

06

Синтез тонких пленок $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой

© Е.А. Баранов¹, А.О. Замчий^{1,2}, С.Я. Хмель¹

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

E-mail: itpbaranov@gmail.com

Поступило в Редакцию 21 мая 2015 г.

Впервые синтезированы тонкие пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой. Скорость роста уменьшалась с 2 до 1.15 nm/s при увеличении температуры подложки от комнатной до 415°C, при этом концентрация водорода уменьшилась с 12.5 до 4.2%, а концентрация кислорода увеличилась с 14.5 до 20.8%. Уменьшение концентрации водорода связано с увеличением эффузии и температурной десорбции. Спектры комбинационного рассеяния света полученных пленок показали типичную аморфную структуру для связей Si–Si.

В последнее время наблюдается повышенный интерес к тонким пленкам аморфного субоксида кремния ($a\text{-SiO}_x$) в качестве пассивирующего [1], буферного [2] и светопоглощающего слоев в кремниевых тонкопленочных и гетероструктурных солнечных элементах. Это обусловлено свойствами данного материала, такими как увеличенная оптическая ширина щели, низкий коэффициент поглощения, высокая проводимость и малая величина световой деградации такой пленки.

На данный момент наиболее актуальными являются исследования, связанные с использованием аморфного гидрогенизированного субоксида кремния $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ в качестве основного светопоглощающего слоя в тонкопленочных кремниевых солнечных элементах. Например, авторы в работе [3] исследовали однопереходный солнечный элемент, изменяя концентрацию кислорода в светопоглощающем слое $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ до 8%. В работе [4] был создан однопереходный солнечный элемент и получен КПД на уровне 7.6%, при использовании буферного слоя MgF_2 . В статье [5] было показано, что в тандемном солнечном элементе

замена материала верхнего светопоглощающего слоя с $a\text{-Si:H}$ на $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ привела к увеличению КПД, которое составило 10.2%. Среди методов синтеза таких пленок субоксида кремния наиболее широко используются catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) [6], hot filament chemical vapor deposition (HF-CVD) [7], plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [1,3] и very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD) [4]. Кроме того, особый интерес представляют тонкие пленки, которые состоят из нанокристаллов кремния, включенных в матрицу оксида кремния, благодаря своим оптическим свойствам, например фотолюминесценции в видимом диапазоне [7]. Подобные структуры можно получать термическим или лазерным отжигом аморфных пленок субоксида кремния.

В данной работе для синтеза тонких пленок аморфного гидрогенизированного субоксида кремния был впервые использован метод газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой [8]. Вообще, данный метод применяют для осаждения тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния [9] и синтеза нанопроволок окиси кремния [10,11].

Эксперименты проводились в вакуумной камере с форвакуумной откачкой, при давлении до 16 Па. Смесь аргона с моносиланом (95%Ar + 5%SiH₄) общим расходом 186 сссм поступала в камеру через сопло диаметром 2 мм. Кроме того, через натекатель в камеру подавался кислород с расходом 6 сссм. Смесь активировалась электронным пучком с энергией 1600 eV и током 60 mA, генерировавшимся форвакуумной электронной пушкой с плазменным катодом [12]. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния. Время синтеза составляло 480 s. Была проведена серия экспериментов, в которой пленки кремния синтезировались при различной температуре подложки от комнатной (30°C) до 415°C.

На рис. 1, *a* приведено изображение поперечного сечения тонкой пленки, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F. Подобные фотографии были получены для каждого образца, и по ним была определена толщина пленок. Из отношения толщины к времени роста была получена скорость роста в зависимости от температуры подложки, которая приведена на рис. 1, *b*. Скорость роста синтезированных пленок уменьшалась с 2 до 1.15 nm/s при увеличении температуры подложки от комнатной до 415°C. Уменьшение скорости роста пленки с увеличением температуры подложки связано с

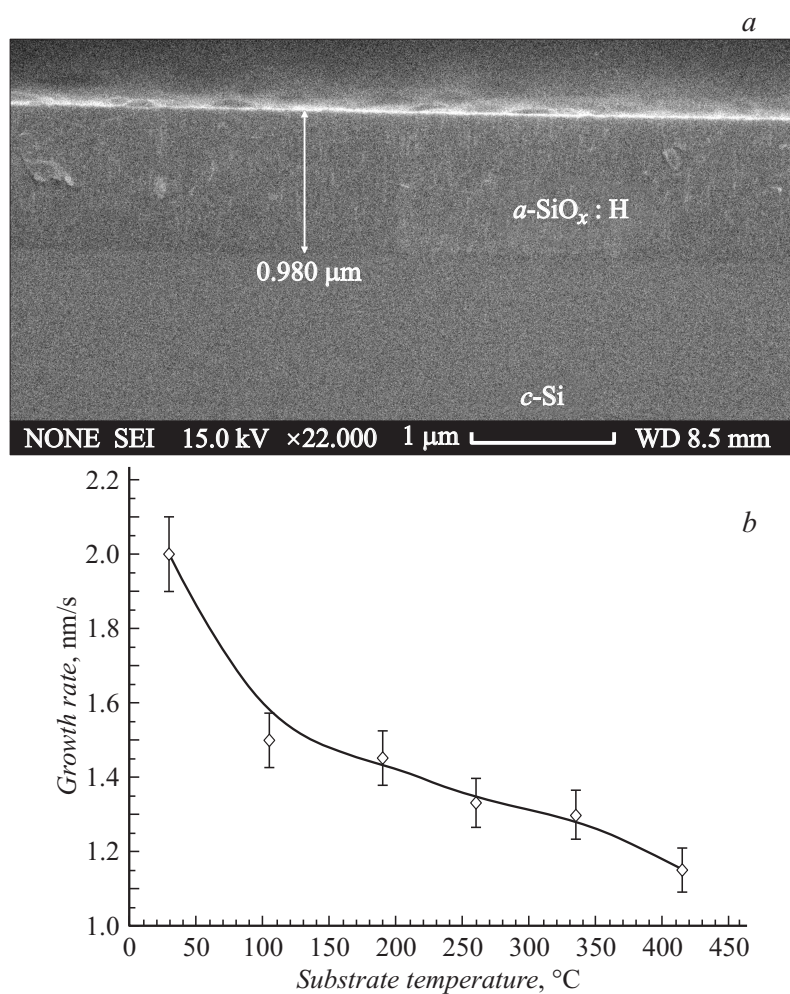


Рис. 1. *a* — изображение поперечного сечения подложки с тонкой пленкой, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа; *b* — зависимость скорости роста тонкой пленки аморфного гидрогенизированного субоксида кремния от температуры подложки.

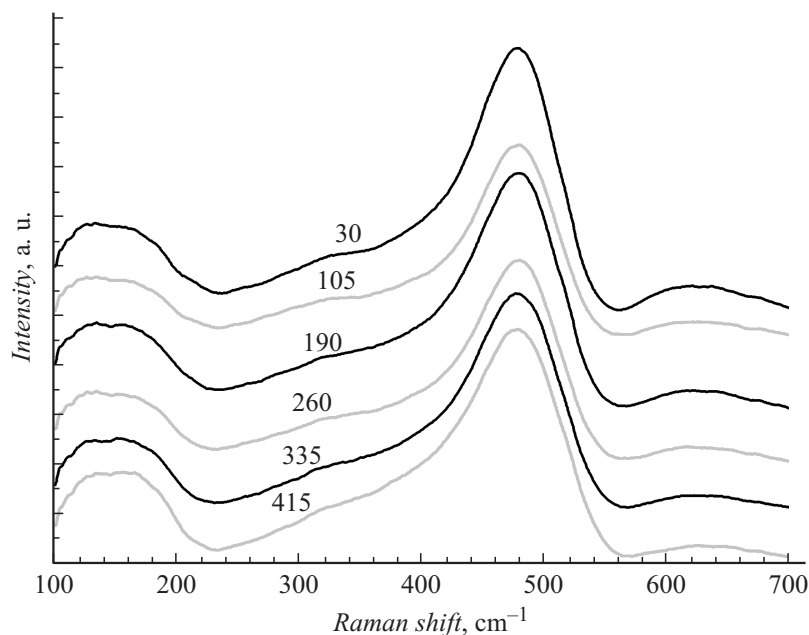


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света тонких пленок аморфного гидрогенизированного субоксида кремния в зависимости от температуры подложки.

уменьшением концентрации водорода в пленке, что, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации пор в пленке и увеличению плотности материала.

Спектры комбинационного рассеяния света, представленные на рис. 2, были получены на приборе Horiba Jobin Yvon T64000. Для наглядности спектры для различной температуры сдвинуты по интенсивности. Они представляют собой типичные рамановские спектры связей Si–Si для аморфной структуры материала.

Концентрация водорода и кислорода была получена из ИК-спектров пропускания с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS-113V с вакуумной откачкой, в диапазоне волновых чисел 400–4000 cm^{-1} . Для преобразования ИК-коэффициента пропускания в коэффициент поглощения применялся метод, предложенный Бродским, Кардоной и Куомо

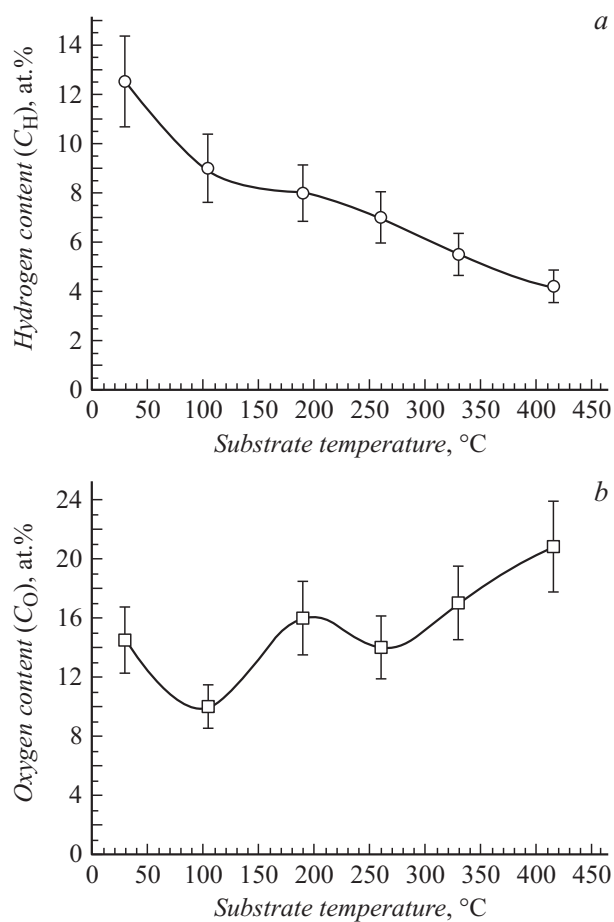


Рис. 3. *a* — зависимость концентрации водорода, *b* — зависимость концентрации кислорода в тонкой пленке аморфного гидрогенизированного субоксида кремния от температуры подложки.

(ВСС) [13], с учетом коррекции из статьи [14]: $\alpha = \alpha_{\text{ВСС}} / (1.72 - K\omega d)$, где ω — волновое число, d — толщина пленки, $K = 0.0011$.

Непосредственно значение концентрации водорода измерялось по пику виляния/качания Si–H на $630\text{--}640\text{ cm}^{-1}$, который используется

для определения связанного водорода как в пленках $a\text{-Si:H}$ [14], так и в пленках $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ [15]. Атомная концентрация водорода в пленке рассчитывается из выражения

$$C_{\text{H}}(\text{at.}\%) = \frac{N_{\text{H}}}{N_{\text{H}} + N_{\text{Si}}} \cdot 100\%; \quad N_{\text{H}} = A_{\text{H}} \cdot \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega,$$

где $N_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ — атомная плотность кристаллического кремния и константа пропорциональности $A_{\text{H}} = 2.1 \pm 0.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ [14].

Мода растяжения единицы Si—O—Si на $940\text{--}1075 \text{ cm}^{-1}$ используется для определения связанного кислорода в пленках $a\text{-SiO}_x$ и $a\text{-SiO}_x\text{:H}$. Атомная концентрация кислорода определяется схожим образом [15]:

$$C_{\text{O}}(\text{at.}\%) = \frac{N_{\text{O}}}{N_{\text{O}} + N_{\text{Si}}} \cdot 100\%; \quad N_{\text{O}} = A_{\text{O}} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega,$$

где константа пропорциональности $A_{\text{O}} = 1.48 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{19}$ взята из работы [16].

На рис. 3, *a* приведен график зависимости концентрации водорода в пленке от температуры подложки. Уменьшение концентрации водорода с 12.5 до 4.2% при увеличении температуры подложки связано с увеличением эффузии и температурной десорбции водорода.

При увеличении температуры подложки концентрация кислорода изменялась с 14.5 до 20.8%. Эти данные представлены на рис. 3, *b*. Экспериментальные точки соединены линией для удобства визуализации. Из полученных значений видно, что общая тенденция — это увеличение концентрации кислорода при увеличении температуры. Подобное поведение описано в статье [17], где пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ получали методом PECVD.

Таким образом, в работе впервые синтезированы тонкие пленки $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой. Спектры комбинационного рассеяния света полученных пленок показали типичную аморфную структуру для связей Si—Si. Скорость роста уменьшалась с 2 до 1.15 nm/s при увеличении температуры подложки от комнатной до 415°C , при этом концентрация водорода уменьшилась с 12.5 до 4.2%, а концентрация кислорода увеличилась с 14.5 до 20.8%. Уменьшение концентрации водорода связано с увеличением эффузии и температурной десорбции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-08-08334 „а“.

Список литературы

- [1] *Seif J., Descoedres A., Filipic M., Smole F., Topic M., Holman Z., Wolf S., Ballif C.* // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 024502-1–024502-8.
- [2] *Fang J., Chen Z., Hou G., Wang F., Chen X., Wei C., Wang G., Sun J., Zhang D., Zhao Y., Zhang X.* // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2015. V. 136. P. 172–176.
- [3] *Wang S., Smirnov V., Chen T., Hollander B., Zhang X., Xiong S., Zhao Y., Finger F.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2015. V. 54. P. 011401–1011401-6.
- [4] *Kang D.-W., Sychanugrist P., Konagai M.* // *Appl. Phys. Express.* 2014. V. 5. P. 082302-1–082302-4.
- [5] *Sritharathikhun J., Inthisang S., Krajangsang T., Limmanee A., Sriprapha K.* // *Thin Solid Films.* 2013. V. 546. P. 383–386.
- [6] *Matsumoto Y., Godavarthi S., Ortega M., Sanchez V., Velumani S., Mallick P.* // *Thin Solid Films.* 2011. V. 519. P. 4498–4501.
- [7] *López J.A., López J.C., Valerdi D.E., Salgado G.G., Diaz-Becerril T., Pedraza A.P., Gracia F.J.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. P. 604.
- [8] *Sharafutdinov R.G., Khmel S.Ya., Shchukin V.G., Ponomarev M.V., Baranov E.A., Volkov A.V., Semenova O.I., Fedina L.I., Dobrovolsky P.P., Kolesov B.A.* // *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells.* 2005. V. 89. P. 99–111.
- [9] *Baranov E., Khmel S., Zamchiy A., Cheskovskaya I., Sharafutdinov M.* // *Can. J. Phys.* 2014. V. 92. P. 723–727.
- [10] *Baranov E., Zamchiy A., Khmel S.* // *Techn. Phys. Lett.* 2013. V. 39. P. 88–94.
- [11] *Zamchiy A., Baranov E., Khmel S.* // *Phys. Status Solidi C.* 2014. V. 11. P. 1397–1400.
- [12] *Baranov E., Khmel S., Zamchiy A.* // *IEEE Transactions on Plasma Science.* 2014. V. 42. P. 2794–2795.
- [13] *Brodsky M.H., Cardona M., Cuomo J.J.* // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 16. P. 3556–3571.
- [14] *Langford A.A., Fleet M.L., Nelson B.P., Lanford W.A., Maley N.* // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 13367–13377.
- [15] *Zacharias M., Driüsedau T., Panckow A., Freistedt H., Gark B.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1994. V. 169. P. 29–36.
- [16] *He L., Inokuma T., Kurata Y., Hasegawa S.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 1955. V. 185. P. 249–261.
- [17] *Das D., Barua A.* // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2000. V. 60. P. 167–179.