени). Тем не менее и такая перестройка структуры помогает понять процесс перераспределения электронной плотности в области зарождающейся фазы германия. При введении атомов C в 1-ю координационную сферу (случай 6 в таблице) незначительно увеличивается заряд на центральном атоме Ge по сравнению со случаем 4 (см. таблицу).

Энергетические уровни (орбитальные энергии) вблизи запрещенной «зоны» приведены на рис. 1. Ширина запрещенной «зоны» (определяемая как модуль разности энергий последнего заполненного уровня и нижайшего незаполненного) хорошо согласуется с данными других расчетов (в том числе из первых принципов [17]), но намного больше экспериментального значения ~ 1.1 эВ. Известно, что это возникает вследствие того, что в базисный набор не включаются за-

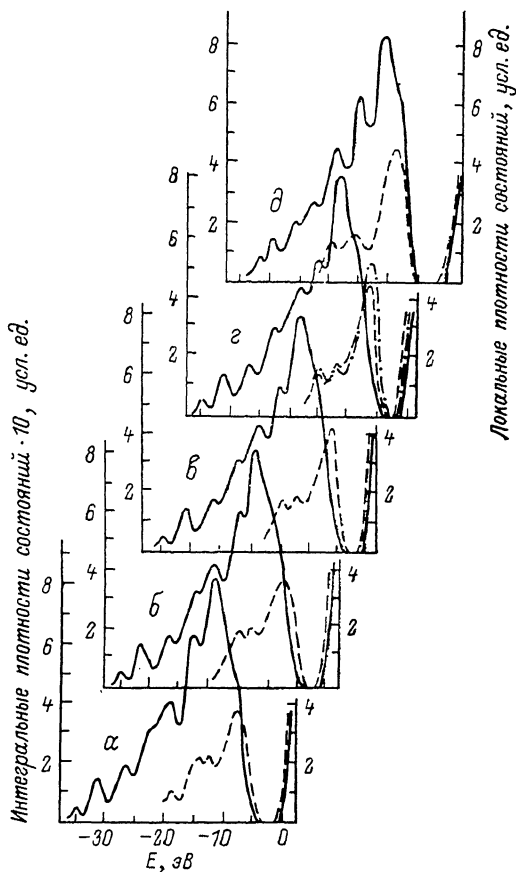


Рис. 2. Интегральные и локальные (на центральном атоме, штриховая линия) плотности электронных состояний.

Кластеры: α — $[\text{GeGeSi}_3\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$, β — $[\text{GeGe}_2\text{Si}_2\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$, γ — $[\text{GeGe}_3\text{SiSi}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$, δ — $[\text{GeGe}_4\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$ (штрихпунктирная линия — с учетом релаксации), ϵ — $[\text{GeC}_4\text{Si}_{12}\text{Si}_{12}\text{Si}_6\text{H}_{36}^*]$.

нятые возбужденные состояния (не учитывается конфигурационное взаимодействие), а также из-за ограниченных размеров кластеров. В интегральных и локальных плотностях состояний (рис. 2) ширина запрещенной зоны становится сравнимой с экспериментальной.

Данные, полученные без учета релаксации геометрических параметров кластеров (рис. 1, α — γ , «без релаксации»), позволяют заключить, что ширина запрещенной зоны немонотонно зависит от числа атомов Ge в кластере. Это может служить причиной формирования «хвостов» плотности состояний при зарождении фаз германия в кремнии. Учет релаксации (рис. 1, δ , ϵ) приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и увеличению локальной плотности состояний у потолка валентной зоны.

Из сравнения интегральных и локальных плотностей состояний видно (рис. 2), что интегральные плотности практически не изменяются при введении атомов Ge, тогда как в локальных плотностях состояний на центральном атоме кластеров проявляется изменение локального окружения (различны, например, величины пиков вблизи ~ -5 эВ и их форма).

Особый интерес представляет перестройка электронной структуры при замене атомов Ge (с d -орбиталями) в 1-й координационной сфере кластера атомами C (без d -орбиталей) (ср. рис. 1, δ и ϵ , 2, δ и ϵ). При этом увеличивается

ширина запрещенной зоны (в ~ 1.1 раза), изменяется величина пика локальной плотности состояний у потолка валентной зоны, он смещается вниз по энергии (~ 2 эВ) и уширяется. Резче проявляются структуры интегральной плотности состояний вблизи -15 и -19 эВ.

Л и т е р а т у р а

- [1] Senemand C., Cardinand C., Villela G. — Sol. St. Commun., 1984, v. 50, N 7, p. 643—645.
- [2] Huang C. Y., Guha S., Hudgeus S. J. — J. Non-Cryst. Sol., 1984, v. 66, N1-2, p. 187—192
- [3] Newman K. E., Dow J. D. — Phys. Rev. B, 1984, v. 30, N 4, p. 1929—1936.
- [4] Schidate T., Katagiri S., Inone K., Shibuga M., Tsuji K., Minomura S. — J. Phys. Soc. Japan, 1984, v. 53, N 8, p. 2584—2591.
- [5] Soma T., Kitani Y., Kagaya H.-M. — Sol. St. Commun., 1984, v. 50, N 11, p. 1007—1010.
- [6] Stutzmann M., Nemanich R. J., Stuke J. — Phys. Rev. B, 1984, v. 30, N 7, p. 3595—3602.
- [7] Махмудов А. Ш., Хакимов З. М., Левин А. А., Юнусов М. С., Хабибулаев П. К. Исследование локализованных состояний в алмазоподобных полупроводниках методом функций Грина: точечные дефекты и комплексы из двух точечных дефектов в кремнии. — ФТТ, 1984, т. 26, в. 7, с. 2159—2165.
- [8] Van de Walle C. G., Martin R. M. — J. Vac. Sci. Techn. B, 1985, v. 3, N 4, p. 1256—1259.
- [9] Erbarut E., Tomak M. — Phys. St. Sol. (b), 1985, v. 132, N 1, p. 173—177.
- [10] Mahowald P. H., List R. L., Spicer W. E., Woicik J., Rianetta P. — J. Vac. Sci. Techn. B, 1985, v. 3, N 4, p. 1252—1255.
- [11] Кузнецов В. П., Ильин М. А., Горбачева Н. И. Особенности спектров поглощения кремния, легированного германием. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1984, т. 20, в. 11, с. 1781—1783.
- [12] Мильвидский М. Г., Хируненко Л. И., Шаховцов В. И. Оптические свойства и дефектно-примесное взаимодействие в твердых растворах Si—Ge. — Препринт ИФ АН УССР. Киев, 1986. 61 с.
- [13] Шаховцов В. И., Грехов А. М., Гунько В. М. Электронная структура изовалентных примесей и их комплексов в кремнии. — Препринт ИФ АН УССР. Киев, 1986. 30 с.
- [14] Тез. докл. VI координац. совещ. по исследованию и применению сплавов кремний—германий. Тбилиси, 1986. 112 с.
- [15] Маслов В. Г. Программа для расчета методом ППДП молекулярных систем, включающих до 232 орбиталей. — ЖСХ, 1977, т. 18, в. 2, с. 414—415.
- [16] Грехов А. М., Гунько В. М., Клапченко Г. М., Цященко Ю. П. Расчет электронной структуры и плотности состояний идеальных и разупорядоченных кластеров кремния. — Теор. и эксперим. химия, 1984, т. 20, в. 4, с. 477—482.
- [17] Kenton A. C., Ribarsky M. W. — Phys. Rev. B, 1981, v. 23, N 6, p. 2897—2910.

Получена 17.03.1987

Принята к печати 20.07.1987