УДК 538.975

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРА КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ДЛЯ ПЛЁНОК mc-Si, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PECVD, С ПОМОЩЬЮ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.Л. Кошевой¹, А.О. Белорус², В.С. Левицкий^{2,3}

¹Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»
РФ 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, д. 2
тел.: +7 (812) 328-82-01

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
РФ 194064, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 28
тел.: +7(812) 240-44-68

³НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ имени А.Ф. Иоффе
РФ 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5
тел.: +7 (812) 346-44-87; e-mail: k2446@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.016

Заключение совета рецензентов: 09.10.15 Заключение совета экспертов: 16.10.15 Принято к публикации: 23.10.15

Исследованные образцы были получены методом плазмохимического осаждения (ПХО) на установке KAI-1-1200, предназначенной для формирования фотоактивных слоёв аморфного и микрокристаллического кремния. Оптимальный средний параметр кристалличности для плёнок mc-Si составляет 52 %.

Для плёнки mc-Si была построена карта распределения параметра кристалличности по поверхности плёнки. Измерения рамановских спектров производились в разных точках, расположенных равномерно по всему периметру плёнки.

Важным фактором при получении плёнок является равномерное их нанесение на подложку. Поскольку установка KAI-1-1200 имеет ряд особенностей, которые мешают равномерному нанесению, данная карта распределения помогает учесть эти особенности и в дальнейшем устранить их или подобрать оптимальные параметры роста, которые будут компенсировать неравномерность распределения плёнки.

Ключевые слова: солнечная энергетика, микрокристаллический кремний, плазмохимическое осаждение, параметр кристалличности, рамановская спектроскопия.

STUDY OF CRYSTALLINITY PARAMETER DISTRIBUTION FOR mc-Si FILMS, OBTAINED BY PECVD, BY USING RAMAN SPECTROSCOPY

V.L. Koshevoi¹, A.O. Belorus², V.S. Levitskiy^{2,3}

¹National Mineral Resource University "Mining University"
2 Vasilevsky ostrov, 21 line, St. Petersburg, 199106 Russian Federation
ph.: +7 (812) 328-82-01

² Saint Petersburg Electrotechnical University "LETI"
5th Prof. Popova st., Saint-Petersburg, 197376 Russian Federation

³TF TE Ioffe R&D Center
ph.: +7(812) 240-44-68
28 Politehnicheskaya st., Saint-Petersburg, 194064 Russian Federation
ph.: +7 (812) 346-44-87, e-mail: k2446@yandex.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.016

Referred 9 October 2015 Received in revised form 16 October 2015 Accepted 23 October 2015

The article investigates the samples, obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) on the KAI-1-1200 installation for forming the photoactive layers of amorphous and microcrystalline silicon. Optimal average crystallinity parameter for mc-Si film is 52%.

The authors of this article made a map of the crystallinity parameter distribution of the film surface for mc-Si film and took the measurements of Raman spectra at different points located evenly around the perimeter of the film.

An important factor in the studying films is their uniform deposition on the substrate. As the KAI-1-1200 installation has several features which prevent the uniform deposition of films this distribution map helps to take account of these factors in order to eliminate them or find the optimal parameters of growth that will compensate for the uneven distribution of the film.

Keywords: solar energy, microcrystalline silicon, plasma chemical deposition parameter crystallinity, Raman spectroscopy.

Кошевой Вениамин Леонович
Veniamin L. Koshevoi

Сведения об авторе: аспирант, инженер, Национальный минерально-сырьевой университет «ГОРНЫЙ».

Образование: Национальный минерально-сырьевой университет «ГОРНЫЙ».

Область научных интересов: пористые полупроводники.

Публикации: 11.

Information about the author: postgraduate, engineer, National Mineral Resources University (MINING University).

Education: National Mineral Resources University (MINING University).

Research area: porous semiconductors.

Publications: 11.

Белорус Антон Орестович
Anton O. Belorus

Сведения об авторе: аспирант, инженер, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина).

Образование: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина).

Область научных интересов: пористый кремний для применения в биомедицине.

Публикации: 15.

Information about the author: postgraduate, engineer, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI».

Education: Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI».

Research area: porous silicon for biomedicine application.

Publications: 15.

Левицкий Владимир Сергеевич
Vladimir S. Levitskiy

Сведения об авторе: инженер, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина).

Образование: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. Ульянова (Ленина).

Область научных интересов: физика полупроводников.

Публикации: 12.

Information about the author: postgraduate, engineer, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI».

Education: Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI».

Research area: semiconductor physics.

Publications: 12.

Введение

В основе метода рамановской спектроскопии лежит процесс рассеяния фотонов на атомах исследуемого вещества. Рассеяние можно разделить на два типа: релеевское и рамановское. Первое – это тип упругого рассеяния, при котором длина волны и чистота излучения, падающего на образец, соответ-

ствует длине волны и частоте рассеянного излучения; второе – это неупругое рассеяние, при котором длина волны рассеянного излучения имеет отличное от первоначального значение [1]. Спектр рассеянного света содержит дополнительные линии, симметрично расположенные в низкочастотной и высокочастотной области спектра около линий возбуждения (стоксовская (S) и антистоксовская (AS) компоненты

рассеяния) [2]. Таким образом, часть энергии падающего излучения тратится на возбуждение колебаний молекул исследуемого вещества, следовательно, частота рассеянного света меньше частоты падающего (стоксов процесс). В противоположном случае энергия отбирается у колебаний кристаллической решетки (антистоксов процесс), и частота рассеянного света больше частоты падающего [1–3]. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) очень чувствительны к природе химических связей как в органических молекулах и полимерных материалах, так и в неорганических кристаллических решетках и кластерах. По этой причине каждое вещество, каждый материал обладает своим собственным индивидуальным спектром КРС, который является для него аналогом «отпечатков пальцев». [4].

Экспериментальная часть

Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре LabRam HR800, совмещенном с конфокальным микроскопом (производство фирмы Jobin-Yvon Horiba). В качестве источников возбуждения использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера (длина волны излучения 532 нм). Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром $\sim 1\text{--}2$ мкм на поверхности образца. Типичная плотность мощности не превышала 5 КВт/см^2 , чтобы избежать влияния лазерного воздействия на структуру исследуемых объектов.

На рисунке 1 представлена методика проведения эксперимента.

Рис. 1. Лазерный луч возбуждает образец (1); луч рассеивается во всех направлениях (2); частично свет падает на детектор, который регистрирует спектр (3); получаемый спектр исследуемого образца (4)

Fig. 1. A laser beam excites the sample (1); the beam is scattered in all directions (2); part of the light falls on the detector which detects the spectrum (3); the resulting spectrum of the sample (4)

Глубина проникновения света в геометрии обратного рассеяния определяется выражением $1/2\alpha$, где α является коэффициентом поглощения для измеряемого материала (например, $\mu\text{C-Si}$ слой кремния, 514 нм длина волны лазера: $\alpha \approx 3...4 \cdot 10^4$). Это означает, что для ms-Si слоя только верхние слои ~ 150 нм подходят для измерения параметра кристалличности. При измерении на глубине больше, чем значения $1/2\alpha$, качество полученных спектров будет ухудшаться экспоненциально. Для лазеров с длиной волны 633 нм (красный) параметр составляет $\text{RCD} \approx 500$ нм [5].

Исследованные образцы были получены методом плазмохимического осаждения (ПХО) на установке KAI-1-1200, предназначенной для формирования фотоактивных слоёв аморфного и микрокристаллического кремния [6].

Для определения равномерности нанесения плёнок был использован параметр кристалличности,

который характеризует равномерность распределения кристаллитов в образце. Для того чтобы рассчитать этот параметр, необходимо произвести деконволюцию спектра на 3 гауссовы полосы. Полосу с положением максимума 480 см^{-1} связывают с областью дисперсии поперечных оптических колебаний аморфного кремния, полосу с положением максимума в диапазоне от 505 до 515 см^{-1} – с колебаниями мелких нано- и микрокристаллов кремния, а полосу с положением максимума в диапазоне от 514 до 520 см^{-1} – с колебаниями крупных микрокристаллов кремния. Полученные данные, такие как: положение максимума, ширина на полувысоте, интенсивность и интегральная площадь описываемой кривой – принято приписывать различным особенностям колебаний фононов исследуемого материала, отражающим его физические свойства.

Анализ экспериментальных данных

В данном эксперименте была получена серия образцов mc-Si. В процессе роста для каждой плёнки устанавливалось различное значение мощности раз-

ряда в реакционной камере. Значения температуры подложки, давление в камере и поток моносилана оставались постоянными для каждой плёнки.

На рисунке 2 представлен график зависимости параметра кристалличности от мощности разряда в плазме.

Рис. 2. График зависимости параметра кристалличности от мощности разряда в плазме

Fig. 2. A plot of the crystallinity parameter Raman Crystallinity (RC) dependence on the power of discharge plasma

Ниже представлена таблица, в которой собраны значения мощности разряда и параметра кристалличности микрокристаллического кремния, полученного методом ПХО.

Сопоставление мощности разряда в камере и параметра кристалличности

Таблица

A comparison of the power of the discharge chamber and the parameter of crystallinity

Table

Мощность разряда, Вт	Параметр кристалличности, %	Номер образца
3 000	52,1	406
3 100	56,2	429
3 200	58,6	409
3 300	65,9	393
3 400	64,8	430
3 550	66,9	413

Мощность разряда увеличивает энергию электронов, ионизирующих рабочий газ, вследствие чего в плазме появляются кремниевые наночастицы, тем самым обеспечивая кристаллизацию получаемой плёнки на начальном этапе роста. Одновременно увеличение мощности разряда позволяет увеличить скорость осаждения слоев. Рост начинается не с формирования аморфной сетки, а непосредственно с образования нанокристаллов различных размеров. Наночастицы образуются в плазме, и последующий

рост плёнки происходит за счет разрастания нанокристаллов [7].

При формировании плёнок микрокристаллического кремния необходимо учитывать, что при увеличении мощности выше порогового значения, процесс осаждения может смениться на процесс травления кремния, как и в случае повышения давления.

Как известно [8], оптимальный средний параметр кристалличности для плёнок mc-Si составляет 52 %. Этот параметр кристалличности достигается при значении мощности $P = 3\,000$ Вт (см. таблицу).

По данным, полученным в ходе эксперимента, можно утверждать, что для изготовления плёнок mc-Si с оптимальным параметром кристалличности необходимо соблюдать определенные условия в реакционной камере, а именно:

- 1) температура подложки, на которую осаждались пленки, 160 °C;
- 2) давление в реакционной камере 3,1 мбар;
- 3) поток моносилана 410 слм;
- 4) мощность разряда 3 000 Вт.

Для данного образца была построена карта, характеризующая равномерность распределения кристаллитов в плёнке через параметр кристалличности. Измерения рамановских спектров производились в разных точках, расположенных равномерно по всему периметру плёнки.

На рисунке 3 представлена карта распределения параметра кристалличности по поверхности плёнки mc-Si.

Рис. 3. Распределение параметра кристалличности по поверхности образца
Fig. 3. Distribution of the crystallinity parameter of the sample surface

На рисунке 3 видно неоднородное распределение кристаллитов в исследуемом образце. Неравномерное нанесение плёнок определяется рядом особенностей установки KAI-1-1200:

- 1) неравномерное нагревание стеклянной подложки в камере plasma box;
- 2) строение катода, из-за которого плазма образуется неравномерно;
- 3) проблемы с газораспределением из-за закупорок и протечек;
- 4) эффект стоячей волны.

При равномерном нагревании подложки достигается однородный рост пленки, улучшается распределение кристаллитов и предотвращается эффузия водорода из плёнки. Равномерное газораспределение и образование плазмы в рабочей камере также увеличивает однородность плёнки, улучшающую её свойства при использовании в фотопреобразователях. Карта распределения для установки KAI-1-1200 по-

могает учитывать факторы, влияющие на однородность плёнки, и после подбора оптимальных параметров роста компенсировать неравномерность распределения.

Выводы

В ходе работы было исследовано влияние мощности разряда в реакционной камере на равномерность распределения кристаллитов в плёнке. Экспериментально установлено, что оптимальные параметры роста плёнок mc-Si для получения образцов с наилучшим средним параметром кристалличности: 1) температура подложки, на которую осаждались пленки (160 °C); 2) давление в реакционной камере (3,1 мбар); 3) поток моносилана (410 слм) 4) мощность разряда (3 000 Вт). Кроме того, построена карта распределения параметра кристалличности для плёнки mc-Si. С помощью данной карты было опре-

делено, что установка KAI-1-1200 имеет ряд особенностей, которые мешают равномерному нанесению плёнок.

Авторы выражают благодарность профессору кафедры квантовой электроники и оптико-электронных приборов Санкт-Петербургского электротехнического университета "ЛЭТИ" Афанасьеву Валентину Петровичу.

Список литературы

1. Гавриленко Л.В., Дубинов А.А., Романов Ю.А. Учебно-научный и инновационный комплекс «Физические основы информационно-телекоммуникационных систем» Комбинационное рассеяние в твёрдых телах (Электронное методическое пособие). <http://www.unn.ru/pages/e-library/methodmaterial/files/43.pdf>
2. Комбинационное рассеяние света (рамановское рассеяние): методическое пособие для лабораторных работ. Режим доступа: http://lab2.phys.spbu.ru/pdf_to/opt21.pdf
3. Вересов А.Г., Наний О.Е. Комбинационное рассеяние света. «РОСНАНО». 2009–2011 [www.rusnano.com](http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article2041) Режим доступа: <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article2041>
4. Спектрометр комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 [Электронный ресурс]. ГНЦ ФГУП «Исследовательский центр имени М. В. Келдыша», отдел нанотехнологий. Режим доступа: <http://www.nanokerc.ru/node/143>
5. Markus Klindworth. Crystallinity measurement by Raman spectroscopy (std. approach).
6. Zhihua Hu , Xianbo Liao, Hongwei Diao, Yi Cai, Shibin Zhang, Elvira Fortunato, Rodrigo Martins. Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells // Journal of Non-Crystalline Solids. 15 June 2006. Vol. 352, Iss. 9–20. P. 1900–1903.
7. Zhihua Hu , Xianbo Liao, Hongwei Diao, Yi Cai, Shibin Zhang, Elvira Fortunato, Rodrigo Martins. Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells // Journal of Non-Crystalline Solids. 15 June 2006. Vol. 352, Iss. 9–20. P. 1900–1903.

8. Семёнов А.В. Технология тонкоплёночных солнечных модулей большой площади на основе аморфного и микрокристаллического кремния: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, 2015.

References

1. Gavrilenko L.V., Dubinov A.A., Romanov Yu.A. Učebno-naučnyj i innovacionnyj kompleks «Fizičeskie osnovy informacionno-telekommunikacionnyh sistem» Kombinacionnoe rasseânie v tвёрдых telah. Available at: www.unn.ru/pages/e-library/methodmaterial/files/43.pdf (in Russ.).
2. Kombinacionnoe rasseânie sveta (ramanovskoe rasseânie): metodičeskoe posobie dlâ laboratornyh rabot. Available at: http://lab2.phys.spbu.ru/pdf_to/opt21.pdf (in Russ.).
3. Veresov A.G., Nanij O.E. Kombinacionnoe rasseânie sveta. «ROSNANO», 2009–2011. Available at: [www.rusnano.com](http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article2041) <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article2041> (in Russ.).
4. Spektrometr kombinacionnogo rasseâniâ sveta Horiba Jobin Yvon T64000. GNC FGUP «Issledovatel'skij centr imeni M.V. Keldysha», Otdel nanotehnologij. Available at: <http://www.nanokerc.ru/node/143> (in Russ.).
5. Markus Klindworth. Crystallinity measurement by Raman spectroscopy (std. approach) (in Eng.).
6. Zhihua Hu , Xianbo Liao, Hongwei Diao, Yi Cai, Shibin Zhang, Elvira Fortunato, Rodrigo Martins. Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, iss. 9–20, pp. 1900–1903 (in Eng.).
7. Zhihua Hu , Xianbo Liao, Hongwei Diao, Yi Cai, Shibin Zhang, Elvira Fortunato, Rodrigo Martins. Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, iss. 9–20, pp. 1900–1903 (in Eng.).
8. Semenov A.V. Tehnologija tonkoplenochnyh solnečnyh modulej bol'soj ploščadi na osnove amorfnoho i mikrokristalličeskogo kremniâ: PhD thesis, 2015 (in Russ.).

Транслитерация по ISO 9:1995