Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 8, с. 536 – 540 © 2013 г. 25 апреля

Особенности структуры и дефектных состояний в пленках гидрогенизированного полиморфного кремния

А. В. Емельянов[+1)], *Е. А. Константинова*[+], *П. А. Форш*[+*], *А. Г. Казанский*[+], *М. В. Хенкин*[+], *Н. Н. Петрова*[+], *Е. И. Теруков*[×], *Д. А. Кириленко*[×], *Н. А. Берт*[×], *С. Г. Конников*[×], *П. К. Кашкаров*[+*]

[+] *Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[*] *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия*

[×] *Физико-технический институт им. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 13 февраля 2013 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и рамановской спектроскопии исследованы структурные и электронные свойства тонких пленок гидрогенизированного полиморфного кремния, полученных методом плазмохимического осаждения смеси газов водорода (H_2) и моносилана (SiH_4). Определено, что исследованные пленки состоят из аморфной фазы, содержащей кремниевые нанокристаллические включения со средним размером порядка 4–5 нм и объемной долей 10%. При исследовании ЭПР-спектроскопии в пленках гидрогенизированного полиморфного кремния обнаружен сигнал, приписываемый электронам, захваченным в хвост зоны проводимости микрокристаллического кремния. Показано, что введение в пленки аморфного кремния небольшой доли нанокристаллов неаддитивным образом изменяет электронные свойства материала.

DOI: 10.7868/S0370274X13080067

В результате выполненных в последние годы исследований установлено, что так называемый гидрогенизированный полиморфный кремний (pm-Si:H) – материал, представляющий собой кремниевую аморфную матрицу с небольшой долей (не более 10–15%) нанокристаллических включений, – характеризуется лучшими электрическими свойствами и большей стабильностью электрофизических параметров к фотодеградации по сравнению с гидрогенизированным аморфным кремнием (a-Si:H) [1, 2]. Предполагается, что наличие нанокристаллов кремния (nc-Si) в структуре улучшает порядок в расположении атомов в материале, приводя к увеличению подвижности носителей заряда, длины их амбиполярной диффузии [2, 3] и к значительному уменьшению плотности состояний дефектов в щели подвижности [4]. Для понимания неравновесных электронных процессов в пленках pm-Si:H и их практического применения, в частности в фотоэлектрических преобразователях, необходимы исследования электронных и структурных свойств указанного материала. В данной работе для этой цели были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии рамановского рассеяния света и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Выбор метода ЭПР обусловлен прежде всего его широкой применимостью при диагностике парамагнитных центров в аморфном и микрокристаллическом кремнии [5, 6]. Поскольку указанные центры представляют собой либо дефекты в структуре материала, ограничивающие электрический транспорт носителей заряда, либо состояния носителей заряда, захваченных в хвосты зоны проводимости и валентной зоны (в аморфном кремнии), или электронные состояния в зоне проводимости (микрокристаллический кремний), для оценки перспективы практического применения объекта исследования необходимо знать их природу и концентрацию.

Пленки pm-Si:H толщиной 0.3 мкм были получены методом плазмохимического осаждения из смеси газов водорода (H_2) и моносилана (SiH_4) на кварцевую подложку (Corning glass 1737) при температуре 275 °C. Объемное отношение газов в реакционной камере составляло $RH = [H_2]/[SiH_4] = 5$. При этом давление в ней поддерживалось на уровне 4990 мТорр. Скорость осаждения пленки равнялась 11 Å/с. Для определения роли нанокристаллов в пленках pm-Si:H полученные результаты сравнивались с результатами измерений для пленок a-Si:H. С этой целью методом плазмохимического осаждения из газовой фазы были также сформированы пленки a-Si:H, кото-

1) e-mail: av.emelyanov@physics.msu.ru

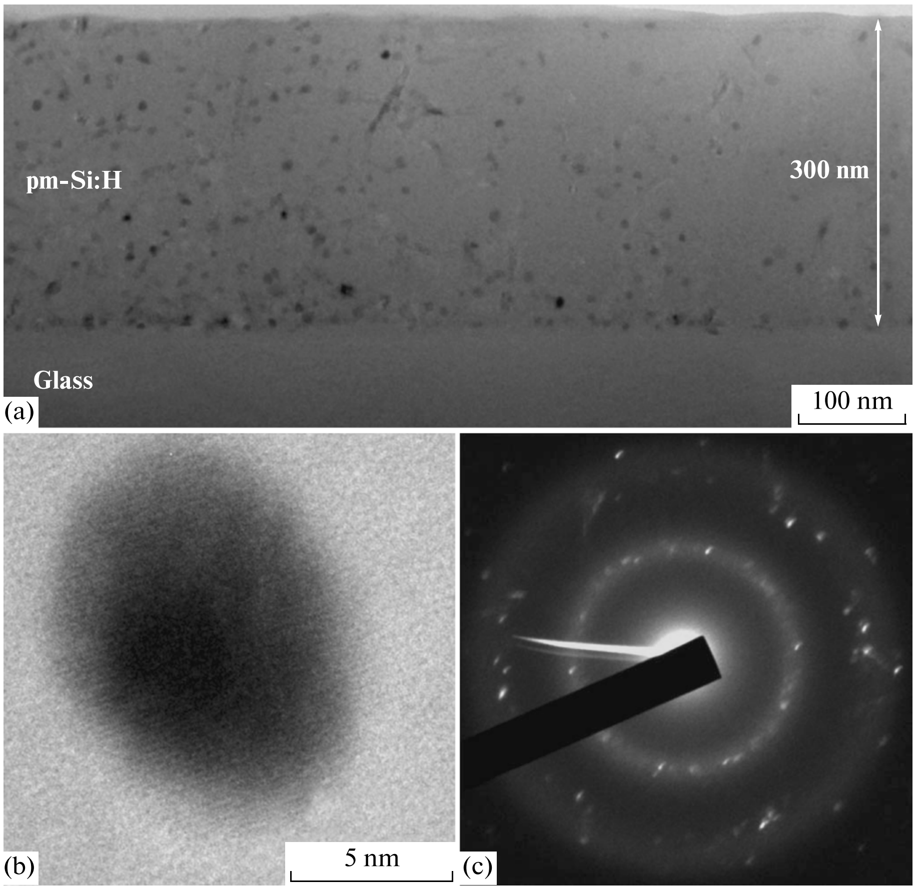

Рис. 1. (a) – Микрофотография ПЭМ исследованного образца pm-Si:H. (b) – Микрофотография ПЭМ высокого разрешения отдельного нанокристалла кремния. (c) – Электронная дифрактограмма образца

рые затем и исследовались. Параметры осаждения пленок a-Si:H были следующими: толщина 0.5 мкм, RH = 0, температура подложки 175 °C, скорость осаждения 0.7 Å/с.

Исследования пленок методом ПЭМ выполнялись на просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Рамановские спектры были измерены на базе микрорамановского спектрометра LabRam HR800 "Horiba Jobin Yvon" при возбуждении образцов излучением с длиной волны 488 нм в геометрии обратного рассеяния. Измерения спектров ЭПР осуществлялись на ЭПР-спектрометре фирмы Bruker ELEXSYS-500 с рабочей частотой 9.5 ГГц и чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс. Для расчета концентрации парамагнитных центров использовался эталон $CuCl_2 \cdot (2H_2O)$.

На рис. 1 представлена полученная с помощью ПЭМ микрофотография исследованного образца pm-Si:H. Как видно из рисунка, структура пленки pm-Si:H представляет собой матрицу аморфного кремния с внедренными в нее нанокристаллами кремния. Природа включений подтверждается изображениями высокого разрешения и электронной дифракцией. На основе анализа микрофотографий, сделанных в разных местах пленки pm-Si:H, было получено распределение кремниевых нанокристаллов по размерам (рис. 2). Как следует из рис. 2, средний диаметр нанокристаллов в образце составляет $d_{av} = 4.2 \pm 1.0$ нм.

Доля кристаллической фазы в образцах pm-Si:H определялась из анализа спектров рамановского рассеяния света. На рис. 3 представлен полученный спектр рамановского рассеяния света для образца pm-Si:H. На этом же рисунке показана аппроксимация спектра с использованием максимумов, характерных для пленок гидрогенизированного кремния с двухфазной структурой. Максимумы вблизи частот $\omega_{\mathrm{LA}} = 310\,\mathrm{см}^{-1}$ и $\omega_{\mathrm{LO}} = 410\,\mathrm{см}^{-1}$ связывают, соответственно, с продольной акустической (LA) и продольной оптической (LO) фононными модами в a-Si:H [7]. Максимум вблизи частоты $\omega_{\mathrm{A}} = 480\,\mathrm{см}^{-1}$ соответствует поперечной оптической (TO) фонон-

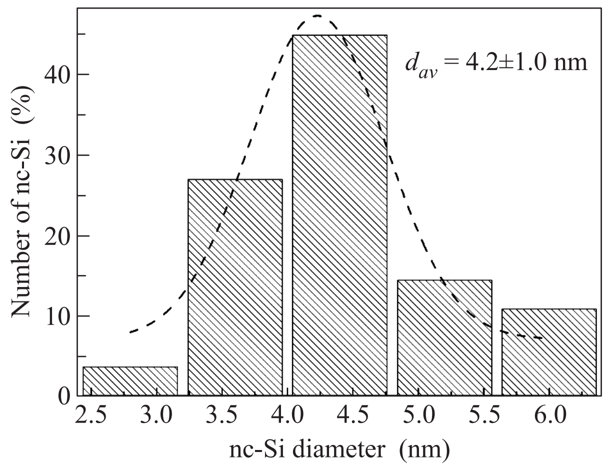

Рис. 2. Гистограмма распределения размеров нанокристаллов кремния в исследованной пленке pm-Si:H. Штриховой линией изображена аппроксимация распределения линией гауссовой формы

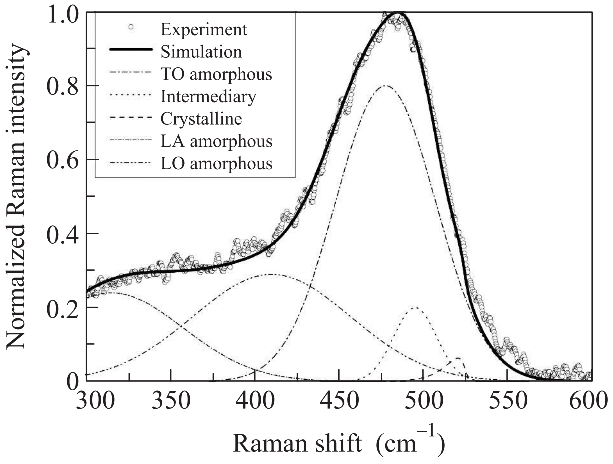

Рис. 3. Спектр рамановского рассеяния света для образца pm-Si:H (кружки) и его аппроксимация составляющими фононными модами, указанными на рисунке. Сплошной линией изображена сумма аппроксимированных мод

ной моде в аморфной структуре кремния [8]. Максимум вблизи частоты $\omega_{\rm C} = 520\,\text{см}^{-1}$ отвечает TO-фононам кристаллического кремния [9]. Максимум вблизи частоты $\omega_{\rm I} = 500\,\text{см}^{-1}$ связан с поперечными оптическими фононами. Он называется промежуточным, так как расположен между максимумами, соответствующими аморфной и кристаллической структурам. Интерпретация данной полосы до сих пор находится в стадии обсуждения. Так, например, в работе [10] промежуточный максимум связывается с наличием кремниевых кластеров размерами менее 10 нм. В то же время в работе [11] возникновение данного максимума приписывается промежуточной фазе, возникающей на границе раздела аморфного и кристаллического вещества. Однако во всех работах отмечается, что появление данного максимума в спектре рамановского рассеяния света кремниевых пленок, подобных исследуемым, обусловлено наличием в структуре материала нанокристаллической фазы.

Максимумы вблизи частот $\omega_{\rm LA}$, $\omega_{\rm LO}$ и $\omega_{\rm A}$, соответствующие фононным модам в аморфной структуре кремния, а также максимум вблизи $\omega_{\rm I}$, характеризующий промежуточную фазу, были аппроксимированы линиями гауссовой формы. Максимум $\omega_{\rm C}$ был аппроксимирован в рамках модели сильного пространственного конфайнмента оптических фононов, имеющего место в нанокристаллах кремния. Форма линии и положение максимума были определены согласно формулам, представленным в работах [12] и [13] соответственно.

Для оценки объемной доли нанокристаллической фазы f_c в исследованных пленках pm-Si:H были вычислены интегральные интенсивности $\bar{I}_A$, $\bar{I}_I$ и $\bar{I}_C$ TO фононных мод с максимумами вблизи частот $\omega_{\rm A}$, $\omega_{\rm I}$ и $\omega_{\rm C}$ соответственно. Значение f_c определялось выражением типа [14]

$$f_c = \frac{(\bar{I}_C + \bar{I}_I)/\bar{I}_A}{\sigma_0 + (\bar{I}_C + \bar{I}_I)/\bar{I}_A}, \qquad (1)$$

где $\sigma_0 = 0.1 + \exp(-d_{\text{nc-Si}}/25)$ – эмпирическое соотношение для отношения интегральных сечений рамановского рассеяния света в кристаллической и аморфной фазах кремния [14], а $d_{\text{nc-Si}}$ – средний диаметр нанокристаллов кремния в нм.

При аппроксимации рамановских спектров от исследованных пленок средний диаметр нанокристаллов был выбран по результатам анализа микрофотографий ПЭМ равным 4.2 нм. По формуле (1) была рассчитана доля кристаллической фазы f_c, которая оказалась равной $f_c = 10.0 \pm 0.5\%$.

Результаты исследования парамагнитных центров в образцах pm-Si:H представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, в спектре ЭПР пленки pm-Si:H присутствует интенсивный сигнал анизотропной формы. Компьютерное моделирование экспериментального спектра ЭПР было выполнено в программе SIMFONIA. В результате были получены следующие главные значения g-тензора и значения ширины линии данного сигнала ЭПР: $g_1 = 1.9980$, $\Delta H_1 = 4\,\text{Гс}$; $g_2 = 1.9885$, $\Delta H_2 = 13\,\text{Гс}$; $g_3 = 1.9790$, $\Delta H_3 = 13\,\text{Гс}$. Определенная с помощью эталона концентрация парамагнитных центров составила $8.2 \times 10^{18}\,\text{см}^{-3}$. Отметим, что в нелегированных пленках

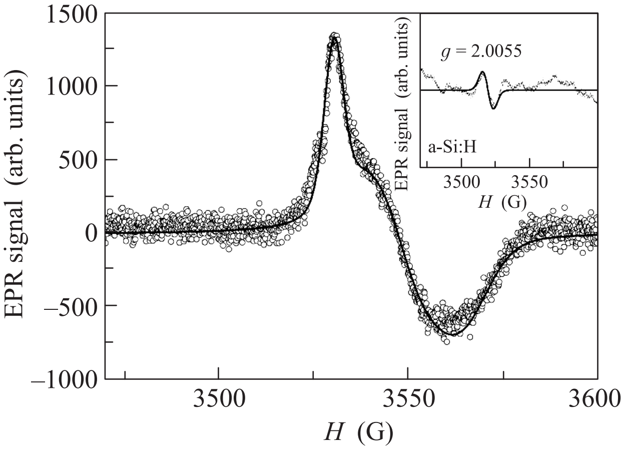

Рис. 4. Спектр ЭПР (кружки) и его аппроксимация (сплошная линия) для образца pm-Si:H. На вставке изображен спектр ЭПР для пленки a-Si:H

гидрогенизированного аморфного и микрокристаллического кремния (гидрогенизированного кремния с большой, более 50%, долей кристаллической фазы) в большинстве случаев регистрируется сигнал ЭПР изотропной формы с $g = 2.0055$, который приписывается оборванным связям Si (см., например, [15]). В то же время в работах [16, 17] сигнал ЭПР, подобный полученному нами для pm-Si:H, наблюдался в легированных образцах микрокристаллического кремния n-типа, а в работе [18] – при освещении нелегированных пленок микрокристаллического кремния при низкой температуре ($T = 15$ K). В указанных работах данный сигнал приписывается электронам, захваченным в хвост зоны проводимости микрокристаллического кремния.

Поскольку исследованные пленки pm-Si:H не были легированными, полученный нами результат на первый взгляд кажется неожиданным. Чтобы сделать окончательный вывод относительно природы парамагнитных центров, которым соответствует наблюдаемый в исследуемых пленках pm-Si:H сигнал ЭПР, нами были выполнены сравнительные исследования ЭПР для пленок гидрогенизированного кремния, осажденных методом плазмохимического разложения моносилана в технологических условиях формирования a-Si:H (вставка к рис. 4). Полученный для a-Si:H сигнал ЭПР имел изотропную форму и следующие основные параметры: $g = 2.0055$, $\Delta H_1 = 8$ Гс. Это позволяет отнести его к оборванным связям кремния [15]. Их концентрация составила примерно $6.3 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$. Таким образом, по нашему мнению, источником обнаруженного нами сигнала ЭПР в пленках pm-Si:H является кристаллическая фаза кремния, а именно электроны, захваченные на состояния в хвосте зоны проводимости системы нанокристаллов кремния. Заметим что при этом, нельзя полностью исключать наличие оборванных связей в исследуемых структурах. Можно лишь констатировать их пренебрежимо малую величину по сравнению с концентрацией электронов, захваченных на состояния хвоста зоны проводимости, достигающей значения порядка 10^{19} см$^{-3}$.

Итак, в работе были исследованы пленки pm-Si:H, полученные методом плазмохимического осаждения смеси газов водорода (H_2) и моносилана (SiH_4). С помощью просвечивающей электронной микроскопии и рамановского рассеяния определено, что исследованные пленки pm-Si:H состоят из аморфной фазы, содержащей кремниевые нанокристаллы со средним размером порядка 4–5 нм. Доля кристаллической фазы в пленке составляет примерно 10%. Впервые методом ЭПР-спектроскопии в пленках pm-Si:H обнаружен сигнал, наблюдающийся в образцах микрокристаллического кремния (аморфного кремния с большой долей нанокристаллической фазы) и приписываемый в них электронам, захваченным в хвост зоны проводимости. Таким образом, введение в пленки аморфного кремния небольшой доли нанокристаллов существенным (неаддитивным) образом изменяет распределение электронов в образце. Указанный факт представляет большой интерес для практического применения пленок pm-Si:H, например в фотоэлектрических устройствах.

Как следует из полученных данных, неразрушающие методы спектроскопии рамановского рассеяния света и ЭПР можно эффективно использовать для диагностики структуры образцов pm-Si:H. Более того, кардинальное изменение спектров ЭПР при введении небольшой доли кремниевых нанокристаллов в аморфную матрицу делает ЭПР- спектроскопию уникальным инструментом экспресс-анализа наличия нанокристаллов в наномодифицированных образцах аморфного кремния.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 16.552.11.7081), программы фундаментальных исследований президиума РАН # 24 “Фундаментальные основы технологий наноструктур и нанометриалов” и гранта РФФИ # 12-02-33033. Авторы выражают благодарность проф. P. Roca i Cabarrocas (École polytechnique, Франция) за предоставленные образцы pm-Si:H и С.В. Заботнову (МГУ им. М.В. Ломоносова) за плодотворные обсуждения.

1. P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, and Y. Poissant, Thin Solid Films **403–404**, 39 (2002).
2. M. Y. Soro, M. E. Gueunier-Farret, and J. P. Kleider, J. Appl. Phys. **109**, 023713 (2011).
3. M. Brinza, G. J. Adriaenssens, and P. Roca i Cabarrocas, Thin Solid Films **427**, 123 (2003).
4. J. P. Kleider and P. Roca i Cabarrocas, J. Non-Cryst. Solids **299–302**, 599 (2002).
5. V. Nadazdy, R. Durny, I. Thurzo et al., Phys. Rev. B **66**, 195211 (2002).
6. Е. А. Константинова, В. А. Демин, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, Письма в ЖЭТФ **85**, 65 (2007).
7. N. M. Liao, W. Li, Y. D. Jiang et al., Appl. Phys. A **91**, 349 (2008).
8. N. Maley, D. Beeman, and J. S. Lannin, Phys. Rev. B **38**, 10611 (1988).
9. H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, Solid State Commun. **39**(5), 625 (1981).
10. T. Kaneko, M. Wagashi, K. Onisawa, and T. Minemura, Appl. Phys. Lett. **64**, 1865 (1994).
11. P. Gogoi, P. N. Dixit, and P. Agarwal, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **91**, 1253 (2007).
12. А. В. Емельянов, А. Г. Казанский, П. К. Кашкаров и др., ФТП **46**, 769 (2012).
13. A. V. Emelyanov, A. G. Kazanskii, M. V. Khenkin et al., Appl. Phys. Lett. **101**, 081902 (2012).
14. В. Г. Голубев, В. Ю. Давыдов, А .В. Медведев и др., ФТТ **39**, 1348 (1997).
15. F. Boulitrop, A. Chenevas-Paule, and D.J̇. Dunstan, Solid State Commun. **48**(2), 181 (1983).
16. F. Finger, J. Muller, C. Malten et al., J. Non-Cryst. Solids **266–269**, 511 (2000).
17. A. R. Stegner, R. N. Pereira, K. Klein et al., Physica B **401–402**, 541 (2007).
18. M. M. Lima, Jr. C. Taylor, P. C. Taylor et al., Phys. Rev. B **65**, 235324 (2002).