

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК АМОРФНОГО И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ АКТИВАЦИИ ГОРЯЧЕЙ НИТЬЮ

Андреев М.Н., Сафонов А.И., Кубрак К.В.

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,  
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1

Тонкие плёнки аморфного гидrogenизированного кремния с включениями нанокристаллической фазы имеют широкие перспективы использования в приложениях солнечной энергетики: при относительно низкой стоимости они объединяют в себе полезные особенности двух фаз [1-3]. По сравнению с полностью кристаллическими плёнками они обладают значительно меньшей толщиной при большем коэффициенте поглощения, а по сравнению с аморфными – повышенной фоточувствительностью и стабильностью.

В виду наличия известной зависимости структурных и других свойств тонких плёнок кремния от метода их получения возникает необходимость детального исследования процессов их осаждения.

В исследовании для получения тонких плёнок кремния со смешанной структурой использовался метод активации горячей нитью при низком давлении (в англоязычной литературе метод известен, как Hot-Wire Chemical Vapor Deposition – HWCVD [4]). Суть метода состоит в активации газопредшественника на каталитически активных поверхностях нагретых проволочных сеток.

В работе в качестве предшественника используется в различном соотношении газообразная смесь водорода  $H_2$  и 5%-ного разбавленного аргоном моносилана  $SiH_4$ . Смесь подаётся в вакуумную камеру, в центре которой расположены проволочные сетки и подложки. Сетки представляют собой свёрнутую змейку шириной 15 мм, длиной 45 мм и шагом 3 мм, изготовленную из вольфрамовой проволоки диаметром 0,5 мм. Температура сетки контролировалась по электрическому сопротивлению. Подложки размещаются на расстоянии порядка 10 мм от сеток на нагреваемом медном держателе при температуре в диапазоне 220–500°C. Подложками служат пластины из стекла, нержавеющей стали, меди и кремния. Давление в камере измеряется ёмкостным датчиком MKS Baratron 623B.

В каждой из серий экспериментов, проводилась вариация одного из следующих параметров: концентрации водорода в газовой смеси, давления смеси в камере осаждения от 0,01 до нескольких торр.

Скорость осаждения вычислялась из характерных толщин плёнки, определённых по снимкам на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6700F. Элементный состав покрытий был получен с помощью аналитической приставки рентгеновского спектрометра ЭДС (EDX). Определение физических характеристик и фазового состава тонких плёнок кремния проводилось с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния [6]. Спектры комбинационного рассеяния полученных образцов регистрировались на спектрометре T64000 производства Horiba Jobin Yvon при возбуждении линией аргонового лазера 524,5 нм.

На рис. 1. представлены зависимости скорости осаждения кремния от давления газовой смеси в камере. В исследуемом диапазоне давлений скорость осаждения слабо меняется с наибольшим значением 10 – 12 Å/с при давлении смеси 1 Торр. Скорость осаждения данным методом выше, чем у других авторов, например [5], которые получали аналогичные плёнки другими методами.

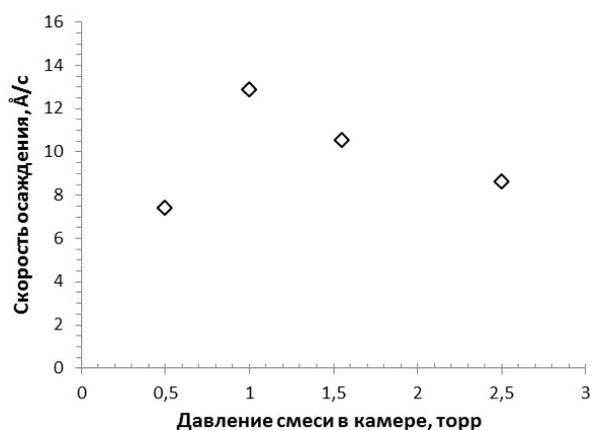


Рис. 1. Скорость осаждения кремния в зависимости от давления смеси

Энергодисперсионный рентгеновский анализ полученных образцов показал, что плёнки на 97,5% состоят из кремния, на 2% из кислорода и нескольких десятых долей процента из углерода. Кислород, предположительно, появляется вследствие окислительных реакций на поверхности плёнки под воздействием атмосферного кислорода после извлечения образца из вакуумной камеры.

На рис. 2 показан типичный спектр Рамана плёнок нанокристаллического кремния, с аппроксимацией кривыми Гаусса.

Анализ состоит в подборе пробных спектров, которые в сумме описывают экспериментальную спектральную кривую. В полученных спектрах наблюдаются как продольные и поперечные собственные моды аморфного кремния (акустические TA (Transverse Acoustic) ~ 150  $cm^{-1}$ , LA (Longitudinal Acoustic) ~ 310  $cm^{-1}$ , оптические LO (Longitudinal Optical) ~ 410  $cm^{-1}$ , TO (Transverse Optical) ~ 480  $cm^{-1}$ ), так и моды, отвечающие за наличие кристаллической фазы в плёнке (TO ~ 500  $cm^{-1}$ , TO ~ 520,5  $cm^{-1}$ ). Анализ спектров комбинационного рассеяния показал, что плёнки имеют аморфно-нанокристаллическую структуру.

Определение степени кристалличности и среднего размера кристаллитов осуществлялось по методикам, представленным в работах [5,7 - 9].

Зависимость степени кристалличности от давления смеси газов в камере представлена на рис. 3, средний размер кристаллитов – на рис. 4.

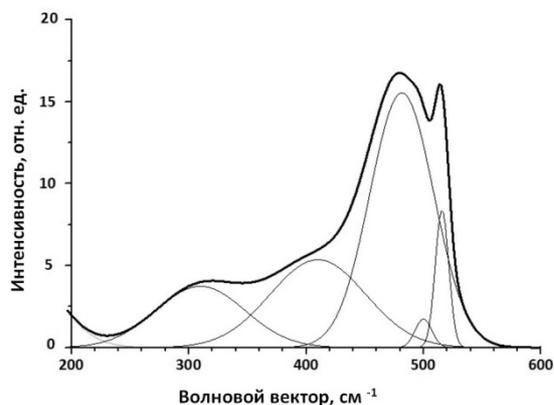


Рис. 2. Пример типичного спектра КР полученных образцов.

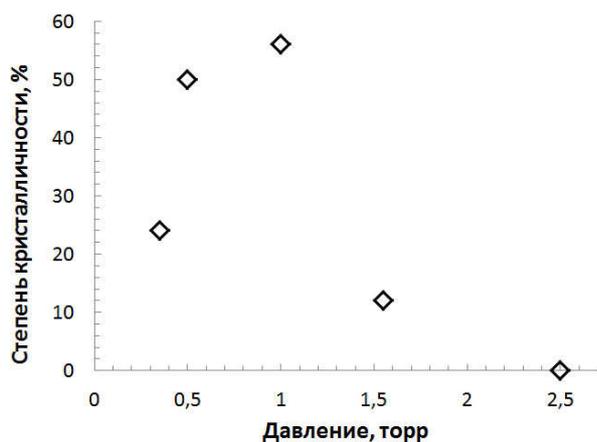


Рис. 3. Степень кристалличности осажденного кремния в зависимости от давления смеси в камере осаждения.

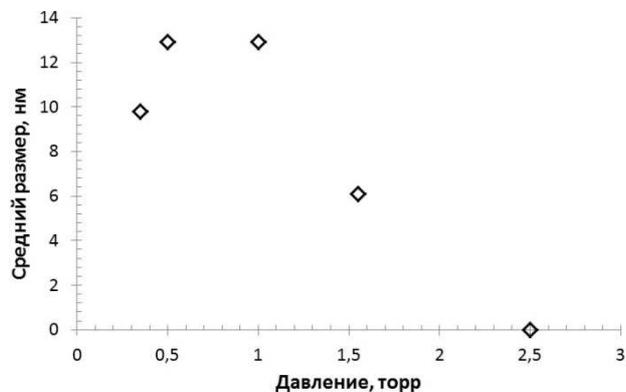


Рис. 4. Средний размер кристаллитов в осажденном кремнии в зависимости от давления смеси.

Максимальные значения степени кристалличности (56%) при используемых параметрах достигаются в диапазоне давлений смеси от 0,5 до 1 Тора, где наблюдается и максимальный размер нанокристаллитов (13 нм). С увеличением давления смеси свыше 1,5 Тор в осажденных плёнках значительно преобладает

аморфная структура. Кристаллиты исчезают при давлении смеси свыше 2,5 Тор.

Измерения показали, что с увеличением концентрации моносилана в смеси по отношению к водороду в диапазоне от 5 до 25% степень кристалличности увеличивается с 21% до 43 %.

Методом вакуумного газофазного химического осаждения получены кремниевые покрытия при различных давлениях смеси и концентрациях водорода. Скорости роста плёнок, оказались достаточно высокими для вакуумных методов осаждения (порядка 10 – 12 Å/с).

Полученные результаты иллюстрируют возможности изменения структуры плёнки аморфного кремния с включениями кристаллической фазы в методе активации горячей нитью (HWCVD) при варьировании давления газовой смеси предшественника и содержания в ней водорода.

#### Список литературы:

1. Афанасьев В.П., Теруков Е.И., Шерченков А.А. Тонкоплёночные солнечные элементы на основе кремния // Санкт-Петербург. Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2011. 168 с.
2. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля // М. Физматлит. 2011. 648 с.
3. Arvind Shah. Thin-film silicon solar cells // EPFL Press. 2010. 430 p.
4. Veen M., Schropp R. // Amorphous silicon deposited by hot-wire CVD for application in dual junction solar cells // Thin Solid Films. 202. Vol. 403–404. P. 135–138.
5. Baranov E. A., Khmel S. Y., Zamchiy A. O., Cheskovskaya I. V. and Sharafutdinov M. R. Solid-phase crystallization of high growth rate amorphous silicon films deposited by gas-jet electron beam plasma CVD method // Canadian Journal of Physics. 2014. DOI: 10.1139/cjp-2013-0580.
6. Володин В. А. Комбинационное рассеяние света в массивах нанобъектов кремния и арсенида галлия: дис. канд. ф.-м. наук, Институт физики полупроводников, Новосибирск, 1999.
7. Гайслер С.В., Семенова О.И., Шарафутдинов Р.Г., Колесов Б.А. Анализ рамановских спектров аморфно-нанокристаллических плёнок кремния // Физика твердого тела. 2004. Т.46. Вып. 8. С. 1484–1488.
8. Zhi Li, Wei Li, Yadong Jiang, Haihong Cai, Yuguang Gong, Jian He. Raman characterization of the structural evolution in amorphous and partially nanocrystalline hydrogenated silicon thin films prepared by PECVD // Journal of Raman Spectroscopy. 2011. Vol. 42. P. 415–421.
9. Edelberg E., Bergh S., Naone R., Hall M., Aydil E.S. Luminescence from plasma deposited silicon films // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 81. №. 5. P. 2410–2417.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований: проекты 12-08-00441 и 14-08-00534.