

# Поведение структурных дефектов и проводимости в легированных бором пленках $nc$ -SiC:H, выращенных методом photo-CVD

© О.И. Шевалеевский<sup>¶</sup>, S.Y. Myong\*, K.S. Lim\*, S. Miyajima<sup>+</sup>, M. Konagai<sup>+</sup>

Институт биохимической физики Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

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

<sup>+</sup> Tokyo Institute of Technology,  
2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

(Получена 21 июля 2004 г. Принята к печати 6 октября 2004 г.)

Исследовано поведение парамагнитных  $DB$ -дефектов и темновой проводимости ( $\sigma_d$ ) в легированных бором пленках нанокристаллического гидрированного кремния с добавками углерода  $nc$ -SiC:H, выращенных методом photo-CVD. Показано, что увеличение уровня легирования приводит к фазовому переходу от кристаллической структуры к аморфной. Проводимость растет с легированием до  $\sigma_d = 5.5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , однако после фазового перехода понижается. Концентрация  $DB$ -дефектов с легированием монотонно убывает от  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  в кристаллической до  $9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в аморфной структуре.

Нанокристаллический гидрированный кремний с добавками углерода ( $nc$ -SiC:H) является перспективным полупроводниковым материалом для элементов нанoeлектроники, солнечных батарей, а также для создания оптически прозрачных тонкопленочных проводящих покрытий [1,2]. Гетерогенные пленки  $nc$ -SiC:H, выращенные методом фотостимулированной газовой эпитаксии, (photo-CVD), имеют широкую зону оптического пропускания ( $\sim 2.2 \text{ эВ}$ ) и высокое значение темновой электропроводности  $\sigma_d \sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [3,4]. Однако для эффективного применения этих материалов в электронных устройствах требуется повышение величины  $\sigma_d$ . В микрокристаллическом кремнии ( $\mu c$ -Si:H) и в карбиде кремния ( $nc$ -SiC:H) это достигается за счет легирования, когда при концентрациях бора  $10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$  проводимость растет пропорционально уровню легирования [5–7]. Однако условия роста пленок и способы введения примеси могут существенно изменить вид зависимости  $\sigma_d$  от легирования [8]. В гетерогенных структурах уровень легирования и проводимость могут иметь сложную взаимосвязь, так как внедрение легирующих атомов в процессе роста может повлиять на формирование кристаллической фазы. Данный аспект требует специального изучения еще и потому, что высокую электропроводность в  $\mu c$ -Si:H и  $nc$ -SiC:H связывают именно с кристаллической фазой и высокой концентрацией в ней  $DB$ -дефектов ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) [3,7]. Между тем экспериментальные данные о взаимосвязи спиновых  $DB$ -дефектов, проводимости и структурного фазового состава легированного бором  $nc$ -SiC:H отсутствуют.

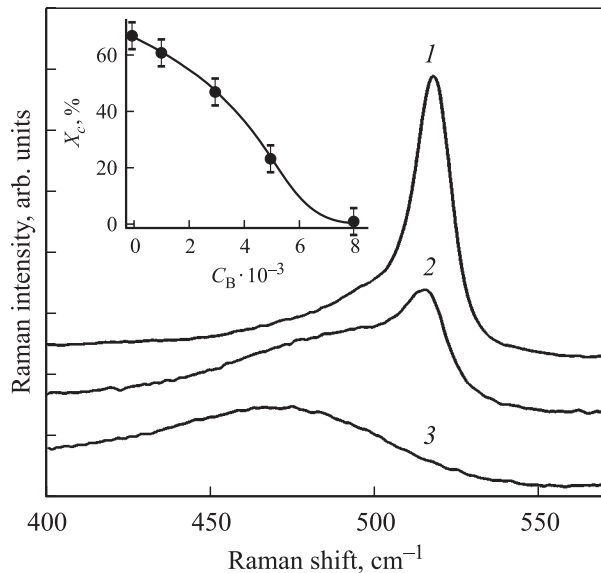
В предлагаемой работе проведено исследование влияния уровня легирования бором на структурные и электрические параметры тонких пленок  $nc$ -SiC:H, приготовленных методом photo-CVD. С использованием спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) измерены концентрации спиновых дефектов

и изучена их взаимосвязь с процессами электронного транспорта.

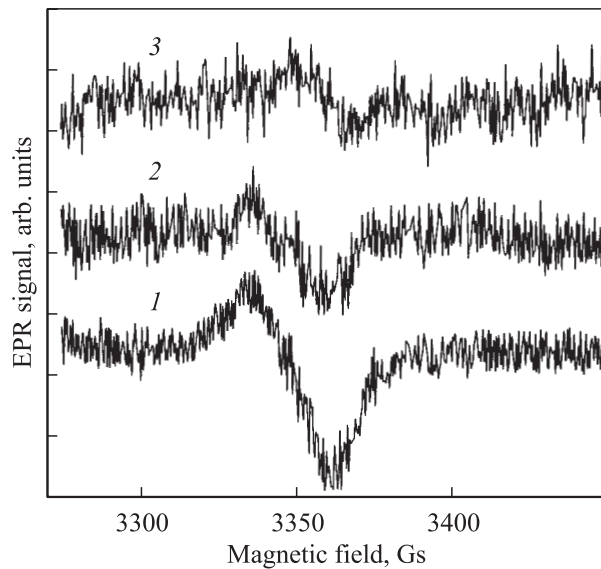
Легированные бором пленки  $nc$ -SiC:H толщиной  $\sim 200 \text{ нм}$  осаждались на стеклянные подложки (Corning 7059) путем диссоциации моносилана ( $\text{SiH}_4$ ), водорода ( $\text{H}_2$ ) и этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) под действием ультрафиолетового облучения (метод photo-CVD). Легирование бором осуществлялось введением в реакционную камеру диборана ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), и уровень легирования определялся как объемное соотношение потоков газов  $X_B = [\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ , которое изменялось в процессе роста в пределах  $10^{-3} - 10^{-2}$ . При осаждении пленок постоянно поддерживались следующие соотношения:  $[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4] = 20$ , и  $[\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{SiH}_4] = 0.07$ . Давление в камере составляло  $0.46 \text{ Торр}$ , температура подложки  $250^\circ\text{C}$ . Экспериментальные аспекты приготовления подобных образцов подробно описаны нами в [9]. Плотность спиновых дефектов ( $N_s$ ) определялась на основе анализа спектров ЭПР по описанной ранее схеме [4]. Измерения темновой электропроводности проводились при комнатной температуре четырехзондовым методом.

Структура пленок исследовалась методом рамановской спектроскопии. На рис. 1 представлены характерные рамановские спектры образцов  $nc$ -SiC:H с различным содержанием бора. Анализ спектров осуществлялся разложением кривой на гауссовы компоненты, соответствующие структурным фазам: кристаллический кремний  $c$ -Si ( $\sim 520 \text{ см}^{-1}$ ),  $a$ -SiC:H с малым содержанием углерода ( $\sim 480 \text{ см}^{-1}$ ) и промежуточная фаза в области границ нанокристаллов ( $\sim 510 \text{ см}^{-1}$ ). Объемное содержание нанокристаллической фракции ( $X_c$ ) определялось как отношение интенсивностей соответствующих рамановских пиков:  $X_c(\%) = [(I_{520} + I_{510})/(I_{520} + I_{510} + I_{480})] \cdot 100$  [3]. Мы полагаем, что углерод локализуется в основном в области границ зерен, где его содержание оценивается  $\sim 6 \text{ ат\%}$  [3]. На вставке к рис. 1 представлены данные по изменению величины  $X_c$  в зависимости от уровня

<sup>¶</sup> E-mail: O\_Chevale@Yahoo.com  
Fax: (095)2420253



**Рис. 1.** Экспериментальные спектры рамановского рассеяния образцов *nc*-SiC:H с различным уровнем легирования бором:  $C_B = 10^{-3}$  (1),  $3 \cdot 10^{-3}$  (2) и  $8 \cdot 10^{-3}$  (3). На вставке — зависимость степени кристалличности образца  $X_c$  от уровня легирования.



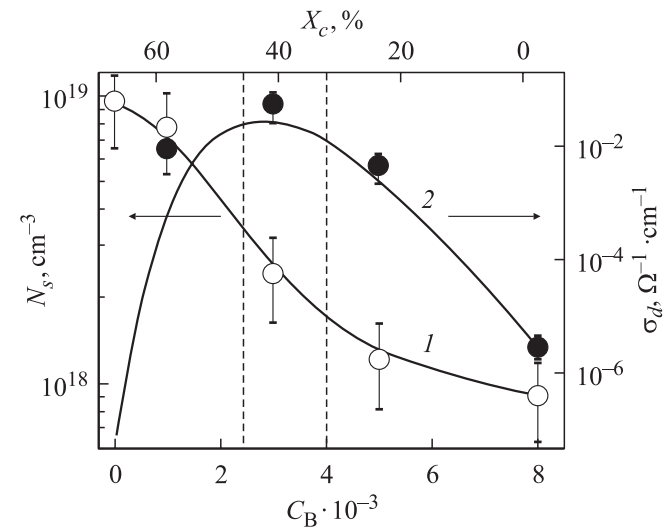
**Рис. 2.** Эволюция спектра ЭПР (EPR) поглощения в *nc*-SiC:H при легировании бором и изменении степени кристалличности: 1 —  $C_B = 10^{-3}$ ,  $X_c = 65\%$ ; 2 —  $C_B = 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $X_c = 48\%$ ; 3 —  $C_B = 8 \cdot 10^{-3}$ ,  $X_c = 0$ .

легирования бором для всех исследованных образцов. Как видно из рисунка, рост содержания бора в процессе роста пленки инициирует структурный фазовый переход от кристаллической ( $X_c \approx 70\%$ ) к полностью аморфной структуре, реализующейся при уровне легирования  $C_B = 8 \cdot 10^{-3}$ . Анализ кривых показывает, что при относительно низких уровнях легирования ( $C_B < 4 \cdot 10^{-3}$ ) гетерогенные образцы обладают смешанной структурой,

состоящей из нанокристаллов *c*-Si в аморфной матрице. Дальнейшее увеличение содержания бора приводит к трансформации структуры в преимущественно аморфную.

На рис. 2 показано изменение вида спектров ЭПР в пленках *nc*-SiC:H, происходящее по мере увеличения уровня легирования. Все спектры характеризуются широкой асимметричной линией ЭПР полушириной ( $\Delta H_{pp}$ ) около 20–30 Гс и величиной *g*-фактора  $g = (2.006 \pm 0.0005)$ , что соответствует нейтральным кремниевым *DB*-дефектам [10]. Вид и положение спектров ЭПР определяется спиновыми *DB*-дефектами, которые локализованы на поверхности нанокристаллов и в области границ зерен, в то время как уширение и асимметрию резонансной линии связывают обычно с большим разбросом парамагнитных дефектов в кристаллической фракции [4,11].

На рис. 3 показана количественная взаимосвязь между уровнем легирования, концентрацией спиновых дефектов ( $N_s$ ) и величиной темновой проводимости. В пленках с высокой степенью кристалличности ( $X_c > 50\%$ ) рост уровня легирования бором до значений  $C_B \approx (3-4) \cdot 10^{-3}$  сопровождается монотонным увеличением  $\sigma_d$  от  $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  в нелегированном образце до максимальной величины  $5.5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Дальнейшее повышение уровня легирования ( $C_B > 4 \cdot 10^{-3}$ ) инициирует фазовый переход от кристаллической к аморфной структуре. Штриховые линии на рисунке обозначают приблизительную границу структурного фазового перехода. В области после перехода увеличение уровня легирования ( $4 \cdot 10^{-3} < C_B < 8 \cdot 10^{-3}$ ) приводит к значительному, на 2 порядка величины, понижению  $\sigma_d$ . Мы предполагаем, что при доминировании в образце аморфной фазы понижение  $\sigma_d$  с легированием объясняется разрушением остатков кристаллической фазы образца, которое происходит по мере роста содержания бора.



**Рис. 3.** Изменение плотности *DB*-дефектов  $N_s$  (1) и темновой проводимости  $\sigma_d$  (2) в *nc*-SiC:H от уровня легирования бором  $C_B$  и степени кристалличности  $X_c$ . Область структурного фазового перехода выделена штриховыми линиями.

Рассмотрим характер поведения  $\sigma_d$  и  $N_s$  с точки зрения изменения фазового состава пленок в процессе легирования. Мы полагаем, что избыточное по отношению к аморфной фазе количество парамагнитных дефектов обусловлено нанокристаллической фазой и пропорционально кристалличности образца  $X_c$ . Действительно, как следует из рис. 3, величина  $N_s$  в процессе легирования монотонно уменьшается, начиная от  $N_s = 10^{19} \text{ см}^{-3}$  в нелегированном образце, где  $X_c = 70\%$ , до значения  $N_s = 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в полностью аморфной структуре, реализующейся при уровне легирования бором  $C_B = 8 \cdot 10^{-3}$ . В свою очередь поведение кривой проводимости отражает изменение механизмов переноса вследствие структурного фазового перехода от кристаллической структуры к аморфной. При малых концентрациях легирования в образцах с большим уровнем кристалличности высокое значение  $\sigma_d$  обусловлено эффективностью переноса зарядов по поверхностным дефектам кристаллитов [11]. В этом случае внедрение акцепторной примеси бора дополнительно увеличивает  $\sigma_d$ . После структурного фазового перехода, когда в образце доминирует аморфная фаза, ожидаемое за счет увеличения концентрации бора повышение  $\sigma_d$  не компенсирует ее уменьшения, происходящего по мере разрушения кристаллической фазы образца. В результате в области границы перехода на кривой проводимости наблюдается перегиб, после которого дальнейшее легирование сопровождается спадом величины  $\sigma_d$ . Еще раз повторим, что в этом случае спад проводимости с легированием связан с понижением величины  $X_c$ . Можно констатировать, что увеличение проводимости при легировании бором гетерогенных пленок  $nc\text{-SiC:H}$  со смешанными кристаллической и аморфной фазами может быть эффективным только в образцах с высоким уровнем кристалличности.

Таким образом, в данной работе методом ЭПР были впервые исследованы спиновые дефекты в легированных бором тонких пленках  $nc\text{-SiC:H}$ , выращенных методом photo-CVD. Обнаружена взаимосвязь между степенью кристалличности образцов, концентрацией  $DB$ -дефектов и величиной электропроводности. Показано, что увеличение уровня легирования бором в процессе роста пленки до  $C_B \approx (3-4) \cdot 10^{-3}$  инициирует структурный фазовый переход от кристаллической структуры к аморфной.

Данная работа была частично поддержана грантом РФФИ № 04-02-17050.

## Список литературы

- [1] S.Y. Myong, S.S. Kim, K.S. Lim. *J. Appl. Phys.*, **95**, 1525 (2004).
- [2] Y. Hamakawa, H. Okamoto, Y. Tawada. *Int. J. Solar Energy*, **1**, 125 (1982).
- [3] О.И. Шевалеевский, А.А. Цветков, Л.Л. Ларина, S.Y. Myong, K.S. Lim. *ФТП*, **38**, 547 (2004).
- [4] O. Chevaleevski, S.Y. Myong, K.S. Lim. *Sol. St. Commun.*, **128**, 355 (2003).

- [5] А.Г. Казанский, Х. Мелл, Е.И. Теруков, П.А. Форш. *ФТП*, **36**, 41 (2002).
- [6] H.K. Lee, S.Y. Myong, K.S. Lim, E. Yoon. *J. Non-Cryst. Sol.*, **316**, 297 (2003).
- [7] F. Finger, J. Muller, C. Malten, R. Carius, H. Wagner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 511 (2000).
- [8] М.М. Мездрогина, А.В. Пацекин. *ФТП*, **34**, 354 (2000).
- [9] S.Y. Myong, T.H. Kim, K.S. Lim, K.H. Kim, B.T. Ahn, S. Miyajima, M. Konagai. *Sol. Energy Mater. Solar. Cells*, **81**, 485 (2004).
- [10] C. Boehme, K. Lips. *J. Non-Cryst. Sol.*, **338–340**, 434 (2004).
- [11] M. Stutzmann, M.S. Brandt, M.W. Bayerl. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 1 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

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

O.I. Shevaleevskiy, S.Y. Myong\*, K.S. Lim\*, S. Miyajima+, M. Konagai+

Institute of Biochemical Physics,  
Russia Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

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

+ Tokyo Institute of Technology,  
2-12-1 O-okayama, Meguro-ku,  
Tokyo 152-8552, Japan

**Abstract** Spin defects and dark conductivity have been studied in a hydrogenated boron-doped nanocrystalline silicon-carbon films ( $nc\text{-SiC:H}$ ) prepared by using photo chemical vapor deposition (photo-CVD) technique. It was found that B-doping initiates the phase transition from crystalline structure to the amorphous one. In perfect crystalline samples the conductivity increases with doping while after phase transition it demonstrates an opposite behavior. At the same time the concentration of  $DB$ -defects monotonically decreases with doping.