

Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом: определение объемной доли нанокристаллической фазы

© В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов

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

(Поступила в Редакцию 14 февраля 1997 г.)

Исследованы рамановские спектры и электропроводность тонких пленок гидрогенизированного кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом. Показано, что интерпретация экспериментальных результатов в рамках теории протекания позволяет определить отношение интегральных поперечных сечений рамановского рассеяния нанокристаллической и аморфной фаз и провести количественную оценку объемной доли каждой фазы.

Обнаружение в 1990 г. люминесценции в видимой области спектра при комнатной температуре в пористом кремнии [1] стимулировало интенсивные исследования кремниевых пленок, содержащих нанокристаллические включения. В течение последующих лет с помощью технологии плазмохимического газофазного осаждения (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition — PECVD) были синтезированы светоизлучающие гидрогенизированные кремниевые пленки, представляющие собой обычно смесь аморфной и нанокристаллической фаз [2]. К настоящему времени можно считать надежно установленным то, что структурные свойства таких пленок, в первую очередь размеры нанокристаллитов и их объемная доля, во многом определяют интенсивность и длину волны излучения подобных объектов [3]. Это обстоятельство обуславливает непрекращающийся интерес к структурным исследованиям подобных гетерофазных материалов.

Три основных экспериментальных методики используются для определения размеров и концентрации нанокристаллитов в пленке: просвечивающая электронная микроскопия, дифракция рентгеновских лучей и рамановская спектроскопия [4]. Среди них рамановская спектроскопия благодаря своей надежности, экспрессности, локальности, неразрушающему воздействию является одним из наиболее часто используемых методов исследования структурных параметров пленок смешанного фазового состава. Однако для извлечения из рамановских спектров конкретной количественной информации необходимо знание микроскопических характеристик процесса рассеяния или введение модельных представлений, связывающих интенсивность, форму и положение линий рамановского рассеяния с макроскопическими свойствами пленок [5]. Так, например, для определения объемной доли каждой фазы в аморфно-нанокристаллической пленке используются значения интегральных поперечных сечений рамановского рассеяния в кристаллической \sum_c и аморфной \sum_a фазах или по крайней мере их отношение [6]. Значения \sum_c / \sum_a , известные из ли-

тературы [6,7], сильно различаются в зависимости от размеров кристаллитов.

В настоящей работе представлены исследования рамановских спектров тонких пленок кремния смешанного аморфно-нанокристаллического фазового состава, выращенных методом PECVD. Полученные результаты сопоставлены с измерениями электропроводности осажденных пленок в окрестности фазового перехода от аморфной к нанокристаллической структуре. Показано, что использование представлений теории протекания для интерпретации экспериментальных данных позволило определить отношение \sum_c / \sum_a для конкретных размеров нанокристаллитов и получить количественные оценки объемной доли нанокристаллической фазы.

1. Образцы и методы измерений

Исходные пленки гидрогенизированного кремния были синтезированы методом PECVD. Рабочая газовая смесь приготавливалась смешиванием газовых потоков SiH_4 и H_2 в условиях сильного водородного разбавления. Основные параметры технологического процесса были следующими: частота ВЧ-генератора 17 MHz, мощность, вводимая в разряд, 0.1–2 W/cm², температура подложки 100–300°C, поток рабочей смеси 10–30 sccm, давление в камере 0.1–1 Torr, смещение на подложке –200–0 V. Толщина пленок контролировалась лазерным интерферометром и варьировалась в пределах 0.1–0.5 μm.

Сильное водородное разбавление рабочей газовой смеси (> 90%) при одновременном повышении высокочастотной мощности, вводимой в разрядный промежуток (> 0.5 W/cm²), приводит к существенным изменениям структуры растущей кремниевой пленки — образованию кристаллитов [3,4,8,9].

Особенностью развитой технологии являлось то, что в рамках одного процесса при определенном подборе технологических параметров можно было получать пленки с разной концентрацией нанокристаллической

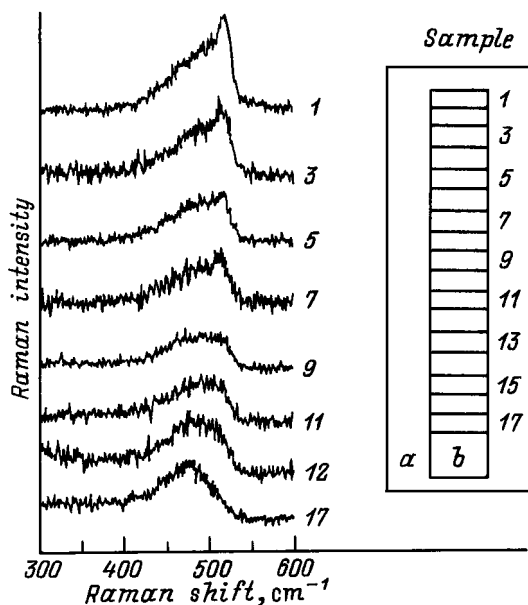


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния, полученные от различных точек исследуемого образца. Справа — схематичное изображение образца с электродами. *a* — подложка, *b* — пленка. Цифры 1–17 — соответствуют исследованным областям образца.

фазы в зависимости от пространственного расположения подложки на заземленном электроде в разрядном промежутке. С использованием этого обстоятельства были приготовлены специальные образцы на достаточно больших подложках (стекло или кварц длиной 30 мм), в которых переход от аморфной к нанокристаллической фазе был реализован в пределах одной пленки при перемещении от одного края образца к другому. Это позволило избежать изготовления серии с большим набором образцов с разной долей нанокристаллической фазы. Таким способом удалось также устранить фактор невоспроизводимости характеристик пленок, полученных при одинаковых условиях в разных технологических процессах.

Электропроводность пленки измерялась в планарной конфигурации в помощью многостыревой гребенки металлических электродов, напыленной перпендикулярно длинной стороне образца. В качестве материала электродов использовался титан, образующий омический контакт с кремниевой пленкой. Расстояние между электродами составляло 0.5 мм, а их длина 3 мм (рис. 1). Гребенка электродов разделяла образец на отдельные области, свойства которых плавно менялись при перемещении вдоль длинной стороны образца.

Рамановские спектры измерялись на автоматизированной установке, созданной на базе спектрометра ДФС-24. Спектральное разрешение было не хуже 3 cm^{-1} . Шаг сканирования 1 cm^{-1} . Возбуждение осуществлялось линией 4880 \AA Ag^+ -лазера, пятно которого фокусировалось цилиндрической линзой в область пленки между

титановыми электродами. Измерения проводились при минимальной мощности $< 10 \text{ mW}$, чтобы исключить нагрев пленки, который может привести к частичной ее кристаллизации [10], а также влияние ангармонических процессов на форму и положение рамановских пиков.

2. Анализ рамановских спектров

Прежде чем приступить к описанию результатов по рамановскому рассеянию, остановимся на процедуре извлечения из экспериментальных спектров таких количественных характеристик исследуемых пленок, как размер нанокристаллитов и их объемная доля. В конкретном случае кремниевых пленок смешанного аморфно-нанокристаллического фазового состава спектр состоит из широкой низкочастотной компоненты с максимумом вблизи 480 cm^{-1} , связанной с аморфной фазой, и значительно более узкого пика вблизи 520 cm^{-1} , возгорание которого отражает зарождение нанокристаллической фазы. Таким образом, суммарная интенсивность рассеяния $I(\omega)$ в исследуемой области частот определяется как [4,7,11]

$$I(\omega) = I_c(\omega) + I_a(\omega), \quad (1)$$

где $I_c(\omega)$ — интенсивность "нанокристаллической" линии, $I_a(\omega)$ — интенсивность "аморфной" линии.

Для анализа рамановских спектров нанокристаллических пленок широко используется модель сильного пространственного конфинмента оптических фононов, имеющего место в наноразмерных кристаллитах. В предположении сферической формы нанокристаллических зародышей и в пренебрежении их дисперсией по размерам выражение для интенсивности "нанокристаллической" линии имеет следующей вид [12,13]:

$$I_c(\omega) = A \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2 / 4) d^3 q}{[\omega - \omega(\mathbf{q})]^2 + (\Gamma_c / 2)^2}, \quad (2)$$

где $\omega(\mathbf{q})$ — дисперсия фононов, Γ_c — естественная ширина рамановской линии в объемном кристалле, A — константа, q выражено в единицах $2\pi/a_0$, a_0 — постоянная решетка, L — диаметр кристаллита.

Аморфная компонента спектра обычно аппроксимируется с помощью лоренцевой или гауссовой функций. Мы будем использовать гауссиан, который во многих случаях [7], в том числе и в наших экспериментах, более точно описывает аморфную часть спектра

$$I_a(\omega) = B \exp \left[\frac{-(\omega - \omega_a^2)}{2\delta^2} \right], \quad (3)$$

где $\delta = \Gamma_a / 2(2 \ln 2)^{1/2}$, ω_a и Γ_a — положение максимума аморфной линии и ее ширина на полувьсоте соответственно, B — константа.

Используя константы A , B и диаметр нанокристаллитов L в выражениях (1)–(3) в качестве подгоночных

параметров теории и эксперимента, можно оценить средний размер кристаллических зародышей и интегральные интенсивности рассеяния аморфной и нанокристаллической компонент [10].

Дальнейшая процедура связана с установлением связи между интегральной интенсивностью рамановского рассеяния и объемными долями аморфной и нанокристаллической фаз. Обычно используется выражение типа [7,11]

$$\chi_c = \frac{I_c/I_a}{y + I_c/I_a}, \quad (4)$$

где $I_c = \sum_c \chi_c V_{\text{exp}}$, $I_a = \sum_a \chi_a V_{\text{exp}} = \sum_a (1 - \chi_c) V_{\text{exp}}$, $y = \sum_c / \sum_a$, $\chi_c = V_{\text{cryst}}/V_{\text{exp}}$ и $\chi_a = V_{\text{amorph}}/V_{\text{exp}}$ — объемные доли нанокристаллической и аморфной фаз соответственно, V_{exp} — экспериментальный объем, участвующий в рассеянии.

Описанный подход используется в большинстве работ, посвященных рамановской спектроскопии пористого и нанокристаллического кремния. При этом обычно подразумевается, что константа y известна из предыдущих работ. Так, например, в [6] значение $y = 0.88$ получено из независимых измерений коэффициента поглощения и интенсивностей рамановского рассеяния кристаллических и аморфных образцов. Однако размер кристаллитов, определяющих интенсивность рассеяния, не указан. Известно [7] также, что в зависимости от размеров кристаллитов величина y может меняться от 0.1 до 1. Этот результат получен для ограниченного числа образцов с сильно отличающимися размерами. Отсюда следует, что определение отношения интегральных сечений рамановского рассеяния нанокристаллической и аморфной фаз остается актуальной задачей в образцах с конкретными размерами нанокристаллитов.

Далее мы продемонстрируем, что измерения электропроводности в исследуемых пленках смешанного аморфно-нанокристаллического фазового состава позволяют получить дополнительную информацию об их свойствах. Эти данные в сочетании с рамановской спектроскопией дают возможность определить объемную долю каждой фазы без привлечения оптических измерений коэффициента поглощения и с учетом размеров нанокристаллитов.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены рамановские спектры, измеренные от различных областей кремниевой пленки, пронумерованных от 1 до 17 в соответствии с правой частью рис. 1, где схематично изображен образец с электродами. Видно, что по мере перемещения возбуждающего лазерного пятна от точки 17 к точке 1 происходит постепенная трансформация рамановского спектра. На фоне широкой аморфной компоненты возгорается более узкая линия, отражающая возникновение и рост нанокристаллической фазы. В окрестности точек 15–17 кристаллическая фаза в рамановских спектрах не проявляется.

Характеристики исследованных областей гидрогенизированной кремниевой пленки со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом

Номер исследованной области	$L, \text{\AA}$	ω_c, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	I_c/I_a	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\chi_c, \%$
15–17	Аморфные пленки				$< 10^{-5}$	
14	38	515	19	0.083	$3.1 \cdot 10^{-5}$	7.6
13	39	515	18	0.1	$3.6 \cdot 10^{-5}$	8.7
12	38	515	19	0.17	$3.5 \cdot 10^{-5}$	13.9
11	40	516	17	0.15	$3.9 \cdot 10^{-5}$	12.6
10	40	516	17	0.19	$7.1 \cdot 10^{-5}$	15.4
9	38	515	19	0.2	$5.3 \cdot 10^{-5}$	16.0
8	40	516	17	0.205	$3.8 \cdot 10^{-4}$	16.3
7	41	516	17	0.21	$1 \cdot 10^{-3}$	16.7
6	40	516	17	0.23	$1.3 \cdot 10^{-3}$	17.8
5	38	515	19	0.23	$2 \cdot 10^{-3}$	17.9
4	44	517	15	0.24	$2.5 \cdot 10^{-3}$	18.5
3	46	517	14	0.25	$3.3 \cdot 10^{-3}$	19.3
2	42	516	16	0.275	$1 \cdot 10^{-2}$	20.8
1	45	517	15	0.33	$9.1 \cdot 10^{-3}$	23.9

Примечание. L — диаметр нанокристаллитов, ω_c — положение максимума нанокристаллической линии рамановского рассеяния, FWHM — ширина нанокристаллической линии рамановского рассеяния на полувысоте, I_c/I_a — отношение интегральных интенсивностей нанокристаллической и аморфной компонент рамановского рассеяния, σ — удельная проводимость, χ_c — объемная доля нанокристаллической фазы.

Для всех измеренных кривых методом наименьших квадратов на основе формул (1)–(3) была проведена процедура подгонки экспериментальных данных и теории. Пример расчета представлен на рис. 2. При этом использовались следующие экспериментальные параметры: дисперсия фононов для кремния аппроксимировалась зависимостью $\omega(\mathbf{q}) = \omega_0(1 - 0.18q^2)$, $\omega_0 = 521 \text{ cm}^{-1}$ — измеренная частота активной в рамановском рассеянии TO -фононной моды кристаллического кремния, $a_0 = 5.4 \text{ \AA}$ — постоянная решетки c -Si, $\Gamma_c = 3 \text{ cm}^{-1}$ с учетом инструментального контура спектрометра, $\Gamma_a = 70 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_a = 480 \text{ cm}^{-1}$. В результате проведенных вычислений были определены средний диаметр кристаллических зародышей, положение максимума нанокристаллической линии и отношение интегральных интенсивностей нанокристаллической и аморфной фаз, значения которых приведены в таблице. Отметим, что по мере роста нанокристаллической компоненты положение ω_c почти не меняется, а отношение интенсивностей I_c/I_a увеличивается в ≈ 4 раза.

Размеры нанокристаллитов колеблются в пределах от 38 до 40 \AA , и только на краю образца их диаметр начинает незначительно увеличиваться. На основании этого факта можно предположить, что исследуемая система заморожена на стадии нуклеации, когда все зародыши образуются в среднем с одинаковым размером. Поэтому наблюдаемое увеличение нанокристаллической фазы связано с увеличением числа кремниевых нано-

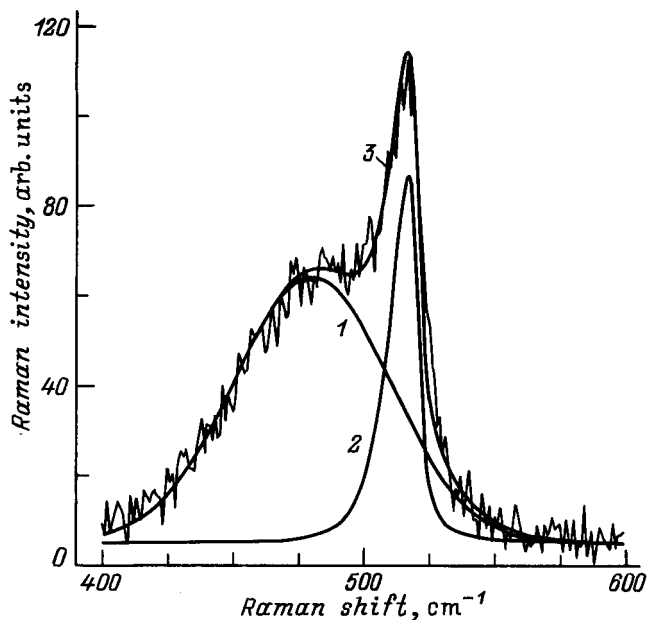


Рис. 2. Экспериментальный рамановский спектр (в качестве примера взята точка 1) и теоретический расчет согласно формулам (1)–(3). 1 — “нанокристаллическая” компонента спектра, 2 — “аморфная” компонента, 3 — “суммарный” спектр.

кристаллических сфер одинакового объема. Электропроводность, измеренная в тех же местах образца, что и рамановские спектры, изменяется больше, чем на два порядка.

Корреляционная зависимость между удельной проводимостью σ и отношением I_c/I_a изображена на рис. 3. Приведены результаты измерений в точках 1–14 (см. рис. 1), в которых наблюдались регистрируемые изменения в рамановском спектре за счет возгорания нанокристаллической компоненты. Электропроводность пленки в области $\sigma < 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ связана со свойствами матрицы гидрогенизированного аморфного кремния (в частности, с изменением концентрации оборванных связей [14]) и в принципе может меняться в широких пределах в зависимости от конкретных технологических режимов PECVD. Проводимость начинает резко увеличиваться при $(I_c/I_a) \geq 0.2$. Причем σ возрастает больше чем на порядок в очень узком интервале значений I_c/I_a . Это наблюдение является отправным пунктом дальнейших рассуждений.

Если в грубом приближении представить нанокристаллическую часть пленки как множество проводящих твердых сфер одинакового размера, то естественно предположить, что наблюдаемое резкое увеличение проводимости связано с возникновением порога протекания в системе кремниевых нанокристаллитов, расположенной между металлическими электродами.

Установлено [15–17], что порог протекания в задаче твердых сфер возникает, когда критическая доля объема, заполненная проводящими шарами, равна примерно 0.16

и практически не зависит как от упорядоченности исследуемой системы, так и от радиусов шаров. Используя это соотношение, можно оценить долю нанокристаллической фазы. В качестве границы, соответствующей порогу протекания $\chi_c \approx 0.16$, возьмем значение $I_c/I_a = 0.2$ (рис. 3), поскольку σ испытывает максимальное (больше чем на порядок) изменение именно в окрестности этой точки. Сопоставив границу резкого возрастания проводимости порогу протекания, определим отношение $y = \sum_c / \sum_a = (I_c/I_a)(1 - \chi_c)/\chi_c = 1 \pm 0.1$. При этом мы пользовались общепринятым положением, что между интегральными интенсивностями линий рамановского рассеяния и объемными долями каждой фазы существует линейная связь, аналогичная (4). \sum_c и \sum_a полагаем константами, поскольку толщина образца, длина волны и интенсивность возбуждения в нашем эксперименте не меняются и в очень незначительных пределах колеблется диаметр кристаллитов.

Отметим, что полученная величина $y \approx 1$ хорошо согласуется с оценкой $y = 0.88$ [9]. В [7] для описания зависимости $y(L)$ предложено эмпирическое соотношение $y(L) = 0.1 + \exp(-L/250)$. Подставив, согласно нашим данным, $L = 40 \text{ \AA}$, получаем $y = \sum_c / \sum_a = 0.95$.

Значения объемной доли нанокристаллической фазы, рассчитанные по формуле (4) с использованием параметра $y = 1$, представлены в последнем столбце таблицы.

Таким образом, рассмотрение данных по проводимости кремниевой пленки смешанного аморфно-нанокристаллического состава в рамках теории протекания позволило оценить отношение интегральных сечений рамановского рассеяния и вычислить объемные

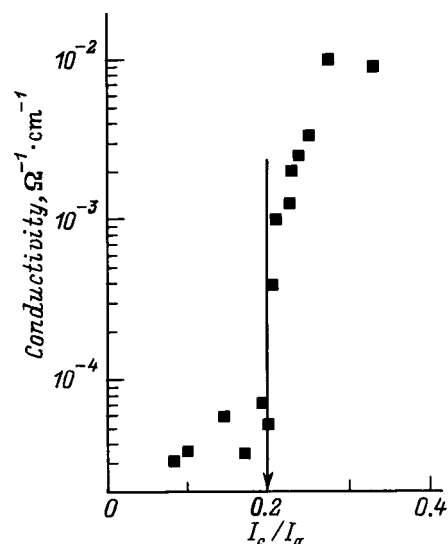


Рис. 3. Корреляционная зависимость между удельной проводимостью σ и отношением интегральных интенсивностей рамановского рассеяния нанокристаллической I_c и аморфной I_a компонент. Стрелкой отмечено значение I_c/I_a , соответствующее порогу протекания.

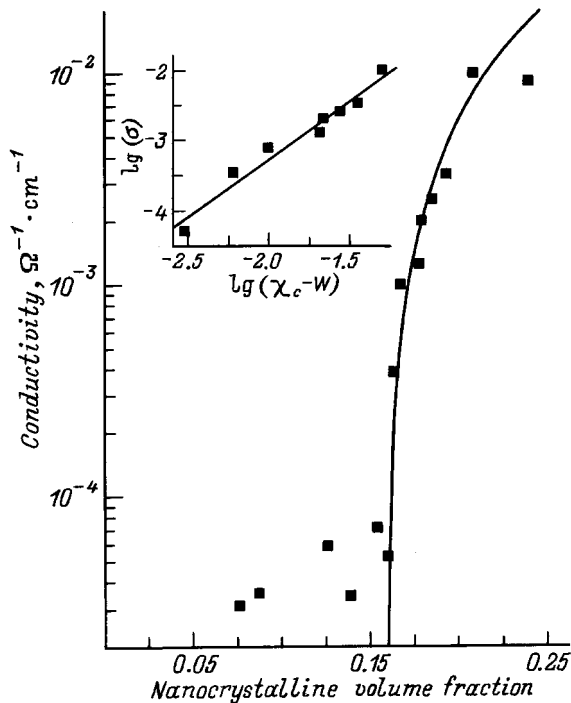


Рис. 4. Зависимость удельной проводимости σ от объемной доли нанокристаллической фазы. Точки — эксперимент, сплошная линия — кривая $\sigma = 0.94(\chi_c - 0.16)^{1.62}$.

доли нанокристаллической фазы. Однако встает вопрос: насколько правомерно использовать подход теории протекания в нашем эксперименте?

Во-первых, отметим, что средний диаметр кристаллитов (40 \AA) много меньше расстояния между электродами (0.5 mm), их длины (3 mm) и толщины пленки (0.5 \mu m), которые определяют исследуемый объем образца в каждом отдельном измерении. Отсюда следует трехмерность рассматриваемой системы с точки зрения теории протекания. Следующий шаг — экспериментальная оценка известного параметра в задачах теории протекания — критического индекса электропроводности t , определяющего характер зависимости удельной проводимости вблизи порога протекания [18,19]: $\sigma(\chi_c) \propto (\chi_c - W)^t$, где $W = 0.16$ — критический объем нанокристаллической фазы на пороге протекания.

Чтобы найти t , необходимо построить зависимость $\lg \sigma(\chi_c)$ от $\lg(\chi_c - W)$ в области резкого изменения $\sigma(\chi_c)$. Вставка на рис. 4 демонстрирует, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую линию, наклон которой определяет критический индекс электропроводности. Вычисленное таким образом значение $t = 1.62$ совпадает с величиной $t = 1.6-1.7$, полученной из многочисленных расчетов на ЭВМ проводимости трехмерной сетки вблизи порога протекания [18,19]. Этот факт, на наш взгляд, является серьезным доказательством правомочности привлечения понятий теории протекания для описания приведенных выше экспериментальных данных. В качестве иллюстра-

ции на рис. 4 приведены экспериментальная зависимость $\sigma(\chi_c)$ и кривая $\sigma = \sigma_0(\chi_c - 0.16)^{1.62}$, где множитель $\sigma_0 = 0.94$ определен из уравнения подгоночной прямой, изображенной на вставке к рис. 4.

Таким образом, показано, что подход теории протекания может быть успешно использован для интерпретации экспериментальных результатов, полученных при исследовании электропроводности и спектров рамановского рассеяния в пленках кремния смешанного аморфно-нанокристаллического фазового состава. Для нанокристаллитов со средним диаметром порядка 40 \AA из корреляционной зависимости между σ и I_c/I_a определено отношение сечений рамановского рассеяния нанокристаллической и аморфной фаз ($\sum_c / \sum_a = 1 \pm 0.1$). На основе полученного значения вычислена объемная доля нанокристаллической фазы, которая менялась от 7 до 24%. Анализ рамановских спектров показал, что нижняя граница чувствительности этой методики к наличию нанокристаллитов не превышает нескольких процентов.

Заметим, что, хотя результаты работы относятся к конкретной системе кремниевых нанокристаллитов определенного размера, включенных в однотипную по химическому составу аморфную матрицу, предложенный экспериментальный подход для определения объемной доли нанокристаллитов является достаточно общим и может быть использован в разных материалах смешанного фазового состава при условии существенного отличия проводимости каждой фазы.

Авторы выражают признательность В.Г. Карпову и А.А. Ключихину за полезные обсуждения, а также И.И. Гончаруку за помощь в проведении экспериментов по рамановскому рассеянию.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГНТП "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 94029).

Список литературы

- [1] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett. **57**, 10, 1046 (1990).
- [2] S. Tong, X. Liu, L. Wang, F. Yan, X. Bao. Appl. Phys. Lett. **69**, 5, 596 (1996).
- [3] X. Liu, S. Tong, L. Wang, G. Chen, X. Bao. J. Appl. Phys. **78**, 10, 6143 (1995).
- [4] Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu, G.Y. Hu. J. Appl. Phys. **75**, 2, 797 (1994).
- [5] М. Кардона. В кн.: Рассеяние света в твердых телах / Под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтеродта. Мир, М. (1984). В. 2. С. 35.
- [6] R.Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee, K. Tanaka. Appl. Phys. Lett. **40**, 6, 534 (1982).
- [7] E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel. Appl. Phys. Lett. **52**, 20, 1675 (1988).
- [8] T. Hamaishi, H. Kurata, M. Hirose, Y. Osaka. Appl. Phys. Lett. **37**, 12, 1084 (1980).
- [9] C.C. Tsai. In: Amorphous Silicon and Related Materials / Ed. H. Fritzsche. World Scientific Publishing Company, Singapore-New Jersey-London-Hong Kong (1988). P. 123.

- [10] A.B. Pevtsov, V.Yu. Davydov, N.A. Feoktistov, V.G. Karpov. *Phys. Rev.* **B52**, 2, 955 (1995).
- [11] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang. *J. Appl. Phys.* **78**, 12, 6999 (1995).
- [12] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* **39**, 6, 625 (1981).
- [13] L.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.* **58**, 10, 739 (1986).
- [14] Физика гидрогенизированного аморфного кремния / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. Мир, М. (1987). Т. 1. 363 с.
- [15] V.K.S. Shante, S. Kirkpatrick. *Adv. Phys.* **20**, 85, 325 (1971).
- [16] D.J. Thouless. *Phys. Rep.* **C13**, 1, 95 (1974).
- [17] J. Essam. *Rep. Progr. Phys.* **43**, 7, 833 (1980).
- [18] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [19] A. Bunde, S. Havlin. In: *Fractals and Disordered Systems* / Ed. A. Bunde and S. Havlin. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y.–Paris–Tokyo–Hong Kong–Budapest (1987). P. 97.