

Взаимосвязь спиновых структурных дефектов и проводимости в пленках гидрированного нанокристаллического кремния с добавками углерода

© О.И. Шевалеевский[†], А.А. Цветков, Л.Л. Ларина, S.Y. Myong*, K.S. Lim*

Институт биохимической физики Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Daejeon 305-701, South Korea

(Получена 30 октября 2003 г. Принята к печати 4 ноября 2003 г.)

Исследовано поведение парамагнитных дефектов и темновой проводимости в гетерогенных образцах гидрированного нанокристаллического кремния с добавками углерода (nc -SiC:H), полученных методом фотостимулированной газовой эпитаксии (photo-CVD). Показано, что при увеличении содержания углерода в nc -SiC:H происходит фазовый переход структуры от нанокристаллической к аморфной, что приводит к уменьшению концентрации спиновых дефектов и значительному понижению величины темновой проводимости.

Тонкие пленки нанокристаллического гидрированного кремния с добавками углерода, nc -SiC:H, являются перспективными для использования в солнечных элементах в качестве широкозонного оптического окна [1] и буферного слоя [2]. По сравнению с микрокристаллическим кремнием (μc -Si:H) [3] образцы nc -SiC:H с малыми добавками углерода обладают более широкой зоной оптического пропускания. Структура nc -SiC:H, содержание углерода, соотношение аморфной и кристаллической фаз, а также размеры кристаллитов задаются условиями роста пленок, что позволяет целенаправленно управлять такими параметрами, как область оптического пропускания и электропроводность [4].

В аморфном кремнии (a -Si:H) приборного качества высокая электропроводность ($\sim 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) ассоциируется обычно с низкой плотностью парамагнитных дефектов $N_S \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, обусловленных нескомпенсированными спинами оборванных связей атомов кремния (DB) [5]. В a -Si:H и a -SiC:H с ростом N_S до $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ электропроводность падает на 3–4 порядка [6], однако в гетерогенных образцах, содержащих аморфную и нанокристаллическую фракции, взаимосвязь между концентрацией DB и проводимостью имеет другой характер. Так в пленках μc -Si:H, полученных плазмохимическим осаждением (PECVD), увеличение электропроводности происходит параллельно с ростом концентрации DB дефектов [7]. По сравнению с μc -Si:H образцы nc -SiC:H представляют более сложный объект, где влияние малых добавок углерода изучено недостаточно. Отсутствуют также и данные о поведении спин-содержащих дефектов. В данной работе проведены структурные исследования образцов nc -SiC:H, приготовленных методом фотостимулированной газовой эпитаксии (photo-CVD), и изучено влияние спиновых дефектов на процессы электронного транспорта.

Пленки nc -SiC:H толщиной ~ 150 нм осаждались на стеклянные подложки путем диссоциации моносилана SiH_4 , водорода H_2 и этилена C_2H_4 под действием мощного ультрафиолетового облучения. Метод photo-CVD подробно описан нами в работах [8,9]. Плотность спиновых дефектов (N_S) определялась на основе анализа спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Вычисление абсолютных значений величин N_S и g -фактора проводилось сравнением сигналов от образца и эталонов с известными параметрами. Темновая электропроводность (σ_D) была измерена в области температур 300–420 К.

Наличие углеродсодержащей аморфной фазы в пленках nc -SiC:H было подтверждено нами ранее с использованием метода инфракрасной фурье-спектроскопии [9], а концентрация углерода была оценена методом оже-спектроскопии [10]. В данной работе удельное содержание углерода (x) оценивалось по методу, предложенному в [11], который основан на анализе соотношения потоков участвующих в реакции газов.

Структура образцов исследовалась методом рамановской спектроскопии, а анализ спектров проводился разложением экспериментальной кривой на гауссовы компоненты, соответствующие структурным фазам: кристаллического кремния, c -Si ($\sim 520 \text{ см}^{-1}$), a -SiC:H с малым содержанием углерода ($\sim 480 \text{ см}^{-1}$) и промежуточной фазе в области границ микрокристаллов ($\sim 506 \text{ см}^{-1}$). Измерения в интервале 750 – 950 см^{-1} не показали наличия сигнала от структуры кристаллического карбида кремния c -SiC, и можно предположить, что весь углерод локализован в области аморфной фазы. Размер кристаллитов, оцененный из данных рентгеновской дифракции по формуле Шеррера, составил ~ 12 нм. На рис. 1 представлен пример разложения спектра рамановского рассеяния образца nc -SiC:H с содержанием углерода $x = 11$ ат%. Удельное содержание нанокристаллической фракции (X_C) вычислялось из соотношения интенсивностей гауссовых пиков, полученных при разложении

[†] E-mail: O_Chevale@Yahoo.com
Fax: (095)2420253

экспериментальной кривой рамановского рассеяния:

$$X_C = \frac{I_{520} + I_{506}}{I_{520} + I_{506} + I_{480}}. \quad (1)$$

Вставка на рис. 1 демонстрирует изменение величины X_C в зависимости от содержания углерода (x). При $[C_2H_4]/[SiH_4] = 0.07$ были получены образцы с низким содержанием углерода ($x = 6$ ат%) и максимальной кристаллическостью ($X_C \approx 86\%$). С увеличением содержания углерода наблюдался структурный фазовый переход и формирование в образце преимущественно аморфной фазы.

На рис. 2 приведена последовательность спектров ЭПР, полученных для образцов nc -SiC:H по мере увеличения содержания углерода от 6 до 11 ат%. Во всех образцах наблюдались асимметричные линии ЭПР с размером полуширины (ΔH_{pp}) около 20–30 Гс и величиной

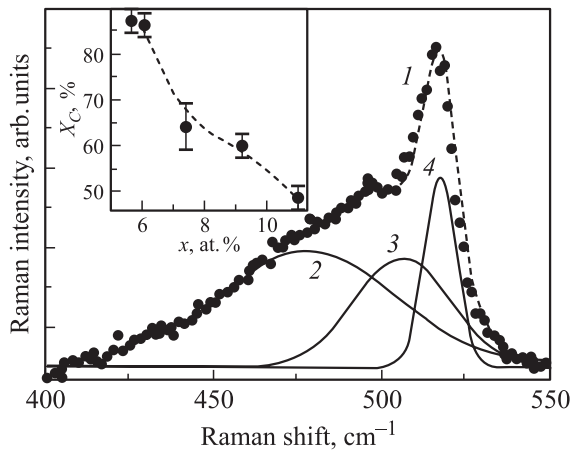


Рис. 1. Экспериментальный спектр рамановского рассеяния образца nc -SiC:H для $X_C = 48\%$ (1), разложенный по гауссовым компонентам с максимумами в области ~ 480 (2), ~ 506 (3) и ~ 520 см $^{-1}$ (4). На вставке — зависимость X_C от удельного содержания углерода (x).

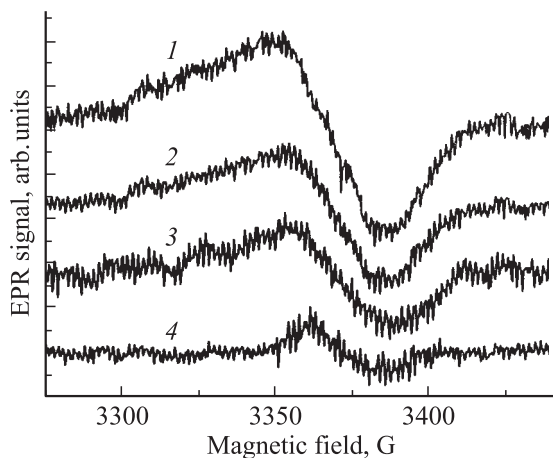


Рис. 2. Вид спектров ЭПР поглощения в образцах nc -SiC:H с различным содержанием кристаллической фазы X_C , %: 1 — 86, 2 — 64, 3 — 60, 4 — 48.

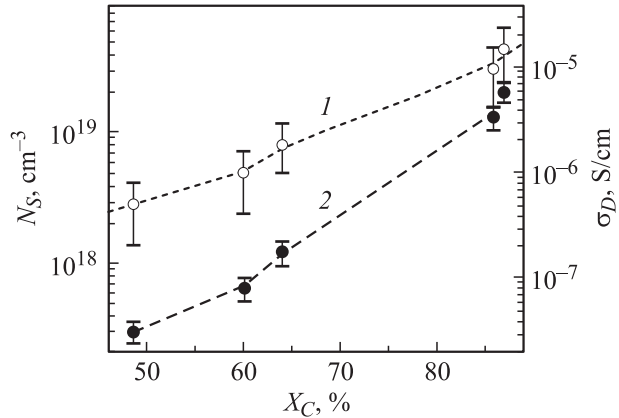


Рис. 3. Зависимости изменения плотности парамагнитных дефектов N_S (1) и величины темновой проводимости σ_D (2) в образцах nc -SiC:H от содержания в них кристаллической фракции X_C .

g -фактора 2.0065 (± 0.0005). Вычисленные на основании ЭПР данных величины N_S представлены на рис. 3 в зависимости от содержания X_C . В образце с высокой кристаллическостью ($X_C = 86\%$) плотность DB составила $N_S \approx 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$, а при доминировании аморфной фазы ($X_C \approx 48\%$) N_S оказалось на порядок меньше.

В процессе получения пленок методом photo-CVD увеличение содержания углерода препятствовало формированию кристаллической фазы, что заметно уменьшало концентрацию DB -дефектов. Подобное поведение N_S указывает на то, что наблюдаемые дефекты связаны с нанокристаллами и локализованы, судя по всему, на их поверхности. Мы провели расчет поверхностной плотности дефектов на кристаллитах (N_{SQ}) и получили значение $N_{SQ} \approx 2 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$. По порядку величины это согласуется с плотностью поверхностных дефектов, измеренной для гомогенных образцов a -Si:H и a -SiC:H в работе [12], где изменение величины N_{SQ} происходило в пределах 10^{12} – 10^{13} см $^{-2}$.

Обнаруженная взаимосвязь между N_S и содержанием кристаллической компоненты коррелирует с аналогичным поведением электропроводности. На рис. 3 в дополнение к характеристике величины N_S представлена кривая зависимости σ_D (при $T = 300$ К) от кристаллическости образца. Максимальная проводимость, $\sigma_D = 3.4 \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, отмечена на пленке с наибольшей кристаллическостью, тогда как с увеличением доли аморфной фазы проводимость падает до $\sigma_D = 3.2 \cdot 10^{-8}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Измерения температурной зависимости σ_D и анализ аррениусовских кривых показали, что механизм проводимости образцов в области температур 300–420 К носит активационный характер. При этом в пленке с высокой X_C отмечено низкое значение энергии активации ($E_a = 0.37$ эВ), величина которой монотонно возрастает по мере увеличения доли аморфной фазы до $E_a = 0.55$ эВ. Можно предположить, что в nc -SiC:H процессы проводимости определяются доминирующим вкладом в перенос носителей состояний

на поверхности нанокристаллической фазы и на границах раздела микрокристаллов, как это было показано для близких по составу гетерогенных пленок μc -SiC:H [13].

В заключение остановимся на особенностях поведения DB -дефектов в nc -SiC:H. Зависимость плотности спиновых состояний от содержания кристаллической компоненты имеет, на наш взгляд, сложную природу, и наблюдаемый эффект является суперпозицией двух конкурирующих процессов. Рост содержания углерода в образце провоцирует уменьшение в нем доли кристаллической фазы. При этом происходит формирование дополнительных углеродных DB -дефектов [14] и наблюдаемая величина N_S должна содержать вклады от двух различных составляющих. Косвенным подтверждением наличия сигналов от разных DB является асимметричная широкая линия ЭПР. Однако понижение концентрации кремниевых DB -дефектов, вызванное уменьшением X_C , происходит быстрее, чем одновременный рост числа углеродных дефектов. В результате с уменьшением X_C значение N_S изменяется на один порядок величины. Интересно, что в μc -Si:H, где дефекты обусловлены только кремниевыми DB , подобный структурный переход приводит к изменению N_S более чем на 2 порядка [7].

Таким образом, в настоящей работе методом ЭПР впервые исследованы спиновые дефекты в тонких пленках nc -SiC:H с малыми добавками углерода, выращенных методом photo-CVD, и обнаружена взаимосвязь между степенью кристалличности образцов, концентрацией DB -дефектов и величиной электропроводности.

Spin-containing defects and conductivity in hydrogenated nanocrystalline silicon carbon doped films

O.I. Shevaleevskii, A.A. Tsvetkov, L.L. Larina, S.Y. Myong*, K.S. Lim*

Institute of Biochemical Physics,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia
* Korea Advanced Institute
of Sciences and Technology,
Daejeon 305-701, South Korea

Abstract Spin defects and the dark conductivity behavior have been studied in hydrogenated nanocrystalline silicon carbon doped films (nc -SiC:H) prepared by using the photo-chemical vapor deposition (photo-CVD) technique. It has been found that the increase in carbon content in nc -SiC:H gives rise to the phase transition from the crystalline structure to the amorphous one. As the crystalline fraction decreased, the concentration of spin defects and the dark conductivity decreased too.

Список литературы

- [1] B. Goldstein, C.R. Dickson, Appl. Phys. Lett., **53**, 2672 (1988).
- [2] S.Y. Myong, S.S. Kim, O. Shevaleevskii, K.H. Jun, M. Konogai, K.S. Lim. Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (New Orleans, USA, 2002) p. 1226.
- [3] А.Г. Казанский, П.А. Форш, К.Ю. Хабаров, М.В. Чукиев. ФТП, **37**, 1100 (2003).
- [4] S. Ghosh, A. Dasgupta, S. Ray. J. Appl. Phys., **78**, 3200 (1995).
- [5] J.K. Rath. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **76**, 431 (2003).
- [6] R. Schropp. Thin Sol. Films, **403–404**, 17 (2002).
- [7] A.L. Baia Neto, A. Lambertz, R. Carius, F. Finger. Phys. St. Sol., **186**, R4 (2001).
- [8] J.W. Lee, K.S. Lim. J. Appl. Phys., **81**, 2432 (1997).
- [9] S.Y. Myong, H.K. Lee, E. Yoon, K.S. Lim. J. Non-Cryst. Sol., **298**, 131 (2002).
- [10] S.Y. Myong, H.K. Lee, E. Yoon, K.S. Lim. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **557**, 603 (1999).
- [11] D. Kuhmann, S. Grammatica, F. Jansen. Thin Sol. Films, **177**, 253 (1989).
- [12] U.K. Das, T. Yasuda, S. Yamasaki. Phys. Rev. B, **63**, 245 204 (2001).
- [13] А.Г. Казанский, Х. Мелл, Е.И. Теруков, П.А. Форш. ФТП, **34**, 373 (2000).
- [14] F. Giorgis, C.F. Pirri, E. Tresso, V. Rigato, S. Zandolin, P. Rava. Physica B, **229**, 233 (1997).

Редактор Л.В. Беляков