

# О ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

**Т.И. Максимова, С.А. Семериков, В.Н. Соловьёв**

**(Украина, Криворожский государственный педагогический институт)**

Проведены *ab initio* расчёты нового типа дефекта в материалах с ковалентными связями - ориентационного дефекта (ОД). ОД представляет собой типичное дефектное состояние в аморфном тетраэдрическом полупроводнике, в окрестности которого не происходит радикальной перестройки химических связей: последние испытывают лишь угловые и радиальные деформации. Существование ориентационных дефектов позволяет пересмотреть традиционные представления о метастабильных свойствах аморфных веществ и непротиворечиво интерпретировать широкий спектр особенностей их поведения как в условиях термодинамического равновесия, так и в состоянии, далёком от равновесного (например, эффект Стеблера-Вронского). Кроме того, ОД можно рассматривать в качестве модели ангармонических межатомных потенциалов, обуславливающих низкотемпературные аномалии физических свойств неупорядоченных материалов. Некоторые из них впервые рассмотрены с новых позиций.

## 1. Введение

Материалы и приборы современной микроэлектроники представляют собой существенно неравновесные системы. Особенно это характерно для стеклообразных, аморфных, поликристаллических состояний. Из-за структурного разупорядочения, связанного с природой материала или технологией получения, основное состояние системы

не имеет характерного абсолютного минимума для полной энергии  $E(q)$  ( $q$ -конфигурационная координата), а состоит из некоторого числа локальных минимумов, разделённых барьерами. Переходы между соответствующими ямами (в результате туннельных или термически активируемых процессов) обеспечивают разнообразие физических явлений, отсутствующих в кристаллических структурах.

Рассмотрим простейший случай с двумя минимумами, разделёнными барьером  $E_f$  с асимметрией  $\Delta$  (рис. 1). При низких температурах возможны туннельные переходы между ямами. Они сопоставляются с образованием туннельных состояний, известных в литературе как двухуровневые системы (ДУС) [1]. Наличие ДУС обуславливает низкотемпературные аномалии термодинамических, кинетических, оптических свойств материалов. При более высоких температурах барьер преодолевается путем термической активации. Очевидно, что возможны обратные переходы, а, следовательно, модель двухъямного потенциала способна описать и метастабильные свойства.

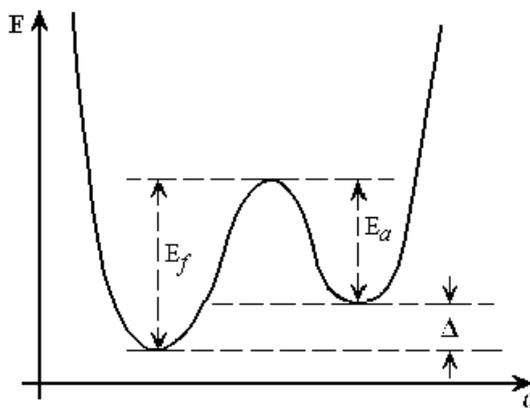


Рис. 1. Схематическая зависимость полной энергии системы от конфигурационной координаты.  $E_f$ ,  $E_a$  — энергии образования и отжига ОД, соответственно.

В настоящей работе основное внимание уделяется рассмотрению аморфного гидрогенизированного кремния ( $\alpha$  - Si:H). Во-первых, это материал, для которого выполнено значительное число как теоретических, так и экспериментальных исследований электронных

и атомных процессов. В нём ярко проявляются и детально исследованы метастабильные свойства, известные как эффект Стеблера-Вронского [2].

Во-вторых,  $\alpha$  - Si:H - перспективный материал электронной техники.

Несмотря на значительный прогресс в понимании природы структурных превращений в  $\alpha$  - Si:H, окончательная картина пока не ясна. Основные вопросы, на которые ещё следует ответить:

- как оптические кванты или избыточные носители индуцируют переход из стабильного в метастабильное состояние?
- какова микроскопическая природа метастабильных конфигураций?
- как осуществляется отжиг метастабильного дефекта?

В настоящей работе предпринята попытка ответить на эти вопросы. Работа построена так. В разделе 2 описана природа нового типа дефекта в аморфном кремнии. В третьем разделе постулируется, что ориентационные дефекты представляют собой типичные дефекты  $\alpha$  - Si:H и отвечают за метастабильность его свойств. Последний раздел посвящён критическому обзору имеющихся моделей и новой интерпретации имеющихся экспериментальных данных.

## 2. Ориентационные дефекты

Важным структурным отличием аморфной фазы от кристаллической является наличие значительно большего числа степеней свободы для атомной подсистемы. Поэтому имеются существенные искажения химических связей ориентационного порядка типа изменения углов между связями и равновесных расстояний между атомами. Локальные дефектные состояния такого типа, когда не происходит коренной перестройки химических связей (как это наблюдается у вакансии или междоузельного атома), а последние

испытывают лишь угловые и радиальные искажения, названы нами ориентационными дефектами (ОД) [3].

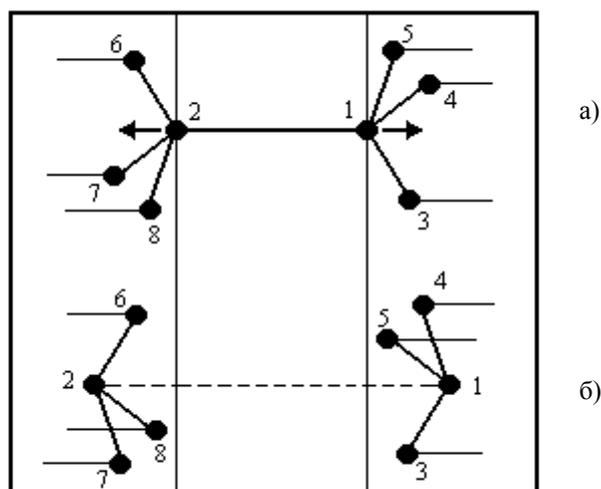
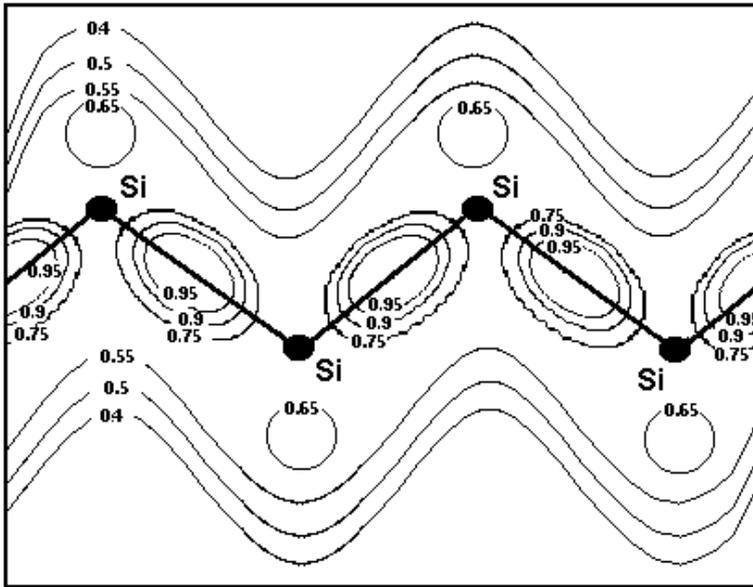


Рис. 2. Иллюстрация к образованию ориентационного дефекта. а) исходная конфигурация; б) ОД типа дивакансии с повёрнутыми связями.

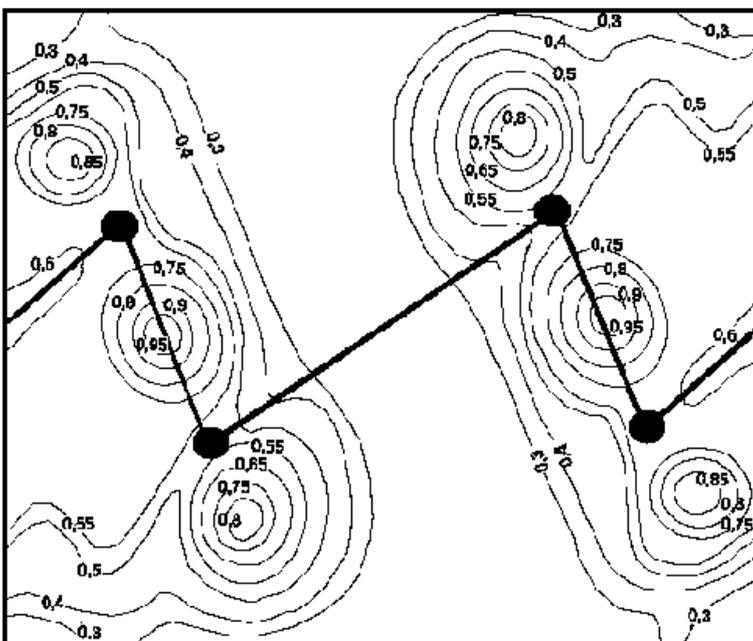
Пример такой конфигурации показан на рис. 2б. Она образуется путём смещения атомов 1 и 2 в направлении  $\langle 111 \rangle$  в положение ближайших междоузлий. Связь 1-2 разрывается, а остальные поворачиваются вслед за смещающимися атомами 1 и 2. Получившаяся конфигурация представляет собой близкую пару Френкеля или ОД типа дивакансии с повёрнутыми связями. Возникает вопрос о стабильности ОД, распределения в окрестности ОД электронной плотности. Он решался путём компьютерного моделирования.

Использовался стандартный *ab initio* метод функционала электронной плотности [4] для элементарной ячейки размером в 8 атомов. Атомы 1 и 2 смещались в направлении  $\langle 111 \rangle$  с шагом  $\frac{1}{6}r_0$  ( $r_0$  - равновесное межатомное расстояние: для Si -  $2,34\text{\AA}$ ), строилась зависимость  $E(r)$  типа изображённой на рис. 1 и отслеживались карты изменения электронной плотности.

Значения величин барьеров для образования  $E_f$  и отжига  $E_a$  ОД соответственно равны 1,2 эВ и 1,0 эВ. Естественно, что в аморфном состоянии имеются функции распределения величин  $E_f$  и  $E_a$ , средние значения которых близки к полученным величинам для кристаллического кремния [5].



а)



б)

Рис. 3. Сравнение карт распределения электронной плотности в плоскости  $\langle 110 \rangle$  для неискажённой структуры (рис. 2а) и ориентационного дефекта (рис. 2б).

На рис. 3 представлены рассчитанные карты электронной плотности для конфигураций, изображённых на рис. 2а и 2б соответственно. Видно, что связь 1-2 разрушается, а остальные сохраняются, несколько изменив гибридизацию: от  $sp^3$  до  $s^2p^2$ . Электронная плотность "оборванной" связи 1-2 "перетекает" в область, противоположную направлению связи 1-2. Избыточная электронная плотность наблюдается за атомами 1 и 2.

### 3. ОД и метастабильные свойства аморфного кремния

Анализ результатов расчёта даёт основание полагать, что ориентационные дефекты являются типичными локальными дефектами в  $\alpha$  - Si:H. Действительно, барьер для образования ОД ( $E_f$ ) соответствует энергии разрыва "слабой связи" [6] за счёт захвата носителя или рекомбинации электронно-дырочной пары. Связь типа 1-2 является выделенной ("слабой") из-за присутствующего в аморфной среде разупорядочения, наличия примесей (в частности, водорода), дефектов. Образующиеся оборванные связи могут пассивироваться водородом, как это изображено на рис. 4б. При повышении температуры возможен отжиг ОД.

Величина энергии отжига  $E_a$  близка к наблюдаемым экспериментальным значениям [6]. Если оборванные связи пассивированы водородом, то отжиг контролируется процессами диффузии водорода. Водород либо уходит в межузельное положение (разрыв связи Si-H, см. реакцию 1 на рис. 4б), либо в связецентрированное состояние (трёхцентровая связь Si-H-Si, реакция 2 на рис. 4б).

ОД могут подвергаться дальнейшей трансформации. Например, возможна диссоциация повёрнутых связей и образование традиционной вакансии. ОД способны захватывать другие (кроме H) примеси, формируя всевозможные комплексы с легирующими примесями (B, P, C и пр.). Другими словами, ОД являются в некотором смысле

промежуточными состояниями точечных дефектов в материалах с ковалентными (направленными) связями. Детали такой трансформации пока не исследованы.

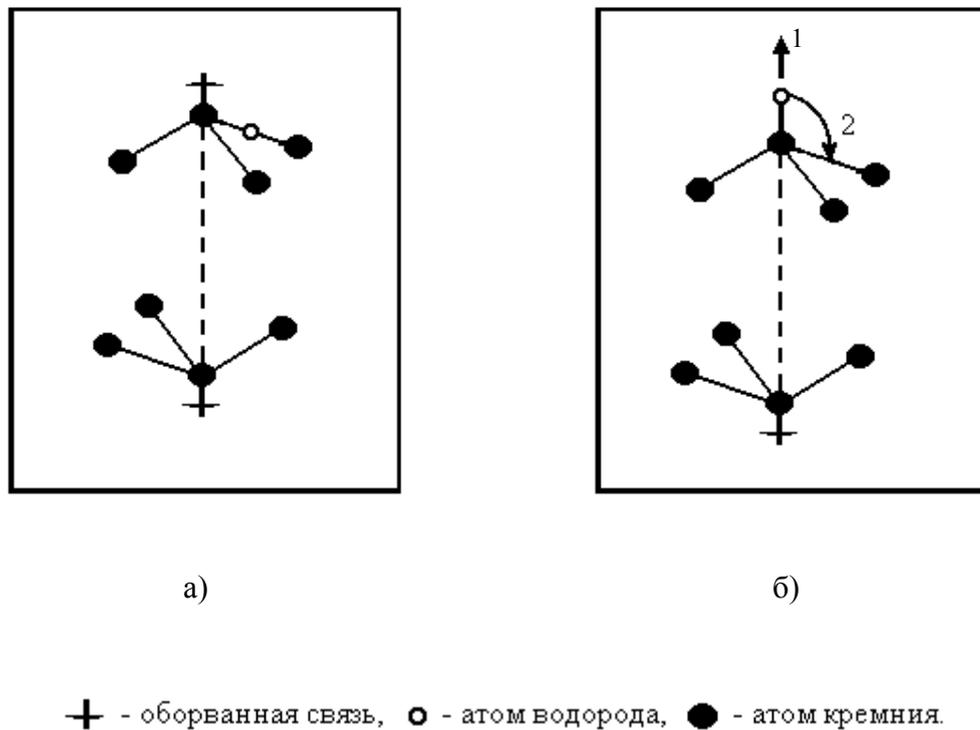


Рис. 4. Разделение и эволюция оборванных связей. а) метастабильная конфигурация близкой пары  $D^0$ ; б) одна связь пассивирована водородом. Показаны направления реакций с участием водорода.

Второе важное обстоятельство, на которое мы хотим обратить внимание, состоит в том, что ОД является микроскопической конфигурацией системы с сильно ангармоничным потенциалом. При некоторых соотношениях между параметрами такого потенциала возможно образование туннельных состояний (ДУС), а также других нетипичных для кристаллов и избыточных по сравнению с кристаллами атомных колебательных состояний. Широкий спектр связанных с этим аномалий хорошо известен (см., например, обзор [7]). Очевидно, что если ОД имеют отношение к упомянутым ангармоническим модам, то метастабильность последних должна коррелировать с метастабильностью ОД.

И, наконец, ангармонические потенциалы, являясь легко перестраиваемыми областями атомной структуры, могут обеспечивать автолокализацию электронных или

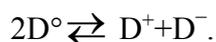
дырочных пар. Возможность образования таких пар носителей одного знака с отрицательной эффективной корреляционной энергией  $U < 0$  постулирована в известной работе Андерсона [8], однако их микроскопическая природа остаётся невыясненной. Ангармонические мягкие моды обеспечивают большие значения величины  $U$ , наблюдаемые экспериментально, и не имеющие объяснения для гармонических потенциалов.

#### 4. Сравнение с другими моделями и экспериментальными данными

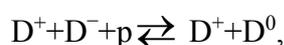
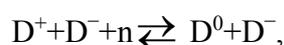
В литературе обсуждаются три основных модели обратимых фотоструктурных превращений в  $\alpha$ -Si:H [6, 9-12].

Первая из них, модель “слабых” связей [6], кратко рассмотрена в предыдущем разделе. Основное противоречие этой модели состоит в отсутствии интерпретации хорошо известного экспериментального факта: при температурах 25-300°C исходная плотность оборванных связей быстро уменьшается, тогда как плотность Si-H-связей сохраняется [11]. Кроме того, не совсем ясен механизм разделения близких пар Френкеля.

Вторая элегантная модель [9] предполагает, что оборванные связи, проявляющиеся в ЭПР-спектре ( $D^\circ$ ), могут понижать свою энергию согласно реакции



Эффективная корреляционная энергия  $U$  может быть отрицательна за счёт реакции атомной подсистемы на заселение электронной парой любой нормальной валентной связи, причём следует предположить, что  $|U| \leq 1$  эв. Тогда эффект Стеблера-Вронского состоит в захвате избыточных носителей (электронов  $n$  и дырок  $p$ )  $U$ -центрами согласно реакций:



которые и приводят к наблюдаемому увеличению нейтральных оборванных связей  $D^0$ .

Модель U-центров не требует диффузии водорода, пространственного разделения  $D^0$ . Однако не ясна природа большой величины  $|U|$ , а также не совсем понятна роль водорода, который, как показывают экспериментальные исследования [13], всё же участвует в образовании оборванных связей.

Модель Пантелидеса [12] предполагает наличие так называемой “плавающей” связи. Она представляет собой атом кремния, имеющий не четыре, а пять соседей. Плавающая связь имеет специфический механизм миграции с низкой энергией активации, не совсем привычные реакции с оборванными связями и атомами водорода. Однако, пока не ясно, существует ли она вообще [13].

Предлагаемая нами модель ориентационных дефектов, на наш взгляд, позволяет непротиворечиво объяснить метастабильные свойства  $\alpha$  - Si:H. Действительно, в недавней работе [13], показано, что в спектре ЭПР кроме оборванной связи (g-фактор которой  $g=2.0055$ ) при освещении образуются дефекты типа  $D^0$  с  $g=2.004$  и  $g=2.013$ . Анализ атомных конфигураций этих дефектных состояний приводит авторов к структурам, изображённым на рис. 4. Роль водорода состоит в миграции по связецентрированным состояниям с энергией 1.5 эВ. Существование пространственно-разделённых ОД (рис. 4а) объясняет факт отжига  $D^0$  без участия атомов водорода.

Наличие мягких атомных конфигураций позволяет, в принципе, понять механизм формирования U-центров. Пара электронов захватывается в ангармонической области, обеспечивая необходимую величину  $|U|$ .

В [14] были обнаружены метастабильные изменения времени электронной спин-решёточной релаксации  $T_1$  в  $\alpha$  - Si:H. Величина  $T_1$  характеризует время, за которое спиновая система достигает теплового равновесия с фононами. Если существуют избыточные колебательные моды,  $T_1$  уменьшается. Установлены корреляции между образованием метастабильных оборванных связей и обратимыми изменениями плотности избыточных

колебательных состояний. Результат [14] также находит логическое объяснение в модели ОД.

Таким образом, в рамках *ab initio* расчётов методом функционала электронной плотности показана возможность существования метастабильных атомных конфигураций - ориентационных дефектов. ОД могут быть достаточно долгоживущими состояниями, могут трансформироваться в более стабильные дефекты или примесь-дефектные комплексы. Будучи мягкой конфигурацией, ОД способствуют формированию центров с отрицательной корреляционной энергией, а также отвечают за обратимые изменения плотности избыточных колебательных мод, природно существующих в неупорядоченных материалах.

#### Список литературы

1. Phillips W.A. //Rep. Prog. Phys. 1987. V. 50. P. 1657.
2. Staebler D.L., Wronski C.R. //Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. P. 292.
3. Kiv A.E., Solovijev V.N. //Phys. Status Solidi. 1979. V. 94. P. 91.
4. Car R., Parrinello M. //Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2471.
5. Van de Walle C.G. //Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 4579; //Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 10615.
6. Stutzmann M., Jackson W. B., Tsai C. C. //Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 23.
7. Паршин Д.А. //ФТТ. 1994. Т. 36. С. 1809.
8. Anderson P.W. //Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 953.
9. Dersch H., Stuke J., Beichler. //Appl. Phys. Lett. 1980. V. 38. P. 456.
10. Müller G. //Appl. Phys. A. 1988. V. 45. P. 41.
11. Crandall R.S. //Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 2645.
12. Pantelides S.T. //Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. P. 1344.
13. Isoya J., Yamasaki S., Okushi H., Matsuda A., Tanaka K. //Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 7013.
14. Stutzmann M. //Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 7379.