

Исследование микрокристаллического кремния методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей

© М.Д. Шарков[¶], М.Е. Бойко, А.М. Бойко, А.В. Бобыль, С.Г. Конников

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

(Получена 29 декабря 2014 г. Принята к печати 19 января 2015 г.)

С помощью методики малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследован набор из двух типов образцов микрокристаллического кремния, произведенного для применения в панелях солнечных элементов. Показано, что в двух отдельных образцах, относящихся к разным типам, высоты зерен кремния составляют около 230 и 23 нм соответственно — вместо технологически запланированных 200 и 20 нм. Показано, что в образце, у которого в целях проведения исследований в просвечивающем режиме была сошлифована стеклянная подложка, сформирован поверхностный слой в виде локально упорядоченной матрицы из зерен аморфного кремния размером около 3 нм.

1. Введение

В производстве панелей солнечных элементов применяется особая, специально создаваемая кремниевая структура. Она представляет собой многослойную пленку, содержащую большое количество слоев различного назначения (от токоснимающих и покровных до собственно преобразующих солнечную энергию в электрическую для различных энергетических диапазонов падающего излучения, главным образом в оптической области). Эти слои представляют собой матрицу смектического типа [1], т. е. каждый из слоев состоит из зерен микро- или нанокристаллического кремния, вытянутых в направлении, перпендикулярном поверхности слоя, примерно на одинаковую длину. Электрофизические свойства солнечных элементов, основанных на данном материале, зависят от пространственных размеров кремниевых зерен и параметров доменной матрицы, а также от однородности слоев кремниевых зерен вдоль поверхности. На поверхности микрокристаллического кремния ($\mu\text{c-Si}$) присутствует ультрамелкозернистый порошок аморфного кремния ($a\text{-Si}$) [2], что также может влиять на электрические свойства солнечного элемента. Схематически фрагмент панели солнечного элемента в поперечном срезе показан на рис. 1.

Одной из основных задач солнечной энергетики является изучение связи между оптоэлектронными свойствами панелей солнечных элементов и пространственными характеристиками микро- и нанокристаллических зерен кремния в этих панелях. В рамках данной задачи требуется применение методик характеристики зерен и доменов в веществе, таких как, например, метод малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР).

Неразрушающий метод МУРР обычно используется для анализа частиц коллоидных размеров, чаще всего для поликристаллов, жидкостей, полимеров. Также метод МУРР применяется (в том числе авторами данной работы) при анализе неоднородностей в монокристаллах и при изучении дефектных и пористых кристаллов,

например доменов и флуктуаций плотности, а также подходит для изучения свойств зерен/доменов в мелкозернистых кристаллах. Поэтому применение данной методики актуально при решении вопросов, связанных со структурой микро- и нанокристаллического кремния (рабочего материала солнечных элементов).

Часто методику МУРР в режиме отражения при проведении измерений с использованием геометрии $\theta-2\theta$, а также 2θ -геометрии описывают термином „рентгеновская рефлектометрия“, однако также применяется название „МУРР в режиме отражения“. При регистрации сигнала МУРР двухкоординатным детектором в англоязычной литературе часто используется термин GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering). В экспериментах, описанных в данной статье, проводилось сканирование точечным детектором в геометрии $\theta-2\theta$ без картографирования. Поэтому здесь используется традиционное обозначение „МУРР в режиме отражения“.

В проведенном ранее исследовании [2] было показано, что зерна $a\text{-Si}$ в поверхностном слое $\mu\text{c-Si}$ образуют

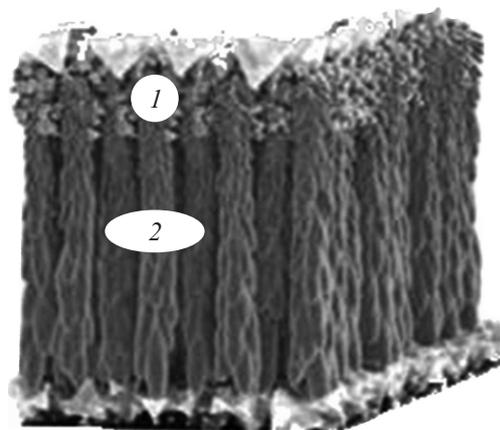


Рис. 1. Схематический вид панели солнечного элемента в поперечном разрезе: 1 — слой мелкодисперсного аморфного кремния, 2 — смектическая матрица зерен $\mu\text{c-Si}$.

[¶] E-mail: mischar@mail.ioffe.ru

нерегулярную сеть, а по внутренней структуре зерна Si аналогичны цепочкам из кластеров или отдельных атомов.

2. Эксперимент

Были получены и проанализированы данные МУРР от двух рядов образцов $\mu\text{c-Si}$, выращенных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург, РФ) для применения в солнечных батареях. Образцы были изъяты из различных участков панелей в процессе выращивания материала солнечных батарей. Предварительно были выбраны два основных типа панелей, технология производства которых была нацелена на получение слоев толщиной 200 и 20 нм; при этом каждый из двух рядов образцов соответствует одному из типов панелей. В качестве образцов для исследования были выбраны последовательно (из четырех углов и центральной части пластины панели) различные участки 15×15 мм солнечной панели общим размером 1200×1200 мм. Изъятие материала (фрагментов панелей солнечных элементов) для исследований проводилось в процессе производства панелей после формирования первого слоя $\mu\text{c-Si}$. При этом у образцов, исследованных методом МУРР в просвечивающем режиме, была частично сполірована стеклянная подложка, имевшая толщину 3 мм, для того чтобы уменьшить фоновый вклад в рассеяние аморфным материалом подложки.

В данной работе представлены результаты, полученные при исследовании методом МУРР двух серий образцов $\mu\text{c-Si}$, обозначаемых здесь и далее как А-200...Е-200 и А-20...Е-20 (числа в названиях образцов означают предполагаемую толщину слоя), и приведены кривые МУРР от одного образца $\mu\text{c-Si}$ из каждой серии: А-200 и В-20.

Как было упомянуто выше, при подготовке образцов к исследованиям в просвечивающем режиме необходимо было спилить стеклянную подложку с целью уменьшения ее толщины, так как основной вклад в рассеяние прошедшего пучка давала бы толстая стеклянная подложка, а не слой микрокристаллического кремния. Образец, изъятый из заготовки, предназначенной для 200-нанометровой панели, был подвергнут спиливанию подложки и получил наименование А-200-Р („Polished“, т.е. отполированный — подвергнутый спиливанию подложки).

Спиливание подложки у образца А-200-Р было проведено от толщины 3 мм до 0.1 мм без нарушения структуры слоев зерен $\mu\text{c-Si}$. В процессе подготовки образца А-200-Р (вблизи А-200) необходимо было удалить максимальное количество аморфного материала подложки, не разрушая самого слоя, а также не перегревая образца и не создавая микротрещины в подложке и слое. Для этого была предложена процедура спиливания подложки на клин, причем в пучок вводился наиболее утонченный угол клина.

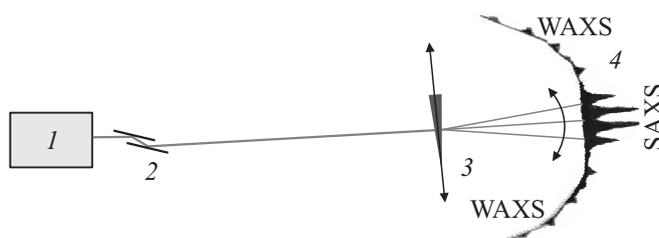


Рис. 2. Схема регистрации данных МУРР в просвечивающем режиме: 1 — источник рентгеновского излучения, 2 — кристалл-монокроматор, 3 — образец, 4 — положение детектора рентгеновского излучения при измерении МУРР (SAXS) и РД (WAXS).

При исследовании в просвечивающем режиме образцов, извлеченных из материала, предназначенного для 20-нанометровой панели, стачивание подложки не позволило выделить на кривой МУРР дифракционные максимумы.

Предварительно к образцам пористого кремния, извлеченным из материала для панелей солнечных элементов, была применена методика дифференциальной рентгеновской порометрии [2]. Анализ полученных данных показал, что в образцах пористого Si объем, не заполненный атомами Si, составляет долю около 5% [2]. Также образец А-200-Р был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты СЭМ показали, что зерна $\mu\text{c-Si}$ в образце А-200-Р обладают размерами около 200 нм по высоте.

Измерения данных МУРР проводились на установке МАРС-2 в ФТИ им. А.Ф. Иоффе и на установке ДРОН-8 в НПО „Буревестник“ (Санкт-Петербург, РФ). Схема эксперимента приведена на рис. 2 для просвечивающего режима измерений (режим отражения реализуется, если образец повернуть на 90° ; анализирующий пучок при этом касается, но не пересекает образца). Эксперименты осуществлялись в режиме отражения для всех образцов, а для образца А-200-Р — в обоих режимах (просвечивающем и отражения). Регистрация всех кривых МУРР проводилась с применением $\text{CuK}_{\alpha 1}$ рентгеновского излучения (длина волны 1.5405 \AA). Кривые МУРР, измеренные от образцов А-200 и В-20, показаны на рис. 3 и 4 соответственно.

Особенностью регистрации кривой МУРР в просвечивающем режиме от образца А-200-Р было то, что сканирование МУРР производилось „через нуль“: точечный детектор при вращении в экваториальной плоскости регистрировал рассеянное излучение от отрицательных значений угла 2θ до положительных. Поэтому на рис. 5, который отображает данные МУРР, полученные от образца А-200-Р в просвечивающем режиме, представлены две части кривой МУРР, отвечающие соответственно положительным и отрицательным значениям угла рассеяния. Для повышения точности регистрации обе ветки измеренной кривой МУРР, отвечающие положительным

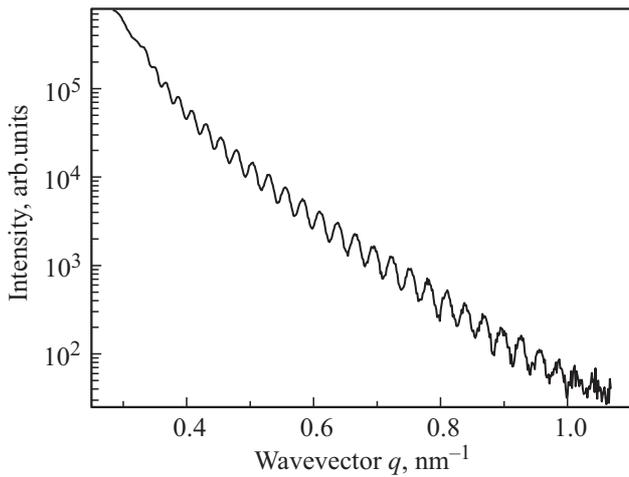


Рис. 3. Данные МУРР от образца А-200.

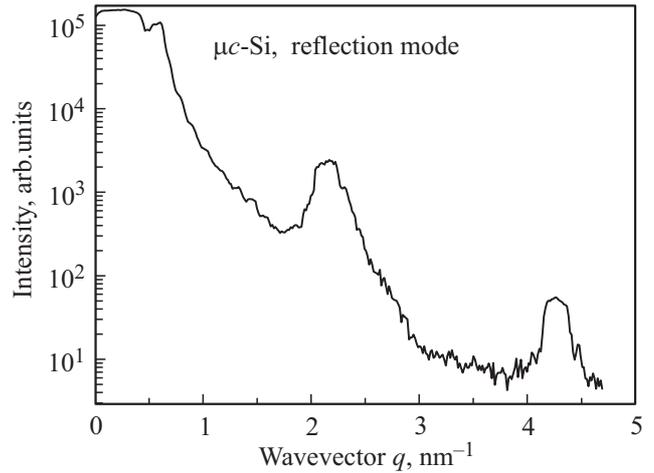


Рис. 6. Данные МУРР, полученные от образца А-200-Р в режиме отражения.

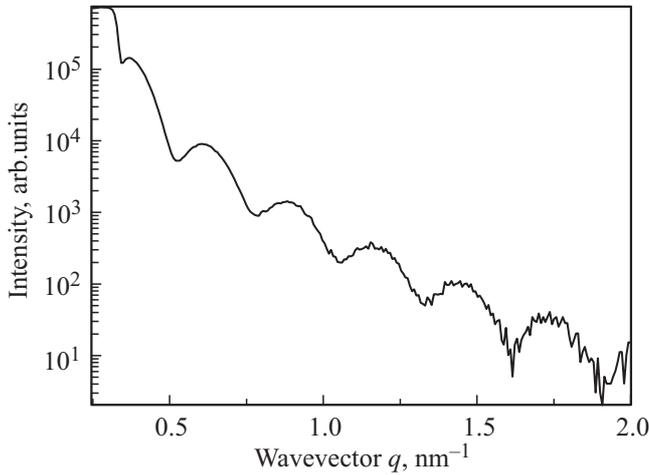


Рис. 4. Данные МУРР от образца В-20.

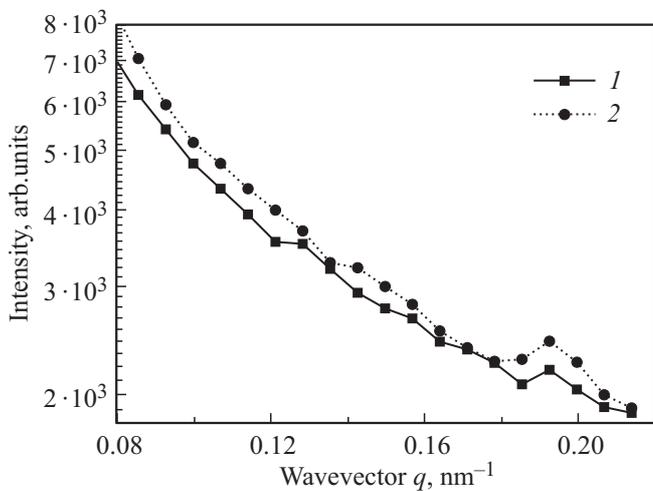


Рис. 5. Данные МУРР, полученные от образца А-200-Р в просвечивающем режиме. Линия 1 и линия 2 отвечают вращению образца в двух разных направлениях.

и отрицательным углом соответственно, наложены на ось модуля волнового вектора. Сплошная кривая на рис. 5 отвечает данным МУРР, собранным при вращении сканирующего детектора слева направо, а штриховая кривая была зарегистрирована при вращении детектора справа налево. На рис. 6 приведена кривая МУРР от образца А-200-Р, измеренная в режиме отражения. Все кривые МУРР, представленные на рис. 3–6, приводятся в зависимости от величины волнового вектора q , которая характеризует разность волновых векторов падающего и рассеянного рентгеновского фотона и составляет $4\pi/\lambda \cdot \sin \theta$. Результаты анализа данных МУРР, полученных от всего набора образцов, приведены в таблице.

3. Анализ данных и результаты

Данные МУРР, как было упомянуто выше, обычно содержат информацию о форме и размерах частиц (зерен, доменов) и пор внутри исследуемого образца. Кроме

Высоты зерен $\mu\text{-Si}$ в образцах, извлеченных из солнечных панелей

Обозначение образца	Ожидаемая высота зерен, нм	Высота зерен, полученная из данных МУРР, нм
A-20		24
B-20		23
C (center)-20	20	22
D-20		20
E-20		23
A-200		225
B-200		210
C (center)-200	200	240
D-200		205
E-200		210

того, если в образце присутствуют слои, сверхрешетки и(или) матрицы зерен, обладающие хотя бы локальным упорядочением, то все подобные особенности могут давать вклад в кривые МУРР в виде интенсивных пиков, расположенных вдоль угловой шкалы в соответствии с законом Брэгга-Вульфа. Следует также учитывать, что на виде кривых МУРР, зарегистрированных в режиме отражения, сказывается эффект полного внешнего отражения (ПВО), из-за которого основная масса рентгеновских лучей, падающих на образец под скользящими углами, отражается от его поверхности. Поэтому данные МУРР, полученные при углах отражения от поверхности, меньших, чем угол ПВО, не могут быть обработаны с помощью стандартных процедур [3], предполагающих обработку данных МУРР с помощью моделей Гинье и Порода и анализа брэгговских (интерференционных) пиков [4]. В силу этого обстоятельства кривые МУРР, приведенные на рис. 3 и 4, были проанализированы только посредством анализа интерференционных (брэгговских) пиков МУРР [5].

Кривая МУРР, полученная от образца А-200 и показанная на рис. 3, содержит более 20 размерных пиков МУРР, расположенных на почти одинаковых расстояниях друг от друга по шкале волновых векторов. Внешне кривая МУРР на рис. 3 выглядит как некая осциллирующая функция. Однако интенсивности максимумов данной кривой МУРР падают с ростом волнового вектора q быстрее степенной функции. Это обстоятельство (в совокупности с тем фактом, что положения рефлексов почти равноудалены друг от друга по шкале q) говорит о том, что на кривой МУРР наблюдаются именно интерференционные пики МУРР, а не характерные осцилляции МУРР в породовском диапазоне. Такая форма кривой МУРР говорит о том, что в образце (в пределах облучаемой области 0.1×1 мм) сформирован слой практически постоянной толщины. Рассматриваемый набор максимумов, скорее всего, отвечает одному конкретному значению межплоскостного расстояния сверхрешетки (либо толщины слоя). В данном случае оно оказалось равным 226 ± 3 нм, т. е. толщина слоев в образце может варьироваться в пределах менее 1.5% от своей величины. Другие МУРР-измерения, полученные от обсуждаемого здесь образца А-200, также привели к результатам, находящимся в приведенном диапазоне 226 ± 3 нм.

В таблице показано, что для других образцов $\mu\text{c-Si}$, производство которых было нацелено на высоту зерен 200 нм, наблюдаются значения высоты зерен от 205 до 240 нм (на различных участках заготовки для солнечной панели). Таким образом, в пределах отдельного образца-фрагмента заготовки для солнечной панели толщина слоя $\mu\text{c-Si}$ варьируется с разбросом порядка 1%. При этом в целом по заготовке отклонение высоты зерен от средней величины составляет порядка 10%. Следовательно, высота зерен (толщина слоя) меняется вдоль поверхности заготовки достаточно плавно.

В свою очередь кривая МУРР, зарегистрированная от образца В-20 и приведенная на рис. 4, тоже содержит набор размерных пиков МУРР, положения которых отличаются друг от друга на почти одинаковые значения. Величина, отвечающая межплоскостному расстоянию сверхрешетки либо толщине слоя, для этого набора рефлексов оказалась примерно равной 22.9 ± 0.1 нм. Схожие результаты были получены и при анализе других кривых МУРР от образца В-20. Количество наблюдаемых пиков здесь меньше, чем в случае образца А-200. Причиной этого является намного меньшая толщина слоя образца В-20, приводящая к намного большим величинам волнового вектора q для брэгговских пиков МУРР с тем же номером. В результате при схожих условиях измерений МУРР интенсивность сигнала от образца В-20, в котором слои примерно на порядок тоньше, падает до уровня, сравнимого с экспериментальным шумом, при намного меньшем номере размерного пика МУРР, чем в случае образца А-200.

В таблице показано, что для других образцов $\mu\text{c-Si}$, производство которых было нацелено на высоту зерен 20 нм, наблюдаются значения высоты зерен от 20 до 24 нм (в различных местах заготовки для солнечной панели). Величина разброса высоты зерен, полученная для образца В-20, с учетом общего набора данных серии А-20...Е-20 также свидетельствует о плавном характере изменения толщины слоя вдоль поверхности заготовки. Поскольку процедуры роста пленок были изначально ориентированы на получение толщин 200 и 20 нм, полученные результаты МУРР-исследований способствуют контролю технологического процесса производства пленки $\mu\text{c-Si}$.

Анализ кривой МУРР, полученной в просвечивающем режиме от образца А-200-Р со спиленной подложкой (рис. 5), привел к следующим результатам. На каждом из двух фрагментов кривой МУРР, отвечающих диапазонам углов рассеяния 2θ от 0 до 3° и от 0 до -3° соответственно (на шкале волновых векторов данные интервалы будут составлять от 0 примерно до $\pm 0.2 \text{ нм}^{-1}$), присутствует по два брэгговских пика МУРР в окрестностях значений 0.13 и 0.19 нм^{-1} . Скорее всего, эти пики соответствуют второму и третьему порядкам отражения для значения межплоскостного расстояния сверхрешетки (либо толщины слоя) около 98 нм. Эта величина может быть связана с расстояниями (диаметрами каналов-пор) между соседними зернами смектической матрицы или с толщиной зерен (в направлениях, параллельных поверхности образца). Брэгговские пики, отвечающие первому порядку отражения, на кривых МУРР, приведенных на рис. 5, не наблюдаются на фоне интенсивного пика прямого пучка.

Сравнение результатов МУРР с оценками размеров, полученных из упомянутых выше фотографий СЭМ и данных дифференциальной порометрии [6], говорит о том, что полученные значения расстояний отвечают (даже по порядку величины) именно толщинам зерен, а не диаметрам пор.

Ранее нами (см. работа [2]) была зарегистрирована кривая МУРР от образца А-200-Р в режиме отражения (рис. 6). Присутствующие на ней два брэгговских пика МУРР отвечают величине расстояния около 3 нм. Анализ кривой МУРР, показанной на рис. 6, в пороховской аппроксимационной модели дает величину показателя 4.0, характерную для плотной порошкообразной среды (закон Порода [3]).

Ситуация, когда на кривой МУРР наблюдаются 1–2 интенсивных брэгговских пика, обычно возникает при локально упорядоченном (так называемом жидкостном) распределении доменов/зерен в образце. Величина, которая при большом количестве пиков отвечала бы толщине слоя или (в зависимости от структуры образца) межплоскостному расстоянию сверхрешетки, в данном случае отвечает расстоянию между зернами, а при допущении, что зерна непосредственно примыкают друг к другу, — их размеру. По-видимому, основной вклад в кривую МУРР, приведенную на рис. 6, вносит сформировавшаяся на поверхности образца А-200-Р аморфная (локально упорядоченная) матрица из зерен кремния с характерным размером зерен около 3 нм [2]. Также следует отметить, что интенсивная гребенка брэгговских рефлексов, отвечающих толщине слоя $\mu\text{c-Si}$ около 200 нм, на рис. 6 не наблюдается. Отсюда по-прежнему следует, что вклад мелкодисперсного поверхностного слоя 3-нанометровых зерен в сигнал МУРР, показанный на рис. 6, является доминирующим.

На остальных кривых МУРР, показанных на рис. 3–5, брэгговские максимумы, отвечающие порошкообразному поверхностному слою, не видны из-за того, что у соответствующих образцов поверхностный мелкодисперсный слой оказался гораздо тоньше, чем у образца А-200-Р, и дифракционные эффекты от данного слоя сложнее выделить на фоне доминирующего вклада от слоя смектического кремния.

4. Заключение

С помощью методики МУРР были изучены образцы $\mu\text{c-Si}$ и определены размеры зерен внутри смектических матриц. Показано, что образец А-200 состоит из зерен, составляющих 226 ± 3 нм в длину, при нацеленности технологии производства пленки на длину зерен 200 нм. Показано, что образец В-20 состоит из зерен длиной 22.9 ± 0.1 нм при технологии производства пленки, рассчитанной на длину зерен 20 нм. Показано, что в образце А-200-Р расстояния между зернами внутри слоя составляют около 100 нм, а поверхность образца покрыта локально упорядоченной сетью зерен Si размером около 3 нм. Приведенные результаты исследования двух наборов образцов $\mu\text{c-Si}$ на основе методики МУРР показывают соответственно значения от 205 до 240 нм и от 20 до 23 нм для высот зерен, что говорит о неравномерности технических характеристик панелей солнечных элементов вдоль поверхности панели.

Список литературы

- [1] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости* (М., Физматлит, 2003) с. 240.
- [2] A.V. Bobyl, M.E. Boiko, A.M. Boiko, M.D. Sharkov, E.I. Terukov. *Abstracts of the Photovoltaic Technical Conference (PVTС) 2012* (Aix-en-Provence, France, 2012).
- [3] O. Glatter, O. Kratky (eds). *Small-Angle X-Ray Scattering* (London, Academic Press, 1982).
- [4] S.-H. Chen, B.L. Carvalho, X.-H. Guo, J. Chen, V. Leung, S.-L. Chang, P. Lo Nostro, J. Rouch, P. Tartaglia, X.-B. Wei. *RLE Progress Report*, **132**, 157 (1989).
- [5] М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, А.М. Бойко, С.И. Нестеров, С.Г. Конников. *ФТТ*, **55** (10), 2036 (2013).
- [6] Н.С. Савкина, В.В. Ратников, А.Ю. Рогачев, В.Б. Шуман, А.С. Трегубова, А.А. Волкова. *ФТП*, **36** (7), 812 (2002).

Редактор А.Н. Смирнов

Studying micro-crystal silicon by the technique of small-angle X-ray scattering

M.D. Sharkov, M.E. Boiko, A.M. Boiko, A.V. Bobyl, S.G. Konnikov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A number of samples of two types of silicon produced for usage in solar panels were analyzed via the technique of small-angle X-ray scattering. Two samples which had been expected to have grain heights of 200 and 20 nm, respectively, happened to have corresponding values of about 230 and 23 nm. A surface layer of silicon grains forming a locally ordered matrix was detected within the sample whose substrate was polished for the sake of transmission small-angle X-ray scattering measuring, the grain size having been defined about 3 nm.