

# Трансформирование неупорядоченной структурной сетки пленок аморфного гидрированного кремния при легировании бором

© М.М. Мездрогина, А.В. Пацекин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 28 мая 1999 г. Принята к печати 3 июня 1999 г.)

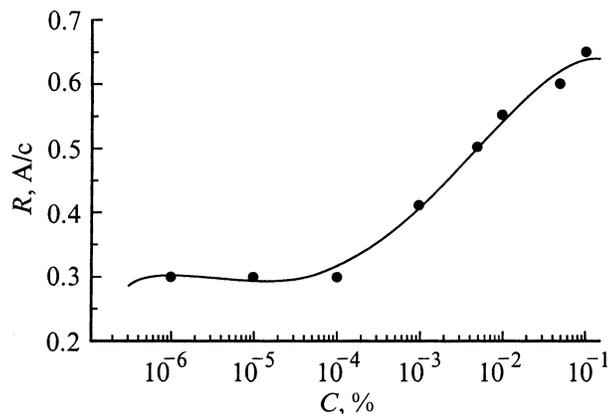
Исследовано влияние технологических параметров осаждения, чистоты и относительной концентрации диборана, температуры подложки на электрофизические параметры пленок  $a\text{-Si:H}\langle\text{B}\rangle$ , полученных методом высокочастотного разложения газовой смеси в многоэлектродной системе. Предполагается одновременное существование механизмов легирования и модифицирования при введении бора из диборана в процессе осаждения пленок  $a\text{-Si:H}\langle\text{B}\rangle$ .

Бор в неупорядоченную структурную сетку пленок аморфного гидрированного кремния  $a\text{-Si:H}\langle\text{B}\rangle$  обычно вводится в процессе осаждения из газовой фазы — в смеси диборана или бор-этилена с силаном [1]. Значительно реже используется метод ионной имплантации для приготовления слоев  $a\text{-Si:H}\langle\text{B}\rangle$   $p$ -типа проводимости: концентрация дефектов в них больше, чем в пленках, полученных при введении бора из газовой фазы [2]. В ряде работ [2,3] проводилось исследование влияния различных типов концентрационных профилей по толщине пленки, типов связей бора с кремнием и водородом и их влияние на фотоэлектрические свойства пленок  $a\text{-Si:H}\langle\text{B}\rangle$ , на параметры приборов, изготовленных на их основе.

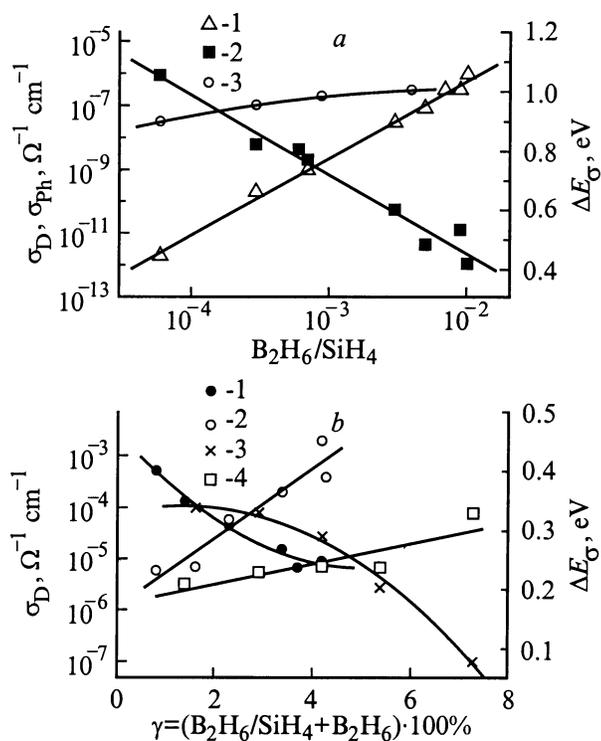
В работе [2] было показано, что при уровне легирования  $C_{\text{Bvol}} = (\text{B}_2\text{H}_6 / (\text{SiH}_4 + \text{B}_2\text{H}_6)) \cdot 100\% = 10^{-3}$  об% уровень Ферми ( $\varepsilon_F$ ) в пленках  $a\text{-Si:H}\langle\text{B}\rangle$  расположен в середине зазора подвижности, зарядовое состояние дефектов —  $D^0$ , величина удельного сдвига электронов  $(\mu\tau)_n$  равна величине удельного сдвига дырок  $(\mu\tau)_p$ , величина энергии активации температурной зависимости темновой проводимости  $\Delta E_\sigma = 0.90\text{--}0.95$  эВ, оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g^{\text{opt}} = 1.90$  эВ. Показано также, что такие пленки используются в приборах на основе  $a\text{-Si:H}$  в качестве слоев с "собственным" типом проводимости [4]. Вместе с тем известно [1], что в пленках  $a\text{-Si:H}\langle\text{B}\rangle$  электрически активна лишь менее чем 0.01 часть от общей концентрации введенной примеси бора, концентрация дефектов в зазоре подвижности легированных пленок значительно превышает концентрацию дефектов в нелегированных пленках. Легирование аморфного гидрированного кремния бором приводит не только к изменению положения уровня Ферми  $\varepsilon_F$ , но и к трансформированию плотности локализованных состояний  $g(\varepsilon_F)$  вследствие изменения структурной сетки при введении примесей. В то же время данные о малой доле электрически активной примеси бора получены для исходных пленок, плотность состояний в зазоре подвижности которых без введения легирующей примеси составляет  $g(\varepsilon_F) \sim 5 \cdot 10^{16}\text{--}10^{17}$  эВ $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ , зарядовое состояние дефектов —  $D^-$ ,  $\Delta E_\sigma = 0.70\text{--}0.75$  эВ. Возможным объяснением малой доли электрически ак-

тивной примеси при введении бора в слои с вышеуказанными параметрами является предположение об одновременном существовании механизмов легирования и модифицирования. Определения зарядового состояния введенной примеси бора не приводится. Для введенной металлической примеси с помощью эффекта Мессбауэра проведено прямое определение [5,6] зарядового состояния. Сообщалось о корреляции между изменениями технологических параметров осаждения пленок  $a\text{-Si:H}$  (температуры осаждения  $T_s$ , концентрации примеси) и существованием процессов легирования и модифицирования [5]. Примеси Fe, Cu, Dy вводились в пленки  $a\text{-Si:H}$ , плотность состояний в которых (при отсутствии введения примеси)  $g(\varepsilon_F) = 5 \cdot 10^{16}$  эВ $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ ,  $\Delta E_\sigma = 0.65\text{--}0.70$  эВ, т.е. аналогичны параметрам пленок, легированных бором.

Цель данной работы заключается в исследовании влияния технологических параметров — чистоты диборана и температуры подложки на эффективность легирования, на фотоэлектрические параметры пленок  $a\text{-Si:H}$  и на изменение типов связей кремния с водородом и бором. Для осаждения нелегированных (исходных) пленок  $a\text{-Si:H}$  использовался метод высокочастотного разложения силана (PECVD), многоэлектродная система. В работах [2,4] было показано, что нелегированные пленки, полученные в многоэлектродной системе, имеют следующие параметры:  $\Delta E_\sigma = 0.90\text{--}0.95$  эВ,  $g(\varepsilon_F) = 5 \cdot 10^{15}$  эВ $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ ,  $(\mu\tau)_n = (\mu\tau)_p = 10^{-8}$  см $^2/\text{В} \cdot E_g^{\text{opt}} = 1.90$  эВ. По данным инфракрасной (ИК) спектроскопии основной тип связи кремния с водородом — моногидриды [2,4]. Параметры пленок аналогичны параметрам пленок  $a\text{-Si:H}$ , легированных бором, при уровне легирования (концентрация диборана в газовой смеси)  $C_{\text{Bvol}} \leq 10^{-3}$  об%. Известно, что кинетика роста пленок в многоэлектродной системе определяется всецело потоком  $\text{SiH}_3^+$  радикалов и их подвижностью по поверхности подложки и растущей пленки [4]. При введении диборана в состав газовой смеси в условиях высокочастотного разряда образуются комплексы  $\text{BH}_3$ , которые притягиваются ненасыщенными связями кремний-водородных радикалов и внедряются на поверхность растущей пленки, образуя метастабильный



**Рис. 1.** Зависимость скорости роста пленки от концентрации введенной примеси.



**Рис. 2.** *a* — зависимости величины энергии активации температурной зависимости темновой проводимости  $\Delta E_\sigma$  (2), фото-  $\sigma_{ph}$  (3) и темновой  $\sigma_D$  (1) проводимости от концентрации диборана типа 1 в газовой фазе. *b* — зависимости величины энергии активации температурной зависимости темновой проводимости  $\Delta E_\sigma$  (1 — для диборана типа 1, 4 — для диборана типа 2) темновой проводимости  $\sigma_D$  (2 — для диборана типа 1 и 3 — для диборана типа 2) от концентрации диборана в газовой фазе.

комплекс  $(BH_5SiH_3)^*$  в возбужденном состоянии. Образование метастабильного комплекса приводит к образованию молекулярного водорода, который переходит в газовую фазу, и оборванной кремний-кремниевой связи.

На рис. 1 представлена зависимость скорости роста пленки от концентрации диборана  $C_{Bvol}$ , полученная вне зависимости от чистоты диборана. При относительной концентрации диборана более  $10^{-3}$  об% наблюдается резкое увеличение скорости роста пленок, т.е. имеет место каталитический эффект при добавлении диборана в газовую смесь при осаждении пленок  $a-Si:H$  методом высокочастотного разложения силановой смеси.

Введение бора в неупорядоченную структурную сетку пленок  $a-Si:H$  приводит к образованию различных связей бора с кремнием: B-Si — замыкающей связи электрически активной доли введенной примеси, и связей бора с водородом: B-H-B — мостиковой связи электрически неактивной части примеси. Одновременно образуются кремний-водородные связи SiH, SiH<sub>2</sub> и оборванные связи Si-Si. Увеличение концентрации диборана  $C_{Bvol} > 10^{-3}$  об% в газовой смеси, приводящее к резкому увеличению скорости осаждения, должно привести к изменению соотношения кремний-водородных, бор-кремниевых и бор-водородных связей в пленках  $a-Si:H$ .

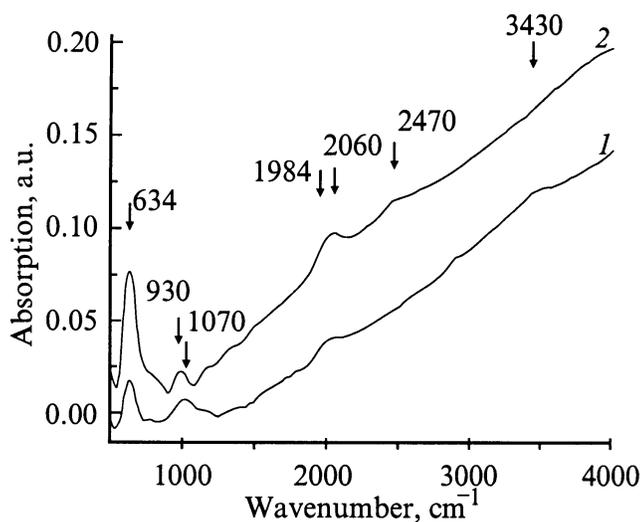
Инфракрасные спектры пленок измерялись на ИК фурье-спектрометре IFS-113v фирмы Bruker в диапазоне от 500 до 4000  $cm^{-1}$ , разрешение 4  $cm^{-1}$ , усреднение по 1000 сканам.

Варьирование температуры подложки также должно изменить относительную концентрацию вышеупомянутых связей [7], что приведет к изменениям фотоэлектрических и оптических параметров осаждаемых пленок. Все фотоэлектрические параметры исследуемых пленок, осажденных на кварцевых подложках, были измерены в планарной структуре: нихромовые контакты наносились методом термического испарения на поверхность пленки с расстоянием в 1 мм. Толщины этих пленок определялись на интерференционном микроскопе МИИ-4. Оптические параметры были измерены на установке Hitachi в диапазоне от 500 до 2000  $cm^{-1}$ . На рис. 2, *a, b* представлены зависимости фотоэлектрических параметров: фото- ( $\sigma_{ph}$ ) и темновой ( $\sigma_D$ ) проводимости,  $\Delta E_\sigma$  при изменении концентрации  $C_{Bvol}$ . Были использованы два

Содержание примесей в диборане типа 2

Примеси	Содержание*, %
Органические примеси	$1.07 \cdot 10^{-3}$
Хлористый метилен	Отсутствует
Fe	$5 \cdot 10^{-6}$
Mg	$1 \cdot 10^{-6}$
Cr	$5 \cdot 10^{-6}$
Ni	$1 \cdot 10^{-6}$
Al	$1 \cdot 10^{-6}$
Cu	$1 \cdot 10^{-6}$
Na	$3.9 \cdot 10^{-6}$
Кислородосодержащие	$5 \cdot 10^{-5}$
Влага	Отсутствует

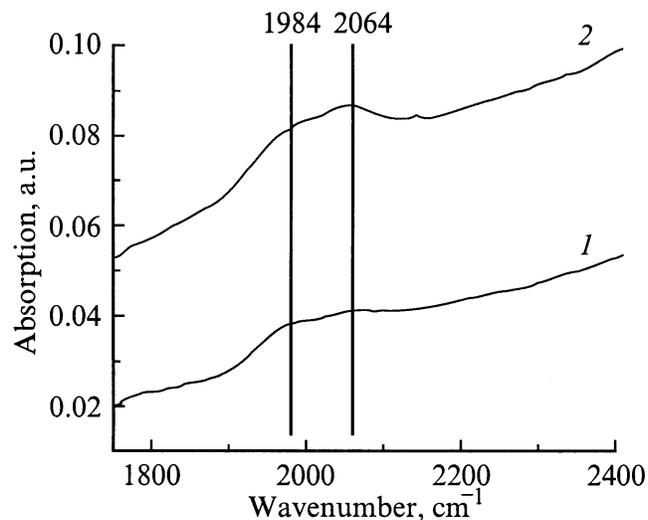
Примечание. \* Для органических примесей — об%, для металлов — мас%.



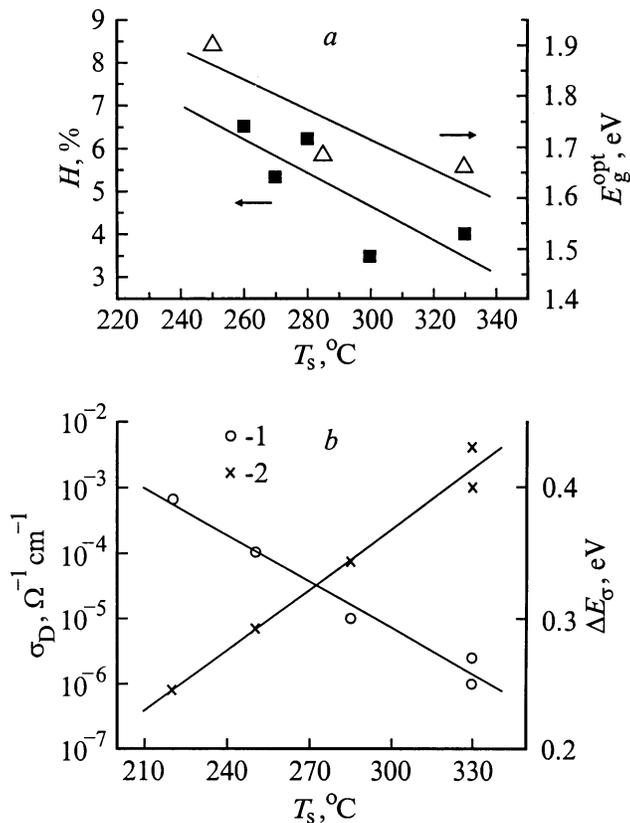
**Рис. 3.** ИК спектры поглощения пленок аморфного гидрированного кремния при разных уровнях легирования бором: 1 —  $C_{B\text{vol}} = 1.25\%$ , 2 —  $C_{B\text{vol}} = 7\%$ .

типа диборана, отличающиеся по степени очистки от кислородосодержащих соединений: тип 1 — стандартная очистка и тип 2 — дополнительная очистка. Данные о содержании примесей в диборане типа 2 приведены в таблице. Видно, что при уровне легирования меньше чем  $10^{-3}$  об% наблюдается эффект компенсации —  $\Delta E_\sigma$  увеличивается (использовался диборан типа 1) по сравнению с величиной  $\Delta E_\sigma$  для нелегированных пленок. При дальнейшем увеличении концентрации  $C_{B\text{vol}}$  до 4.5 об% (диборан типа 1) эффекта компенсации не наблюдался. При использовании диборана типа 2 при малом уровне легирования наблюдаются те же зависимости, что и при использовании диборана типа 1. Увеличение концентрации (тип 2 диборана) до 7 об% не приводит к появлению механизма компенсации (рис. 2, b) при использовании диборана типа 2,  $\Delta E_\sigma$  уменьшается при уменьшении  $C_{B\text{vol}}$  в отличие от зависимости  $\Delta E_\sigma$  от  $C_{B\text{vol}}$  для типа 1 диборана. На рис. 3 приведены ИК спектры поглощения пленок, выращенных на монокристаллических кремниевых подложках типа KDB-10 ориентация  $\langle 100 \rangle$ , при уровнях легирования 1.25 и 7 об% (диборан типа 1) в многоэлектродной системе. Из-за невозможности корректного определения толщины данных пленок [4], осажденных на пластины из кристаллического кремния, спектры ненормированы на толщину и представляют только качественную картину ИК поглощения на различных химических связях в пленках. В ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для мостиковой связи В–Н–В ( $1984 \text{ см}^{-1}$ ), для терминальной связи В–Н ( $2470 \text{ см}^{-1}$ ) [9,10,11], для кремний-водородных связей ( $634 \text{ см}^{-1}$  — деформационные колебания и в области  $2000\text{--}2100 \text{ см}^{-1}$  — валентные) [12], для связей ОН ( $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  — валентные колебания и  $930 \text{ см}^{-1}$  — деформационные) [13], для кремний-кислородных связей

( $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ ) [13]. Из спектров на рис. 4 видно, что при увеличении концентрации  $C_{B\text{vol}}$  доля связи В–Н–В уменьшается по сравнению с долей Si–H-связи, что коррелирует с изменениями  $\sigma_D$ ,  $\Delta E_\sigma$  (рис. 2). Для диборана типа 1 наблюдается плавное уменьшение  $\Delta E_\sigma$ , увеличение  $\sigma_D$  при увеличении концентрации  $C_{B\text{vol}}$ . При малой величине  $C_{B\text{vol}}$  (до  $10^{-2}$  об%) величина фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  не зависит от уровня легирования, что согласуется с данными работы [8]. Следует особо отметить, что полос поглощения, связанных с наличием связей В–Si ( $1400 \text{ см}^{-1}$ ), не наблюдается в пределах ошибки измерения. В пленках, легированных дибораном типа 2, не наблюдалось появления полос поглощения, связанных с наличием кремний-кислородных связей. На основании полученных данных можно сделать следующие выводы: для нанесения пленок *a*-Si:H, имеющих фотоэлектрические параметры:  $\Delta E_\sigma = 0.20\text{--}0.25 \text{ эВ}$ ,  $\sigma_D = 1 \cdot 10^{-3}\text{--}5 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , *p*-тип проводимости, целесообразно использовать диборан с дополнительной очисткой кислородосодержащих примесей, концентрация которого не превышает 1 об%. В случае использования диборана типа 1 те же параметры пленок будут получены при концентрации  $C_{B\text{vol}} \leq 4.5$  об%. Отсутствии В–Si-связей (или весьма малая их концентрация, не регистрируемая при изменениях) дает возможность предположения о вероятном протекании как процессов легирования, так и модифицирования при введении примеси диборана из газовой фазы при использовании многоэлектродной системы. Весьма вероятно, что при введении диборана роль акцептора играют не связи В–Si, как следовало бы ожидать, а потенциальные барьеры на границе раздела микрокристаллической и аморфной фаз, о существовании которых можно предположить на основании данных, полученных при исследовании



**Рис. 4.** Относительное уменьшение доли мостиковой связи В–Н–В ( $1984 \text{ см}^{-1}$ ) по сравнению со связью Si–H ( $2064 \text{ см}^{-1}$ ) при увеличении концентрации диборана: 1 —  $C_{B\text{vol}} = 1.25\%$ , 2 —  $C_{B\text{vol}} = 7\%$ .



**Рис. 5.** *a* — изменение содержания водорода в пленке и изменение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g^{opt}$  при увеличении температуры подложки  $T_s$ . *b* — зависимости величины энергии активации температурной зависимости темновой проводимости  $\Delta E_\sigma$  (1), темновой проводимости  $\sigma_D$  от температуры подложки (2).

микроструктуры легированных  $\alpha\text{-Si:H(B)}$  пленок, — неоднородности микроструктуры при введении диборана составляют 500–600 мкм [7], в то время как нелегированные пленки имеют однородную микроструктуру. Донорные уровни в щели подвижности формируются оборванными Si–Si-связями. В работе [15] исследовалась возможность легирования бором микрокристаллического кремния. Эффекта легирования не обнаружено. Выводы об одновременном существовании механизмов легирования и модифицирования подтверждаются результатами исследований в работе [14], в которой пленки микрокристаллического кремния были получены методом PECVD и легированы бором. Влияние изменения температуры подложки на изменение типов связей и фотоэлектрические параметры приведено на рис. 5. Видно, что изменения параметров пленок при увеличении температуры подложек аналогичны изменениям параметров, приведенным на рис. 2. Ширина запрещенной зоны  $E_g^{opt}$  уменьшается при увеличении температуры подложки, что согласуется с данными, полученными в работе [6].

На основании проведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы.

1. Относительная доля “мостиковой” B–H–B-связи уменьшается при увеличении концентрации диборана.

2. Дополнительная очистка диборана от кислородосодержащих примесей дает возможность получения пленок  $\alpha\text{-Si:H(B)}$  с параметрами, удовлетворяющими требованиям, предъявляемым к слоям при создании ряда приборов на основе пленок  $\alpha\text{-Si:H}$ : были получены датчики со спектральной чувствительностью 0.1–0.15 А/Вт, фотоэлектрические преобразователи с величинами тока короткого замыкания  $I = 12\text{--}15 \text{ mA/cm}^2$  и величиной напряжения разомкнутой цепи, равной  $U = 0.75\text{--}0.80 \text{ В}$ . Следует отметить, что наибольшие значения величины коэффициента заполнения в данных приборах не превышают 0.40–0.45, что может быть связано с наличием механизмов легирования и модифицирования в пленках  $p$ -типа проводимости, полученных в многоэлектродной системе с использованием диборана, в то время как известные величины коэффициента заполнения в  $p\text{-}i\text{-}n$ -структурах составляют 0.50–0.65 [15].

Авторы выражают благодарность М.М. Казанину за измерения электрофизических параметров исследуемых пленок и Ю.В. Жилиеву за плодотворную дискуссию.

## Список литературы

- [1] P.G. Le Comber, W.E. Spear. *J. Non-Cryst. Sol.*, **35–36**, 327 (1980).
- [2] О.А. Голикова, У.С. Бабаходжаев, В.В. Дубро, Р.Г. Икрамов, М.М. Казанин, М.М. Мездрогина, Р.Р. Яфаев. *ФТП*, **26**, 66 (1992).
- [3] М.М. Мездрогина, О.А. Голикова, М.М. Казанин, И.Р. Икрамов. *ЖТФ*, **62**, 108 (1992).
- [4] М.М. Мездрогина, А.В. Абрамов, Г.Н. Мосина, А.В. Пацкин. *ФТП*, **23**, 555 (1998).
- [5] А.Р. Регель, П.П. Серегин, М.М. Мездрогина, Ф.С. Насрединов, М.С. Аблова, У.Ж. Абдумажумов. *ФТП*, **22**, 161 (1988).
- [6] М.М. Мездрогина, А.Ф. Бардамид, О.А. Голикова, М.М. Казанин, В.Х. Кудоярова, К.Л. Сорокина. *Неорг. матер.*, **26**, 1809 (1990).
- [7] М.М. Мездрогина, О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова, М.М. Казанин. *Неорг. матер.*, **26**, 455 (1990).
- [8] А.Г. Казанский, Е.П. Милигович, Р.А. Уразбаева. *ФТП*, **24**, 1143 (1990).
- [9] S.C. Shen, M. Cardona. *Phys. Rev. B*, **23**, 5322 (1981).
- [10] W.C. Price. *J. Chem. Phys.*, **16**, 894 (1948).
- [11] I. Freund, R.S. Halford. *J. Chem. Phys.*, **43**, 3795 (1965).
- [12] G. Lucovski. *Solar Cells*, **2**, 431 (1980).
- [13] W.A. Pliskin, H.S. Lehman. *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 1013 (1965).
- [14] Abstract MRS, San Francisco, California, April 13–17, 1998, p. 13.
- [15] Е.В. Хамакава. В кн.: *Современные проблемы в полупроводниковой фотоэнергетике* (М., Мир, 1988) с. 139.

Редактор В.В. Чалдышев

## The transformation of disordered structure network of hydrogenated amorphous silicon films at boron doping

M.M. Mezdrogina, A.V. Patsekin

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract**  $a\text{-Si:H(B)}$  films were prepared by glow discharge decomposition of diborane-silane gas mixture in multielectrode system. There were two types of diborane with various content of impurities. Electro-physical, optical properties, types of silicon-hydrogen, silicon-boron, boron-hydrogen bonds in  $a\text{-Si:H(B)}$  films were studied. In spite of impurities content in diborane it was made the conclusion about the coexistence of two mechanisms — doping and modifying under diborane added in gaseous mixture during  $a\text{-Si:H(B)}$  films deposition.