

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ $\alpha$ -Si : H

Грехов А. М., Дерюгина Н. И., Клапченко Г. М.,  
Цящченко Ю. П.

В кластерном приближении методом ППДП/2 рассчитаны изменения интегральных и локальных плотностей состояний при различных внедрениях атомов H, F, Cl в  $\alpha$ -Si : H.

Было выяснено, что при введении в кластер вместо центрального атома одиночных атомов F или Cl с образованием ковалентной связи уменьшается плотность состояний в щели подвижности, причем в случае фтора эффект выражен сильнее. Важной особенностью локальной плотности состояний одиночного атома F является наличие пика в валентной зоне, лежащего ниже потолка зоны на 9 эВ. При введении в вакансию 4 атомов фтора щель подвижности «очищается» полностью.

Из сравнения локальных плотностей состояний, характера химических связей фтора и хлора выяснена возможность подавления эффекта Стеблера—Вронского при введении этих элементов в  $\alpha$ -Si : H.

Свойства  $\alpha$ -Si : H намного превосходят свойства чистого  $\alpha$ -Si, что объясняется пассивацией водородом дефектов, понижением среднего координационного числа, уменьшением плотности состояний в области щели подвижности [1, 2]. Однако остаточные дефекты структуры создают локальные состояния, что ограничивает применение материала в солнечных батареях, тонкопленочных транзисторах и т. п. [3]. Кроме того, при длительном освещении образца  $\alpha$ -Si : H фоточувствительность материала падает (эффект Стеблера—Вронского [4]) и восстанавливается лишь после отжига при температуре выше 200 °С. В связи с этим изучаются новые сплавы на основе  $\alpha$ -Si : H, которые имеют преимущества перед  $\alpha$ -Si : H в смысле использования в полупроводниковых устройствах и получают при фторировании и хлорировании [5–15]. Сплав  $\alpha$ -Si : H : F обладает рядом преимуществ. Более ионная связь Si—F «не требует» определенных углов между связями, приводит к большей механической прочности. У сплава  $\alpha$ -Si : H : F выше сопротивление термической деградации (свойства сохраняются до 500 °С, тогда как у  $\alpha$ -Si : H — до 350 °С), а также выше фотопроводимость. Экспериментально изучены влияние фрагментов SiF<sub>4</sub> и их цепочек на электронную структуру [5], величина квадрупольного сверхтонкого взаимодействия на узлах ионно-имплантированного фтора в аморфном и кристаллическом кремнии [6], определены концентрационные профили при имплантации в кремний ионов BF<sub>2</sub><sup>+</sup> [7], измерены и рассчитаны ИК спектры [8–10]. Методом ППДП/2 в кластерном приближении вычислена электронная структура малых кластеров кремния с водородом и фтором [11]. Влияние фторирования рассчитывалось и методом сильной связи [12].

Влияние хлора на свойства  $\alpha$ -Si : H рассматривалось в работах [13, 14], а ИК спектры пленок  $\alpha$ -Si : H : Cl приведены в [15].

Особый интерес представляет гипотеза [4] о возможности подавления эффекта Стеблера—Вронского в сплаве  $\alpha$ -Si : H : F.

Несмотря на большое количество работ, посвященных  $\alpha$ -Si : H : F, с теоретической точки зрения материал изучен мало. В связи с этим нами в кластерном приближении были рассчитаны изменения интегральных (ИПС) и локальных плотностей (ЛПС) состояний при различных внедрениях атомов H, F, Cl

в  $a\text{-Si} : \text{H}$ . Из сравнения ЛПС, характера химических связей фтора и хлора можно выяснить возможность подавления эффекта Стеблера—Вронского при введении хлора.

Для моделирования фрагмента структуры кремния выбран кластер  $[\text{Si}_{35}\text{H}_{36}]^*$ , содержащий центральный атом Si, 4 координационные сферы Si и 36 насыщающих псевдоатомов  $\text{H}^*$  ( $b_{\text{Si-Si}} = 0.23517$ ,  $b_{\text{Si-H}^*} = 0.148$  нм). Электронная структура рассчитывалась методом ППДП/2 [16]. Методика нахождения ИПС и ЛПС описана в [17].

На рис. 1 схематически показаны рассмотренные конфигурационные модели встраивания атомов H, F, Cl, а на рис. 2, 3 — соответствующие им ИПС и ЛПС. При введении атомов F и Cl (рис. 1, e, ж) длина связей  $b_{\text{Si-F}}$  и  $b_{\text{Si-Cl}}$  оптимизировалась с целью минимизации полной энергии кластеров ( $b_{\text{Si-Cl}} = 0.23190$ ,  $b_{\text{Si-F}} = 0.23046$  нм). При возникновении вакансии (рис. 1, б) в ИПС появляется конечная плотность состояний в области щели подвижности  $-5 \div 0$  эВ

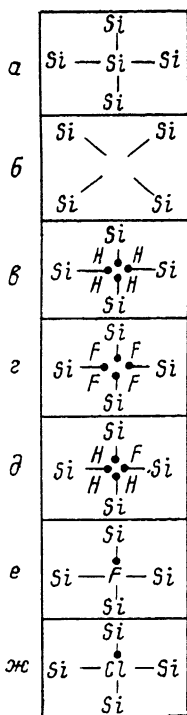


Рис. 1. Возможные конфигурационные модели встраивания примесных атомов в  $a\text{-Si} : \text{H}$ .

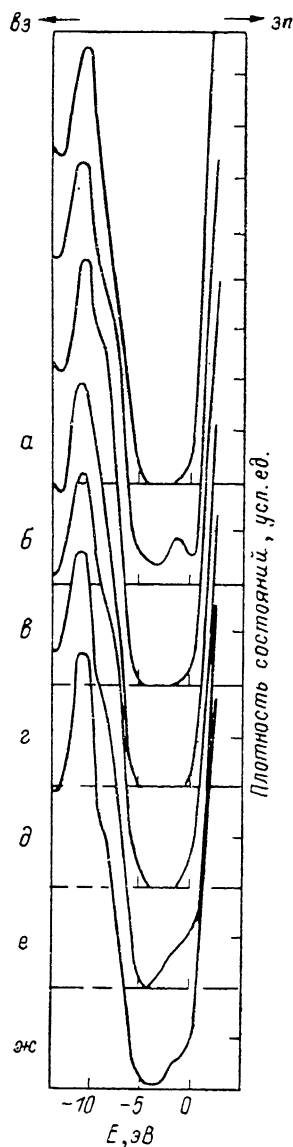


Рис. 2. Интегральные плотности состояний в области щели подвижности для кластеров с соответствующими моделями примесных атомов.

(рис. 2, б), обусловленная наличием оборванных связей. Насыщение оборванных связей водородом (рис. 1, в), фтором (рис. 1, г) и их смесью (рис. 1, д) приводит к «очищению» щели подвижности от локальных состояний (рис. 2, в—д) в соответствии с экспериментом [1, 2]. При введении 4 атомов фтора происходит пассивация оборванных связей и ширина щели подвижности в 1.06 раза больше ширины щели идеального кластера и в 1.04 раза — ширины щели, образованной при насыщении вакансии водородом. При введении атома F или Cl уменьшается плотность состояний в щели подвижности (ср. рис. 2, б и ж, е),

причем в случае фтора эффект выражен сильнее, но полного «очищения» щели не достигается. ЛПС на атомах F выше, чем на атомах H (ср. рис. 3, б, в, г), что объясняется большим сродством к электрону фтора. Важной особенностью ЛПС одиночного атома F (рис. 3, а) является наличие пика в окрестности  $-14$  эВ. Его положение относительно потолка валентной «зоны» идеального кластера ( $-4.5$  эВ) хорошо согласуется со значением  $-9$  эВ, рассчитанным другими методами [1]. ЛПС на атоме Cl (рис. 3, е) отличается от ЛПС на фторе наличием двух пиков в областях  $-17$  и  $-21.5$  эВ, хотя интенсивность пика  $-17$  эВ меньше, чем в случае фтора. Различаются при этом и ЛПС на атомах Si (рис. 3, д, е, сплошные линии), причем в случае одиночного хлора выше плотность состояний у потолка валентной зоны, а в случае фтора — у дна «зоны» проводимости. Несмотря на количественные различия (рис. 3, д, е), общий характер ЛПС фтора и хлора одинаков: имеются ярко выраженные осо-

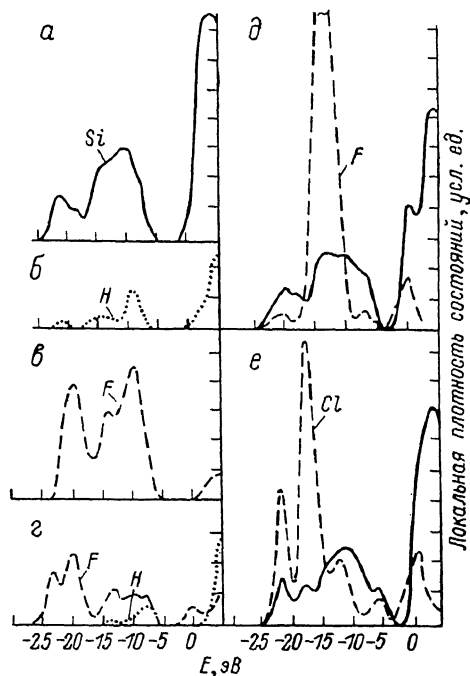


Рис. 3. Локальные плотности состояний на атомах кластеров.

а —  $[Si_4Si_{12}Si_{12}Si_6H_{36}]$ ; б —  $[H_4Si_4Si_{12}Si_{12}H_{36}]$ ; в —  $[F_4Si_4Si_{12}Si_{12}Si_6H_{36}]$ ; г —  $[FH_2Si_4Si_{12}Si_{12}H_{36}]$ ; д —  $[FSi_4Si_{12}Si_{12}Si_6H_{36}]$ ; е —  $[ClSi_4Si_{12}Si_{12}Si_6H_{36}]$ . Плотность состояний на атомах: сплошная линия — Si, точки — H, штриховые линии — F и Cl.

бенности, обусловленные Si—F- и Si—Cl-связями. Это позволяет предположить, что при внедрении хлора и фтора в  $\alpha$ -Si : H уменьшается эффект Стеблера—Вронского.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Robertson I. — Adv. Phys., 1983, v. 32, N 3, p. 361—452.
- [2] Adler D. — Kinam, 1982, v. 4, Ser. C, p. 225—243.
- [3] Тонкие поликристаллические и аморфные пленки. Физика и применения / Под ред. Л. Казмерски. М., 1983. 304 с.
- [4] Mosley L. E., Paesler M. A., Shimizu I. — Phil. Mag. Lett. B, 1985, v. 51, N 3, p. L27—L31.
- [5] Agrawal B. K., Agrawal S. — Phys. Rev. B, 1984, v. 29, N 12, p. 6870—6878.
- [6] Bonde N. K., Schon H. K., Lauritsen T., Weger G., Stenagaard I., Petersen W. W., Damgaard S. — Phys. C, 1984, v. 17, N 20, p. 3519—3530.
- [7] Nulandsted-Larsen A., Jarjis R. A. — Appl. Phys. Lett., 1982, v. 41, N 4, p. 366—368.
- [8] Agrawal B. K. — J. Phys. (Fr.), 1981, v. 42, N 12, p. 93—95.
- [9] Lucovsky G., Pollard W. B. — Struct. Non-Cryst. Mater., 1982, p. 487—500.
- [10] Martinez E., Cardona Manuel. — Phys. Rev. B, 1983, v. 28, N 2, p. 880—888.
- [11] Taquena-Martinez I., Sansores L. E., Cetina E. A. — Phys. Rev. B, 1983, v. 27, N 4, p. 2435—2438.
- [12] Robertson I. — Phys. Rev. B, 1983, v. 28, N 8, p. 4647—4657.
- [13] Manory R., Grassman E., Avni R., Grill A. — Thin Sol. Films, 1984, v. 121, N 2, p. 135—141.
- [14] Mostefaucu R., Chevallier I., Meichenin S., Auzel F. — Mat. Res. Bull., 1984, v. 19, p. 961—968.
- [15] Wu Zhi-Qiang, Xu Cun-Yi, Zhang Wei-Ping, Zheng Zhao-Bo, Fang Rong-Chuan. — J. Non-Cryst. Sol., 1983, v. 59-60, N 1, p. 217—220.
- [16] Маслов В. Г. Программа для расчета методом ППДП молекулярных систем, включающих до 232 орбиталей. — ЖСХ, 1977, т. 18, в. 2, с. 414—415.
- [17] Грехов А. М., Гулько В. М., Клагченко 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.