

Связь между ИК-спектрами валентных колебаний Si-H и строением $(\text{SiH})_X$ групп, $X = 1 - 3$, в полостях гидрированного микрокристаллического кремния

© Авторы, 2013

© ЗАО «Издательство «Радиотехника», 2013

А. В. Ларин – вед. науч. сотрудник, химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова; науч. сотрудник, ООО «Плазмоника» (Сколково, Московская обл.)

E-mail: nasgo@yandex.ru, 916-486-4660

А. А. Рыбаков – мл. науч. сотрудник, химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

E-mail: rybakovy@gmail.com

Показано методами теории функционала плотности (PBE/PAW) с периодическими граничными условиями, что образование стабильных $(\text{SiH})_X$ групп, $X = 1 - 3$, в полостях гидрированного микрокристаллического кремния является следствием структуры полостей кремния. Предложена новая интерпретация ИК-спектров валентных Si-H колебаний, в которых участие $(\text{SiH})_X$ групп ранее не учитывалось.

Ключевые слова: гидрированный микрокристаллический кремний, теория функционала плотности, стабильность полостей, ИК-спектры, $(\text{SiH})_X$ группы.

On the basis of density functional theory (PBE/PAW) with periodic boundary conditions it was shown that the formation of the stable $(\text{SiH})_X$ groups, $X = 1 - 3$, in the cages of microcrystalline hydrogenated silicon (MHS) is the consequence of the MHS structure. New interpretation of the IR spectra of valence Si-H vibrations is suggested while the $(\text{SiH})_X$ contribution was earlier neglected therein.

Keywords: microcrystalline hydrogenated silicon; DFT; void stability; IR spectra; $(\text{SiH})_X$ groups.

Микрокристаллический гидрированный кремний (МГК) [1] остаётся одним из важных материалов для развития солнечной энергетики благодаря возможностям комбинирования его области поглощения в тандемных солнечных элементах (СЭ) с отличающейся зоной поглощения аморфного гидрированного кремния (АГК) и большей стабильности (по сравнению с АГК) при облучении (эффект Стаблера–Вронского) [2]. Однако структура и распределение водорода по полостям (вакансиям), связываемые со стабильностью МГК, образующимся при нанесении разными методами, остаются неясными. Традиционным эмпирическим показателем качества МГК (и АГК) в отношении присутствия водорода является экспериментально определяемое отношение интенсивности высокочастотной (ВЧ) полосы к сумме интенсивностей ВЧ и низкочастотной (НЧ) полос валентных колебаний Si-H, относимых часто к SiH_2 и Si-H группам соответственно, в виде фактора микроструктуры [3, 4]:

$$\mu = I_{\text{ВЧ}} / (I_{\text{НЧ}} + I_{\text{ВЧ}}). \quad (1)$$

Авторы [4] относят ВЧ и НЧ полосы к большим и малым полостям в МГК, т.е. связывают их со степенью пористости МГК. Основой того и другого отнесения являются работы Кардоны и его соавторов, в которых был предложен феноменологический подход для описания ИК-полос. Предполагалось, что абсолютная величина красного сдвига колебания группы Si-H, обусловленного влиянием наведённого поля кристалла, обратно пропорциональна радиусу полости $\sim R^{-3}$ и пропорциональна эффективному заряду q данной группы [5, 6]. Поэтому колебания групп Si-H, находящихся в больших полостях, оказываются в ВЧ-области, а в малых – в НЧ-области. Однако в работе [6] показано, что SiH_2 группы приводят к высокочастотным колебаниям по сравнению с колебаниями SiH в согласии с более ранними работами Луковского и [7]. Отчасти работают и интуитивные представления о том, что более объёмные SiH_2 и SiH_3 (колебания последних групп также относят к ВЧ-ветви) группы легче размещаются в больших полостях. Надо заметить, что ни в данной, ни в более поздних публикациях не были уточнены условия применения выражения для величины красного сдвига колебания группы Si-H [6] и смысл эффективного заряда колебания. Относится ли оно к полностью или частично гидрированным полостям, т.е. содержащим трёх- и менее координированный кремний? По аналогии с анализом частот в газовой фазе все ко-

лебания отдельных Si-H групп рассматриваются как изолированные без учёта их близости и реального взаимодействия. Поэтому теоретические оценки сдвига, к которым продолжают прибегать исследователи, вызывают сомнения из-за множества допущений. Работы, учитывающие особенности взаимодействия соседних SiH групп в твёрдой фазе, немногочисленны [8] и посвящены более специальным вопросам, при этом оставляют важную задачу нерешённой.

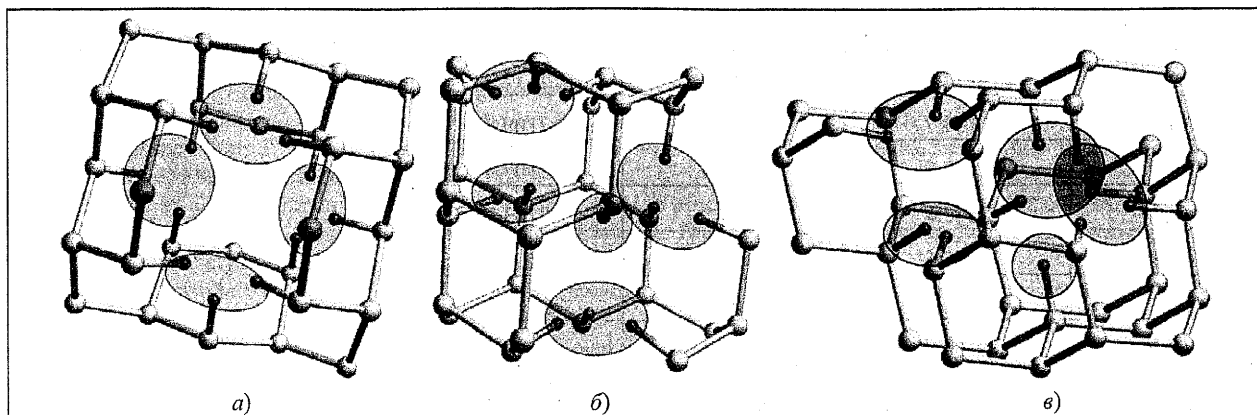
В работе рассматривается проблема появления отдельных групп колебаний в полностью гидрированных вакансиях кремния (без трёхкоординированного кремния). Ранее было оценено, что, с точки зрения равновесных условий, такие системы более стабильны, чем вакансии, включающие трёх- и менее координированный кремний [9]. Т.е. замена одним трёхкоординированным кремнием группы Si-H в полностью гидрированной вакансии не приводит к выигрышу в энергии за счёт уменьшения отталкивания атомов водорода с удаляемым атомом водорода группы Si-H. Данный вопрос здесь лишь упоминается без обсуждения. Его можно решить и по литературным данным об энергии образования трёхкоординированного кремния. Поэтому рассмотрим наиболее выгодные геометрии, которые бы имелись при термодинамически равновесных условиях и полном насыщении дефектов. При этом надо отметить, что близкие к равновесным условия не всегда достижимы и, как правило, недостижимы вовсе во всех методах нанесения МГК и АГК, а неполное насыщение АГК водородом показано достаточно давно [10].

Была построена серия модельных объектов в виде вакансий из пяти атомов кремния, удалённых из четырёх суперячеек (СЯ) МГК с числом атомов 32, 50, 54 и 64 (как будет показано ниже, конкретный тип рассматриваемых вакансий неважен, так как обнаруживает общие закономерности для вакансий произвольного типа). Энергия на атом кремния в указанных исходных (до удаления атомов) СЯ практически одинакова (5,425 эВ для 32, 50 и 64 атомов и 5,423 эВ для 54 атомов) при 36 точках в обратной решётке (фактор разбиения векторов обратной решётки (444)). Параметры СЯ до и после создания вакансий приведены в табл. 1. Модели полностью оптимизировались: поочерёдно по фракционным координатам всех атомов, и по объёму суперячейки (по длинам векторов трансляций и углов между ними). Колебательные частоты были рассчитаны методом конечных разностей, как это реализовано в пакете VASP5.2.12 [11], используя смещения атома с шагом 0,015 Å для численной оценки матрицы гессиана и фиксируя остальные атомы в равновесных позициях. Все расчёты были выполнены на суперкомпьютерном комплексе «Ломоносов» с пакетом VASP5.2.12 методом спроектированных присоединённых волн (PAW) с использованием градиентно-скорректированного (GGA) функционала PBE.

Таблица 1. Параметры СЯ a, b, c (Å), α, β, γ (°) моделей МГК с разным составом, содержащие 32, 50, 54 и 64 Si атома, оптимизированные на уровне PBE/PAW

Модель	32Si	50Si	54Si	64Si
без вакансий				
a	9,474	11,611	11,680	10,938 10,938
b	9,474	11,611	11,680	10,938
c	9,474	11,611	11,680	90,00
α	109,47	112,92	60,00	90,00
β	109,47	67,08	60,00	90,00
γ	109,47	67,08	60,00	
	27Si:12H	45Si:12H	49Si:12H	59Si:12H
5-Si вакансии				
a	9,700	11,761	11,718	11,003
b	9,717	11,741	11,659	11,032
c	9,699	11,757	11,785	11,034
α	109,50	112,90	59,76	90,04
β	109,43	67,09	60,18	90,19
γ	109,50	67,10	59,63	90,18

Постепенная замена пяти атомов Si на H приводит к образованию моделей состава $27\text{Si}:12\text{H}$, $45\text{Si}:12\text{H}$, $49\text{Si}:12\text{H}$, $59\text{Si}:12\text{H}$, соответственно, с общей формулой $(N_0 - N)\text{Si}:m\text{H}$, где N_0 и N – начальное число (32, 50, 54 и 64) и число удалённых атомов кремния на СЯ, а $m = 2N + 2$, $N = 1, 2, \dots$. Во всех случаях мы наблюдали увеличение параметров СЯ после образования вакансий. Выбранные последовательности удаления атомов кремния привели к трём разным геометриям вакансий в четырёх СЯ: одинаковые вакансии одного типа была построена в СЯ из 32 и 50 атомов (рисунок, а), и двух других – для СЯ из 54 (рисунок, б) и 64 (рисунок, в) атомов.



Строение вакансий, образованных при удалении пяти атомов кремния в супер-ячейках МГК с числом атомов 50 (а), 54 (б) и 64 (в) (эллипсами показаны $(\text{Si-H})_3$, $(\text{Si-H})_2$ и Si-H группы)

За исключением случая моновакансии связи Si-H могут образовывать тройки, пары и единичные связи на поверхности полости, которые можно описывать как $(\text{Si-H})_X$, $X = 1, 2$ и 3. В случае моновакансии образуется четвёрка связей ($X = 4$) с колебанием в ВЧ-области (случаи $63\text{Si}:4\text{H}$ и $31\text{Si}:4\text{H}$ в двух правых столбцах табл. 2). Легко убедиться в том, что положение частот групп $(\text{Si-H})_X$ аналогично положению ИК-частот, ранее приписываемых группам SiH_X . Частоты троек находятся в ВЧ-области (даны нормальным шрифтом в табл. 2), ниже следуют колебания двойных групп (даны курсивом в табл. 2), а в НЧ-область попадают изолированные Si-H связи (даны жирным шрифтом в табл. 2). Такое положение не требует введения никаких дополнительных взаимодействий, описывающих влияние кремния на Si-H колебание, как предлагалось в [6], а является следствием взаимодействия соседних Si-H связей. При полном насыщении поверхности водородом после удаления кремния образуется два H места на всякий новый удалённый атом или $m = 2N + 2$ мест на N удалённых атомов. Если число m для данной вакансии не делится на три без остатка, то в спектре заведомо будут появляться полосы групп $(\text{Si-H})_2$ и Si-H, что будет приводить к более широкой серии пиков, чем, если бы присутствовали только группы $(\text{Si-H})_3$. Например, для 3-Si модели с $m = 8$ появятся одна $(\text{Si-H})_2$ или две Si-H группы, а 6 атомов H образуют две $(\text{Si-H})_3$ группы.

Приведённый случай насыщенных водородом полостей $(N_0 - 5)\text{Si}:12\text{H}$, где $N_0 = 32, 50, 54$ и 64 (рисунок), интересен тем, что вместо выборки полости с четырьмя $(\text{Si-H})_3$ группами рассмотрены структуры типа $\{3(\text{Si-H})_3 + (\text{Si-H})_2 + \text{Si-H}\}$ для $N_0 = 54$ и 64. Как мы нашли в работе [9], их стабильности очень близки во всех случаях. Две модели для $N_0 = 32$ и 50 совпадают и состоят из четырёх $(\text{Si-H})_3$ в приблизительно тетраэдрическом расположении (рисунок а). Их рассчитанные колебательные полосы характеризуются малым расстоянием между крайними пиками всего около 27,6 и 27,5 cm^{-1} соответственно (табл. 2). Визуально группы легко идентифицируются с расстояниями H...H между водородами соседних Si-H групп около 1,88 и 2,04 Å. Полости 5-Si типа в СЯ из 54 (рисунок, б) и 64 (рисунок, в) Si атомов обладают не вполне симметричной «сигарообразной» формой. При $N_0 = 54$ расстояния между центрами Si атомов, образующими Si-H связи и находящиеся на разных сторонах вакансии, равны 10,22; 6,95 и 6,39 Å. Si-H, и $(\text{Si-H})_2$ группы находятся на разных сторонах полостей, так что расстояния H...H между их водородами равны 3,15 и 3,73 Å. При этом расстояния до атомов H группы Si-H от групп $(\text{Si-H})_3$ даже меньше (3,035–3,119 Å). Другое отличие групп с разным X – в длинах связей, т.е. 1,510; 1,491–1,493 Å и 1,479–1,483 для $X = 1, 2$ и 3 соответственно, в СЯ из 54 Si атомов. Эти расстояния меняются немного в зависимости от системы.

Таблица 2. Частоты колебаний Si-H связей в полости типов 1-Si и 5-Si в суперячейках с разным числом Si атомов

59Si:12H	49Si:12H	45Si:12H	27Si:12H	63Si:4H	31Si:4H
2164,4	2178,1	2143,9	2120,0	2226,7	2238,5
2161,7	2168,6	2142,3	2119,4	2220,2	2215,8
2160,8	2165,9	2139,4	2118,4	2195,1	2209,5
2151,8	2165,3	2116,5	2116,5	2191,4	2203,6
2150,7	2157,9	2112,9	2112,9		
2150,4	2154,7	2109,7	2109,7		
2147,5	2153,5	2107,4	2107,4		
2146,9	2147,6	2103,7	2103,7		
2145,6	2145,6	2101,8	2101,8		
2114,2	2125,9	2101,2	2101,2		
2111,5	2109,3	2097,3	2097,3		
2074,8	2075,5	2092,4	2092,4		

При $N_0 = 64$ длины |Si-H| составляют 1,508; 1,496 и 1,486–1,488 Å для $X = 1, 2$ и 3 соответственно. Приблизительные размеры полости 9,45; 6,99 и 6,22 Å близки к размерам полости в СЯ с $N_0 = 54$, но различие в том, что Si-H и (Si-H)₂ находятся на одной и той же стороне полости. Расстояния Н...Н между водородом соседних Si-H и (Si-H)₂ групп около 3,21–3,22, что немного короче, чем до (Si-H)₃ групп (между 3,3 и 3,6 Å) в той же вакансии. Обе указанные вакансии 49Si:12H и 59Si:12H характеризуются широкими полосами с расстоянием между крайними пиками – 102,6 и 89,6 см⁻¹ соответственно (табл. 2). Полосы, относящиеся к отдельным (Si-H)₃, (Si-H)₂ и Si-H структурам располагаются в более узких интервалах. Для 49Si:12H данные диапазоны охватывают 2178,1–2145,6; 2125,9–2109,3 и 2075,5 см⁻¹ при $X = 3, 2$ и 1 соответственно. Для 59Si:12H эти величины близки, т.е. 2164,4–2145,6; 2114,2–2111,5 и 2074,8 см⁻¹, несмотря на различие геометрий каждой из полостей. Легко заметить, что полосы обеих моделей по ширине разброса пиков близки к экспериментальным полосам ИК-спектров образцов МГК, полученных CVD методами при использовании высокочастотной плазмы [3, рис. 6 и 7].

Модельные представления о присутствии SiH_x частиц приводят к тому, что строятся новые модели, например, для описания окисления кремния [12] в предположении близости встраиваемого в решётку кислорода именно рядом с группами типа SiH_x, тогда вероятно, надо строить микроскопическую модель с учётом близости к (SiH)_x. Переход не создаст проблем для многих случаев, поскольку в рамках большинства работ (например [13]), использующих представления о SiH_x группах внутри МГК или АГК, применение точной микроскопической модели SiH_x и её свойств по существу не предлагается. Обычно обсуждается только её возможное положение, поэтому использование тех же самых подходов для оценки макроскопических параметров может быть легко применено в терминах (SiH)_x с вытекающими возможностями корректировки как следствие иного расположения (SiH)_x групп в структуре кремния.

Систематизируем выводы из предлагаемого представления водорода в вакансиях в виде (SiH)_x вместо SiH_x, как это вытекает из проведенных расчётов. Данное разбиение является следствием структуры кристаллического кремния. Появление ВЧ- и НЧ-ветвей связано не с пористостью, а со степенью насыщения всех вакансий водородом и с геометрией расположения Si-H связей. Большая интегральная интенсивность ВЧ-ветви валентного колебания может указывать на то, что образуется много моновакансий 1-Si при сильно неравновесных условиях, чего нельзя исключить – преимущественное образование малых вакансий (дивакансий) было показано методами мультискантового ЯМР в широком диапазоне содержания водорода [14]. Доминирование НЧ-полос указывает на то,

что и в МГК, и в АГК присутствует большая доля (Si-H)₂ и Si-H фрагментов, что косвенно указывает и на присутствие трёхкоординированного кремния в согласии с экспериментами [10], подтверждающими неполное насыщение вакансий.

Работа выполнена ООО «Плазмоника» (Москва) в рамках государственного контракта от 14.06.2012 г. № 07.514.11.4150 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. Vepřek S., Mareček V. The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport // Solid. State. Electron. 1968. V. 11. № 7. P. 683–684.
2. Despeisse M. et al. Research and developments in thin-film silicon photovoltaics // Proc. SPIE 7409, Thin Film Sol. Technol. / ed. A.E. Delahoy, L.A. Eldada. International Society for Optics and Photonics. 2009. P. 74090B–74090B–15.
3. Ray S., Mukhopadhyay S. Structural characteristics of RF- and VHF-deposited nanocrystalline silicon films for solar cell application // Philos. Mag. 2009. V. 89. № 28–30. P. 2573–2585.
4. Müllerová J. et al. Microstructure related optical characterization of technologically relevant hydrogenated silicon thin films // 16th Polish-Slovak-Czech Opt. Conf. Wave Quantum Asp. Contemp. Opt. / ed. A. Popiolek-Masajada, E. Jankowska, W. Urbanczyk. International Society for Optics and Photonics. 2008. P. 714103–714103–8.
5. Shi T.S. et al. Models for the Hydrogen-Related Defect—Impurity Complexes and Si-H Infrared Bands in Crystalline Silicon // Phys. status solidi (a). 1982. V. 74. № 1. P. 329–341.
6. Cardona M. Vibrational Spectra of Hydrogen in Silicon and Germanium // Phys. status solidi (b). 1983. V. 118. № 2. P. 463–481.
7. Lucovsky G., Nemanich R., Knights J. Structural interpretation of the vibrational spectra of a-Si: H alloys // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 4. P. 2064–2073.
8. Pfanner G. et al. Ab initio EPR parameters for dangling-bond defect complexes in silicon: Effect of Jahn-Teller distortion // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 19. P. 195202.
9. Larin A.V. The Loewenstein rule: the increase in electron kinetic energy as the reason for instability of Al–O–Al linkage in aluminosilicate zeolites // Phys. Chem. Miner. 2013. V. 40. № 10. P. 771–780.
10. Mahan A. et al. Characterization of microvoids in device-quality hydrogenated amorphous silicon by small-angle x-ray scattering and infrared measurements // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 17. P. 12024–12027.
11. Kresse G., Hafner J. (a) Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558–561; Kresse G., Furthmüller J. (b) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169–11186.
12. Johnson E.V., Kroely L., Roca i Cabarrocas P. Raman scattering analysis of SiH bond stretching modes in hydrogenated microcrystalline silicon for use in thin-film photovoltaics // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2009. V. 93. № 10. P. 1904–1906.
13. Kageyama S., Akagawa M., Fujiwara H. Dielectric function of a-Si:H based on local network structures // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 19. P. 195205.
14. Baum J. et al. Multiple-Quantum NMR Study of Clustering in Hydrogenated Amorphous Silicon // Phys. Rev. Lett., 1986. V. 56. № 13. P. 1377–1380.

The correspondence between IR spectra of valence Si-H vibrations and structure of the (SiH)_X groups, X = 1 – 3, in the cages of microcrystalline hydrogenated silicon

© Authors, 2013

© Radiotekhnika, 2013

A. V. Larin – Leading Research Scientist, Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University
E-mail: nasgo@yandex.ru, 916-486-4660

A. A. Rybakov – Junior Research Scientist, Department of Chemistry,
Lomonosov Moscow State University
E-mail: rybakovy@gmail.com

The interpretation of the structure of the (SiH)_X groups, X = 1 – 3, in the cages of microcrystalline hydrogenated silicon (MHS) is proposed basing on the valence Si-H vibrational spectra. The cavities formed by five deleted Si atoms in MHS super-cells containing from 32 to 64 atoms are optimized using density functional theory (PBE/PAW) with periodic boundary conditions. The Si-H vibrational bands in the IR spectra and the origin of the (SiH)₃, (SiH)₂, and SiH groups in the cavity of arbitrary sizes are thus discussed. The authors demonstrate that the (SiH)_X groups are partly responsible in the spectra for the bands which were earlier reassigned to the trapped products of silane decomposition like SiH_X, X = 2 – 3, where the hydrogens have the common silicon atom.

REFERENCES

1. Vepřek S., Mareček V. The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport // Solid. State. Electron. 1968. V. 11. № 7. P. 683–684.
2. Despeisse M. et al. Research and developments in thin-film silicon photovoltaics // Proc. SPIE 7409, Thin Film Sol. Technol. / ed. A.E. Delahoy, L.A. Eldada. International Society for Optics and Photonics. 2009. P. 74090B–74090B–15.
3. Ray S., Mukhopadhyay S. Structural characteristics of RF- and VHF-deposited nanocrystalline silicon films for solar cell application // Philos. Mag. 2009. V. 89. № 28–30. P. 2573–2585.
4. Müllerová J. et al. Microstructure related optical characterization of technologically relevant hydrogenated silicon thin films // 16th Polish-Slovak-Czech Opt. Conf. Wave Quantum Asp. Contemp. Opt. / ed. A. Popiolek-Masajada, E. Jankowska, W. Urbanczyk. International Society for Optics and Photonics. 2008. P. 714103–714103–8.
5. Shi T.S. et al. Models for the Hydrogen-Related Defect—Impurity Complexes and Si~H Infrared Bands in Crystalline Silicon // Phys. status solidi (a). 1982. V. 74. № 1. P. 329–341.
6. Cardona M. Vibrational Spectra of Hydrogen in Silicon and Germanium // Phys. status solidi (b). 1983. V. 118. № 2. P. 463–481.
7. Lucovsky G., Nemanich R., Knights J. Structural interpretation of the vibrational spectra of a-Si: H alloys // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. № 4. P. 2064–2073.
8. Pfanner G. et al. Ab initio EPR parameters for dangling-bond defect complexes in silicon: Effect of Jahn-Teller distortion // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 19. P. 195202.
9. Larin A.V. The Loewenstein rule: the increase in electron kinetic energy as the reason for instability of Al–O–Al linkage in aluminosilicate zeolites // Phys. Chem. Miner. 2013. V. 40. № 10. P. 771–780.
10. Mahan A. et al. Characterization of microvoids in device-quality hydrogenated amorphous silicon by small-angle x-ray scattering and infrared measurements // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 17. P. 12024–12027.
11. Kresse G., Hafner J. (a) Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558–561; Kresse G., Furthmüller J. (b) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169–11186.
12. Johnson E.V., Kroely L., Roca i Cabarrocas P. Raman scattering analysis of SiH bond stretching modes in hydrogenated microcrystalline silicon for use in thin-film photovoltaics // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2009. V. 93. № 10. P. 1904–1906.
13. Kageyama S., Akagawa M., Fujiwara H. Dielectric function of a-Si:H based on local network structures // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. № 19. P. 195205.
14. Baum J. et al. Multiple-Quantum NMR Study of Clustering in Hydrogenated Amorphous Silicon // Phys. Rev. Lett., 1986. V. 56. № 13. P. 1377–1380.

ВНИМАНИЕ !

**Если Вы хотите оформить подписку на определенные номера,
то это можно сделать непосредственно в Издательстве «Радиотехника»**

107031 г. Москва, Кузнецкий мост, 20/6.

Тел./факс: (495) 625-92-41, тел.: (495) 625-78-72, 621-48-37

<http://www.radiotec.ru>; e-mail: info@radiotec.ru