

Влияние примеси Sn на оптические и структурные свойства тонких кремниевых пленок

© В.В. Войтович[†], В.Б. Неймаш⁺, Н.Н. Красько⁺, А.Г. Колосюк⁺, В.Ю. Поварчук⁺,
Р.М. Руденко^{*}, В.А. Макара^{*}, Р.В. Петруня^{*}, В.О. Юхимчук[‡], В.В. Стрельчук[‡]

⁺ Институт физики Национальной академии наук Украины,
03650 Киев, Украина

^{*} Киевский национальный университет им. Т. Шевченко (физический факультет),
03680 Киев, Украина

[‡] Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
03650 Киев, Украина

(Получена 31 января 2011 г. Принята к печати 16 марта 2011 г.)

Исследовано влияние примеси олова на структуру и оптические свойства тонкопленочного аморфного кремния. Установлено, что примесь олова ускоряет процесс кристаллизации аморфного кремния. Уже непосредственно после осаждения пленки на подложку ($\sim 300^\circ\text{C}$) в образцах с оловом присутствует кристаллическая фаза кремния. Высоковакуумный отжиг ($350\text{--}750^\circ\text{C}$) приводит к росту кристаллической фазы в пленках с оловом (размер нанокристаллов возрастает от ~ 3.0 до 4.5 нм). В то же время в пленках без олова происходит лишь увеличение степени ближнего порядка. Кремниевая пленка без олова остается аморфной во всем интервале температур отжига.

1. Введение

В последние годы все больше внимания отводится изучению свойств тонких пленок кремния, которые имеют двухфазную структуру: нанокристаллы кремния в аморфной кремниевой матрице. Такой материал характеризуется большей стабильностью параметров относительно действия света в сравнении с аморфным кремнием [1]. Это позволяет рассматривать пленки кремния с двухфазной структурой как перспективный материал для оптоэлектронных приборов, в том числе солнечных элементов. Физические свойства таких пленок в значительной мере зависят от соотношения частиц аморфной и кристаллической фаз, размера и концентрации кремниевых нанокристаллов в аморфной матрице. Поэтому на сегодняшний день одной из важных задач технологии является управляемый процесс роста одной фазы кремния в другой.

Известно, что одним из методов, которые позволяют влиять на ширину запрещенной зоны аморфного кремния, является легирование изовалентными примесями (например, Ge и C) [2,3]. Изовалентные примеси IV группы в кристаллическом кремнии не создают электрически активны центры, но они способны кардинально влиять на поведение электрических параметров Si при термообработках и облучении [4–9]. В частности, тяжелые изовалентные примеси Sn и Pb существенно влияют на накопление радиационных и термических дефектов, которые в свою очередь определяют радиационную деградацию и термическую нестабильность электропроводности, а также время жизни носителей заряда в кремнии [10–14]. Экспериментальных данных о влиянии этих примесей на свойства тонкопленочно-

го Si в аморфном и двухфазном состояниях в научной литературе очень мало.

Поэтому цель данной работы заключалась в исследовании влияния изовалентной примеси олова на оптические и структурные свойства кремниевых пленок и процессы формирования кристаллической фазы в аморфном тонкопленочном кремнии.

2. Методика экспериментов

Две серии образцов тонкопленочного кремния были получены в процессе термического испарения из танталовой лодочки порошка монокристаллического Si марки КЭФ-4.5 (I серия образцов) и смеси порошков монокристаллического Si КЭФ-4.5 и олова (чистоты 99.92%) в соотношении 1/100 (II серия образцов). Процесс роста пленок осуществлялся в вакууме (остаточное давление $\sim 10^{-5}$ Па) на кремниевые и кварцевые подложки. Температура подложек при осаждении пленок составляла 300°C . Толщина кремниевых пленок измерялась при помощи микроинтерферометра МИИ-4 и составляла ~ 750 нм.

Для определения компонентного состава сформированных кремниевых пленок использовался экспресс-анализатор EXPERT 3L, в котором реализован метод энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного анализа веществ.

С целью модификации структурных и оптических свойств сформированных пленок обеих серий проводился их изохронный отжиг в вакууме в диапазоне температур от 350 до 750°C с шагом 50°C . Время отжига при каждой температуре составляло 20 мин.

Для исходных и отожженных пленок проводились измерения спектров оптического поглощения в области

[†] E-mail: vvoitovych@yahoo.com

энергий фотонов $h\nu = 1.1\text{--}1.9$ эВ. Спектры коэффициента поглощения исследуемых пленок рассчитывались по формуле

$$\alpha = (1/d) \ln(I/I_0),$$

где α — коэффициент поглощения кремниевой пленки, d — ее толщина, I — интенсивность света, прошедшего сквозь кремниевую пленку и кварцевую подложку, I_0 — интенсивность света, прошедшего сквозь подложку. На основе спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения в „дефектной“ области спектра получали информацию о концентрации дефектов в исследованных пленках.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались при комнатной температуре на спектрометре T-64000 фирмы Jobin Yvon. Для возбуждения спектров использовалось излучение Ag^+ -лазера с длиной волны 488 нм. Все измерения осуществлялись при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты рентгеновского флуоресцентного анализа исходных пленок показали, что в образцах II серии присутствует олово и его концентрация составляет $\sim 1\%$ от концентрации атомов Si. В дальнейшем в тексте образцы тонкопленочного кремния с оловом обозначаются как $a\text{-Si:Sn}/nc\text{-Si}$, а образцы аморфного кремния — $a\text{-Si}$.

На рис. 1 показаны спектральные зависимости коэффициента поглощения в относительных единицах $\alpha(h\nu)/\alpha(1.8\text{ эВ})$ исходных и отожженных в вакууме образцов тонкопленочного кремния: без олова (кривые 1–3) и с оловом (кривые 1'–3'). Согласно [15,16].

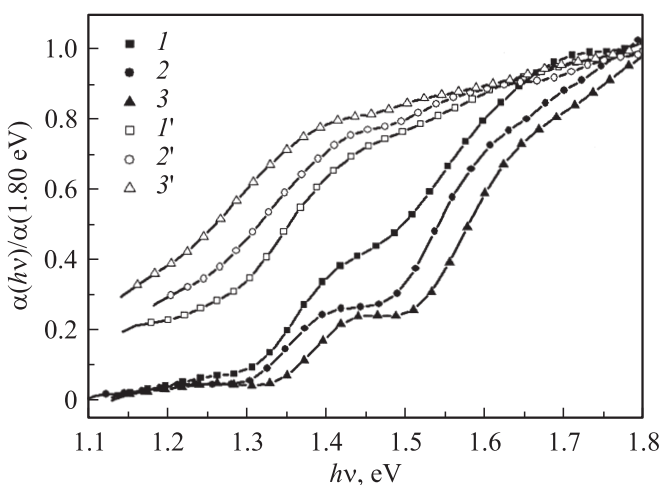


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в относительных единицах $\alpha(h\nu)/\alpha(1.80\text{ эВ})$ исходных и отожженных в вакууме образцов тонкопленочного кремния без олова (1–3) и с оловом (1'–3'). (1, 1') — исходные образцы, 2, 2' — отжиг при 450°C , 3, 3' — отжиг при 700°C .

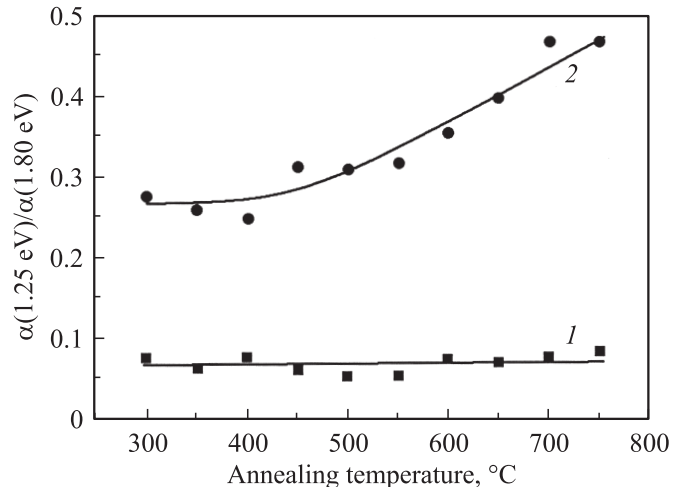


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента поглощения при $h\nu = 1.25$ эВ в относительных единицах $\alpha(1.25\text{ эВ})/\alpha(1.80\text{ эВ})$ для образцов $a\text{-Si}$ (1) и $a\text{-Si:Sn}/nc\text{-Si}$ (2).

для пленок аморфного кремния, полученных в одинаковых технологических условиях, значения коэффициентов поглощения при межзонном возбуждении (энергии фотонов $h\nu \geq 1.8$ эВ) близки между собой. Измерение величины относительного коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)/\alpha(1.8\text{ эВ})$ исследуемых пленок в „дефектной“ области спектра отражает изменение концентрации дефектов в них.

Из рис. 1 видно, что для двух разных серий исследуемых пленок наблюдается существенное различие относительных значений коэффициента поглощения в области так называемого „дефектного“ поглощения ($h\nu < 1.5$ эВ), которое определяется оптическими переходами с участием электронных состояний дефектов [15].

С ростом температуры многостадийного высоковакуумного отжига от 350 до 750°C в пленках обеих серий происходят структурные трансформации и изменения концентрации дефектов, что находит свое отображение в спектрах поглощения. В исходных пленках $a\text{-Si:Sn}/nc\text{-Si}$ поглощение на границе раздела между аморфной и кристаллической фазами ($h\nu = 1.25$ эВ) и поглощение, которое определяется плотностью электронных состояний дефектов ($h\nu = 1.4$ эВ), оказывается большим в сравнении с наблюдаемым в $a\text{-Si}$ [15,16]. С ростом температуры отжига происходит смещение кривой оптического поглощения для пленок $a\text{-Si}$ в область больших энергий фотонов, а для $a\text{-Si:Sn}/nc\text{-Si}$ — в область меньших энергий фотонов. Таким образом, примесь олова в аморфных кремниевых пленках существенно влияет на спектр оптического поглощения.

На рис. 2 приведены зависимости от температуры отжига коэффициента поглощения при $h\nu = 1.25$ эВ в относительных единицах $\alpha(1.25\text{ эВ})/\alpha(1.8\text{ эВ})$ для исследованных пленок. Для образцов $a\text{-Si}$ при росте

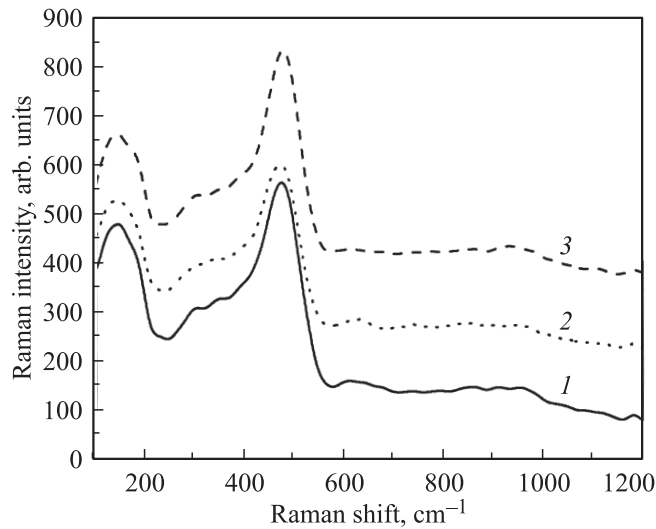


Рис. 3. Спектры КРС образцов *a*-Si (серия I), исходного (1) и отожженных в вакууме при температурах 450 (2), 700°C (3).

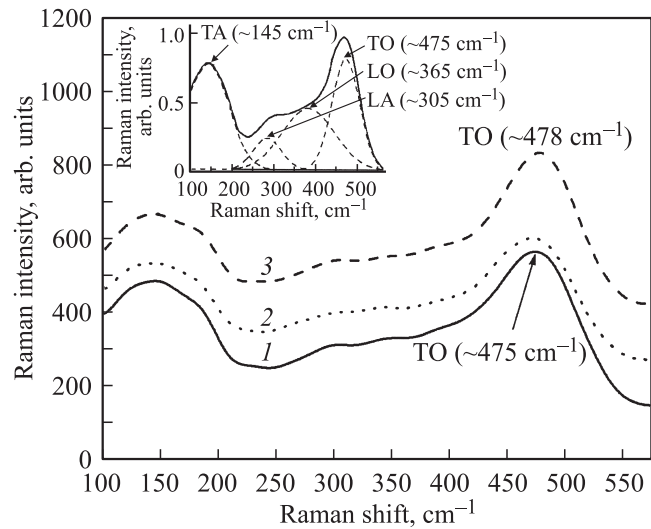


Рис. 4. Основные полосы в спектрах КРС образцов *a*-Si (серия I). Обозначения те же, что на рис. 3. На вставке — разложение полос спектра 1 на гауссовы составляющие.

температуры отжига значение $\alpha(1.25 \text{ эВ})/\alpha(1.8 \text{ эВ})$ не меняется, а для образцов *a*-Si:Sn/*nc*-Si возрастает.

Для исследования степени кристалличности пленок обеих серий, оценки средних размеров нанокристаллов, влияния термообработок на их фазовый состав использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света.

На рис. 3, 4 показаны спектры КРС образцов серии I, исходного и отожженных в вакууме. Из рисунков видно, что во всех спектрах отожженных образцов проявляются полосы, характерные для аморфного кремния [17]: ТА ($\sim 145 \text{ см}^{-1}$), LA ($\sim 305 \text{ см}^{-1}$), LO ($\sim 365 \text{ см}^{-1}$), ТО ($\sim 475 \text{ см}^{-1}$).

Анализ изменения частотного положения полос и их интегральной интенсивности в процессе термических отжигов проводился после разложения эксперименталь-

ных спектров на составляющие, как это показано на вставке к рис. 4. Полученные таким образом результаты показали, что с ростом температуры отжига ТО-полоса незначительно смещается в высокочастотную область и при этом уменьшается ее ширина на половине высоты максимума. Полагается, что ширина ТО-полосы определяется дисперсией углов связей между атомами, т.е. их флуктуациями в ближнем порядке [18]. Таким образом, уменьшение ширины ТО-полосы означает увеличение степени ближнего упорядочения атомов кремния в *a*-Si.

В работе [19] показано, что между отношением интенсивностей ТА-, ТО-полос $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$ и шириной запрещенной зоны E_g наблюдается корреляция, а именно при уменьшении величины $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$ возрастает величина E_g . Оптическая ширина запрещенной зоны в аморфных полупроводниках определяется следующим образом [11]:

$$E_g = E - D(\langle u^2 \rangle_T - \langle u^2 \rangle_x),$$

где E — оптическая ширина запрещенной зоны *a*-Si в отсутствие структурного разупорядочения при температуре $T = 0 \text{ К}$, D — деформационный потенциал; $\langle u^2 \rangle_T$ — усреднение по ансамблю смещений атомов, обусловленных тепловым движением, $\langle u^2 \rangle_x$ — аналогичная величина, связанная со структурным разупорядочением. В нашем случае с увеличением температуры отжига величина $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$ уменьшается от 1.42 до 1.29. Такое изменение $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$ может означать, что для образцов *a*-Si с ростом температуры отжига величина E_g возрастает.

В случае пленок *a*-Si:Sn/*nc*-Si наблюдается совсем другая картина. Непосредственно после осаждения пленки при температуре подложки 300°C наблюдается полоса с максимумом при $\sim 512 \text{ см}^{-1}$ с затянутым низкочастотным крылом, характерная для нанокристаллов Si [20] (рис. 5). С ростом температуры отжига в диапазоне от 450 до 700°C наблюдается высокочастотный сдвиг данной полосы от 512 до 514 см^{-1} , что показано на рис. 6.

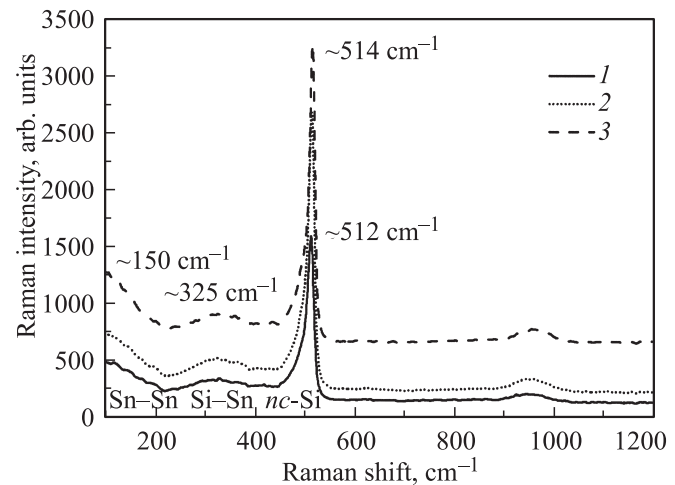


Рис. 5. Спектры КРС образцов *a*-Si:Sn/*nc*-Si (серия II), исходного (1) и отожженных в вакууме при температурах 450 (2), 700°C (3).

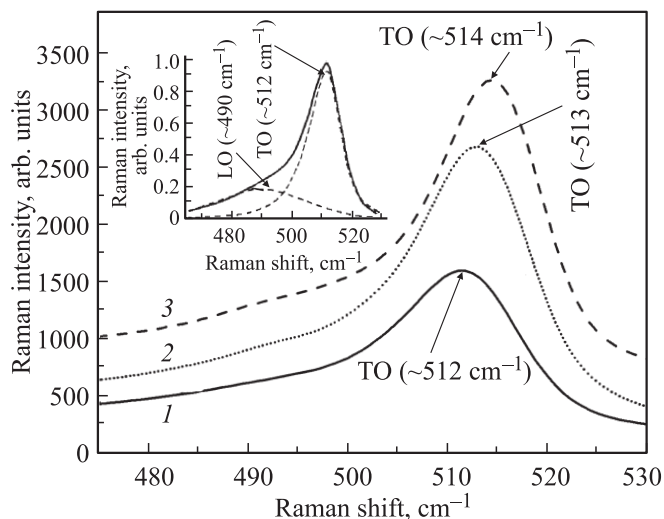


Рис. 6. Основная полоса в спектрах КРС образцов $a\text{-Si:Sn}/nc\text{-Si}$ (серия II). Обозначения те же, что на рис. 5. На вставке — разложение полосы спектра 1 на гауссовы составляющие.

Во всех спектрах КРС образцов II серии проявляется широкая полоса в области 325 см^{-1} , обусловленная колебаниями Si–Sn [21]. Положение этой полосы близко к частоте полосы LA аморфного кремния, однако LA-полоса имеет меньшую частоту, кроме того в этом случае в спектре КРС должна бы проявиться и ТО-полоса (см. вставку на рис. 4). Необходимо заметить, что в области $\sim 150\text{ см}^{-1}$ в спектр КРС дают вклад колебания Sn–Sn [21]. Анализ данных экспериментальных спектров свидетельствует, что часть атомов Sn могла встроиться в кремниевую матрицу, за счет чего проявляется полоса, которая отвечает колебаниям Si–Sn, или же такая полоса может быть обусловлена связями Si–Sn, сформированными на интерфейсе между нанокластерами олова и кремниевой матрицей. С ростом температуры отжига интенсивность данной полосы и ее частотное положение почти не меняются. Это означает, что количество связей Si–Sn с ростом температуры отжига не увеличивается. Известно, что атомы Sn плохо растворяются в кремнии [22], поэтому можно предположить уже в процессе формирования пленки их объединение в отдельные нанокластеры как более энергетически выгодную ситуацию.

Чтобы оценить средние размеры нанокристаллов кремния, нами были теоретически смоделированы экспериментальные полосы, отвечающие колебаниям Si–Si (см. вставку на рис. 6), путем разложения полосы с максимумом при $\sim 512\text{ см}^{-1}$ на две компоненты, которые описывают вклады от колебаний нанокристаллов кремния LO ($\sim 490\text{ см}^{-1}$) и ТО ($\sim 512\text{ см}^{-1}$).

Наблюдение в спектре КРС как LO-, так и ТО-колебаний нанокристаллов кремния обусловлено тем, что нанокластеры Si в объеме пленки имеют разную ориентацию и потому обе моды дают вклад в рассеяние.

Индивидуальные полосы описывались формулой [23,24]

$$I(\nu) = \int \exp\left(-\frac{q^2 D^2}{16\pi^2}\right) \frac{d^3 q}{[\nu - \nu(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2},$$

где Γ_0 — ширина фоновой полосы монокристаллического Si, $\nu(q)$ — дисперсионные зависимости для ТО- или LO-колебаний. В рамках модели [24] оценены средние размеры кремниевых нанокристаллов: $\sim 3.0\text{ нм}$ непосредственно после осаждения пленок и $\sim 4.5\text{ нм}$ после их отжига при 700°C . Обычно необходимо принимать во внимание тот факт, что в исследуемой пленке существует разброс по размерам кремниевых нанокристаллов. Также в пленке может присутствовать незначительное количество аморфного кремния, который приводит к погрешности описания экспериментальной кривой и соответственно определения средних размеров нанокристаллов.

Полученные результаты свидетельствуют, что легирование тонкопленочного аморфного кремния изовалентной примесью олова значительно ускоряет процесс кристаллизации пленки. Уже в процессе осаждения пленок при температуре подложки 300°C большая часть аморфной фазы перестраивается в кристаллическую, что существенно отличает их от пленок без олова, в которых структура остается аморфной во всем температурном интервале отжига вплоть до 700°C . Причиной увеличения поглощения при $h\nu = 1.2\text{ эВ}$ в $a\text{-Si:Sn}/nc\text{-Si}$ с ростом температуры отжига может быть образование и дальнейший рост нанокристаллического кремния в таких структурах, что хорошо согласуется с результатами КРС.

Изменение при отжиге величины $I_{\text{TA}}/I_{\text{TO}}$ для $a\text{-Si}$, в отличие от $a\text{-Si:Sn}/nc\text{-Si}$, не связано с фазовой перестройкой материала. Объяснением уменьшения $I_{\text{TA}}/I_{\text{TO}}$ в этом случае является ближнее упорядочение атомов Si во время термообработок.

4. Заключение

На основании результатов исследований можно сделать вывод, что легирование тонкопленочного аморфного кремния изовалентной примесью олова приводит к значительному понижению температуры кристаллизации $a\text{-Si}$.

Установлено, что связи Sn–Sn и Si–Sn формируются уже непосредственно после осаждения пленки на подложку при температуре 300°C .

Показано, что изохронный высоковакуумный отжиг в диапазоне температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$ образцов $a\text{-Si:Sn}/nc\text{-Si}$ приводит к увеличению размеров кремниевых нанокристаллов с 3 до 4.5 нм.

Экспериментально установлено, что нелегированные оловом пленки $a\text{-Si}$ остаются аморфными во всем температурном диапазоне проведенных отжига, в уменьшение $I_{\text{TA}}/I_{\text{TO}}$ может быть следствием структурного упорядочения во время термообработок.

Список литературы

- [1] A. Shan, E. Vallat-Shauvain, P. Torres, J. Meier, U. Kroll, C. Hof, C. Droz, M. Goerlitzer, N. Wyrsh, M. Vanecek. *Mater. Sci. Eng.*, **69–70**, 219 (2000).
- [2] А.В. Васин, А.В. Русавский, В.С. Лысенко, А.Н. Назаров, В.И. Кушниренко, С.П. Старик, В.Г. Степанов. *ФТП*, **39**, 602 (2005).
- [3] А.В. Ершов, А.И. Машин, А.Ф. Хохлов, Д.Е. Касьянов, А.В. Нежданов, Н.И. Машин, И.А. Карабанова. *Тр. 1-го совещания по проекту НАТО SfP-973799 Semiconductors* (Н.Новгород, 2001) с. 124.
- [4] В.Е. Кустов, М.Г. Мильвидский, Ю.Г. Семенов, Б.М. Туровский, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич. *ФТП*, **20** (2), 270 (1986).
- [5] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния* (Киев, Интерпрес ЛТД, 1997) с. 240.
- [6] K.L. Brower. *Phys. Rev. B*, **9** (6), 2607 (1974).
- [7] A. Mesli, A. Nylandsted Larsen. *Phys. Rev. Lett.*, **83** (1), 148 (1999).
- [8] C.V. Budtz-Jorgensen, P. Kringhoj, A. Nylandsted Larsen, N.V. Abrosimov. *Phys. Rev. B*, **58** (3), 1110 (1998).
- [9] G.D. Watkins. *Phys. Rev. B*, **12** (10), 4383 (1975).
- [10] V.B. Neimash, A. Kraitchinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, C. Claeys, E. Simoen, B. Svensson, A. Kuznetsov. *J. Electrochem. Soc.*, **147** (7), 2727 (2000).
- [11] V.B. Neimash, A.M. Kraitchinskii, M.M. Krasko, O.O. Puzenko, E. Simoen, C. Claeys, A. Blondeel, P. Clauws. *Ukr. J. Phys.*, **45** (9), 1121 (2000).
- [12] M.M. Kras'ko, V.V. Voitovykh, V.B. Neimash, A.M. Kraitchinskii. *Ukr. J. Phys.*, **49** (7), 691 (2004).
- [13] V.B. Neimash, V.V. Voitovich, M.M. Kras'ko, A.M. Kraitchinskii, O.M. Kabaldin, Yu. V. Pavlovskiy, V.M. Tsmots'. *Ukr. J. Phys.*, **50** (11), 1273 (2005).
- [14] V.B. Neimash, V.V. Voitovich, A.M. Kraitchinskii, L.I. Spinar, M.M. Kras'ko, V.M. Popov, A.P. Pokanevych, M.I. Gorodis'kyi, Yu.V. Pavlovskiy, V.M. Tsmots, O.M. Kabaldin. *Ukr. J. Phys.*, **50** (5), 492 (2005).
- [15] А.Г. Казанский, Е.И. Теруков, П.А. Форш, J.P. Kleider. *ФТП*, **44** (4), 513 (2010).
- [16] А.Г. Казанский, О.Г. Кошелев, А.Ю. Сазонов, А.А. Хомич. *ФТП*, **42** (2), 192 (2008).
- [17] A.A. Sirenko, J.R. Fox, L.A. Akimov, X.X. Xi, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber. *Sol. St. Commun.*, **113**, 553 (2000).
- [18] А.П. Соколов, А.П. Шебанин. *ФТП*, **24** (6), 1138 (1990).
- [19] G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein. *Phys. Rev. Lett.*, **47** (20), 1480 (1981).
- [20] P. Mishra, K.P. Jain. *Phys. Rev. B*, **64**, 073 304 (2001).
- [21] A. Morimoto, T. Kataoka, T. Shimizu. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (10), L812 (1984).
- [22] S.Y. Shiryayev, J.L. Hansen, P. Kringhoj, A.N. Larsen. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2287 (1995).
- [23] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Sol. St. Commun.*, **39**, 625 (1981).
- [24] H. Cambell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58** (10), 739 (1986).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of Sn impurity on optical and structural properties of thin silicon films

V.V. Voitovykh⁺, V.B. Neimash⁺, M.M. Krasko⁺, A.G. Kolosiuk⁺, V.Yu. Povarchuk⁺, R.M. Rudenko^{*}, V.A. Makara^{*}, R.V. Petrunya^{*}, V.O. Juhimchuk[‡], V.V. Strelchuk[‡]

⁺ Institute of Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

^{*} Taras Shevchenko National University of Kyiv
(Faculty of Physics),
03187 Kiev, Ukraine

[‡] Laskaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

Abstract Influence of tin impurity on structure and optical properties of thin-film amorphous silicon has been investigated. It was determined that tin impurity accelerates process of crystallisation of amorphous silicon. Already immediately after film deposition on a substrate ($\sim 300^\circ\text{C}$) in the samples with tin there is a crystalline phase of silicon. High-vacuum annealing ($350\text{--}750^\circ\text{C}$) led to growth of a crystalline phase in the films with tin (nanocrystal size increase from ~ 3.0 to 4.5 nm). At the same time, in films without tin there was only increase of the local atomic order degree. The silicon film without tin remained amorphous at the whole interval the annealing temperatures.