

# Анализ рамановских спектров аморфно-нанокристаллических пленок кремния

© С.В. Гайслер, О.И. Семенова\*, Р.Г. Шарафутдинов\*\*, Б.А. Колесов\*\*\*

Новосибирский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

\* Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

\*\* Институт теплофизики Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

\*\*\* Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

E-mail: kolesov@che.nsk.su

(Поступила в Редакцию 30 октября 2003 г.)

Предлагается новый метод обработки рамановских спектров аморфно-нанокристаллических пленок кремния, являющихся основным компонентом в структуре солнечных элементов. Метод, основанный на известной теории сильной пространственной локализации (конфайнмента) фононов, дает возможность оценить доли аморфной и кристаллической фаз в пленке и распределение нанокристаллов по размерам.

Работа поддержана грантом INTAS (Ref. N 01-2257).

Интерес к фотоэлектрическим преобразователям солнечной энергии обусловлен экологическими соображениями и постоянным снижением затрат на их производство, что делает их самыми перспективными среди возобновляемых источников энергии. В последние годы усилия исследователей и разработчиков солнечных элементов все более концентрируются на развитии тонкопленочных кремниевых технологий. Наиболее перспективными считаются технологии осаждения слоев аморфного и микрокристаллического кремния на дешевых подложках (нержавеющая сталь, пластик, стекло) при низких температурах [1–3]. Пленки кремния, получаемые в этих условиях, обычно представляют собой смесь аморфного и микрокристаллического кремния. Причем кристаллическая фаза, как правило, представлена нанокристаллами размером 30–100 Å, отличающимися по физическим свойствам от объемных кристаллов. Характеристики тонкопленочных солнечных элементов в значительной мере определяются свойствами кремниевых слоев, поэтому контроль их физических характеристик и фазового состава является крайне важным. Рамановская спектроскопия является наиболее естественным и удобным методом для осуществления этой цели благодаря своей экспрессивности (для регистрации спектра Si-пленки требуется ~ 1 мин), высокому пространственному разрешению (1–2 μm), неразрушающему воздействию и отсутствию необходимости какой-либо предварительной подготовки образца. Спектр содержит всю информацию о фазовом составе образца, и проблема состоит в том, чтобы извлечь эту информацию как можно полнее.

Для описания фонованого спектра нанокристаллов обычно используется модель сильно пространственной локализации (конфайнмента), предложенная в [4] и [5]. Для сферических кристаллитов диаметра  $D$  и затуханием фонона по закону  $\exp(-\alpha r^2 D^2)$  форма линии

рассеяния определяется интервалом [5]

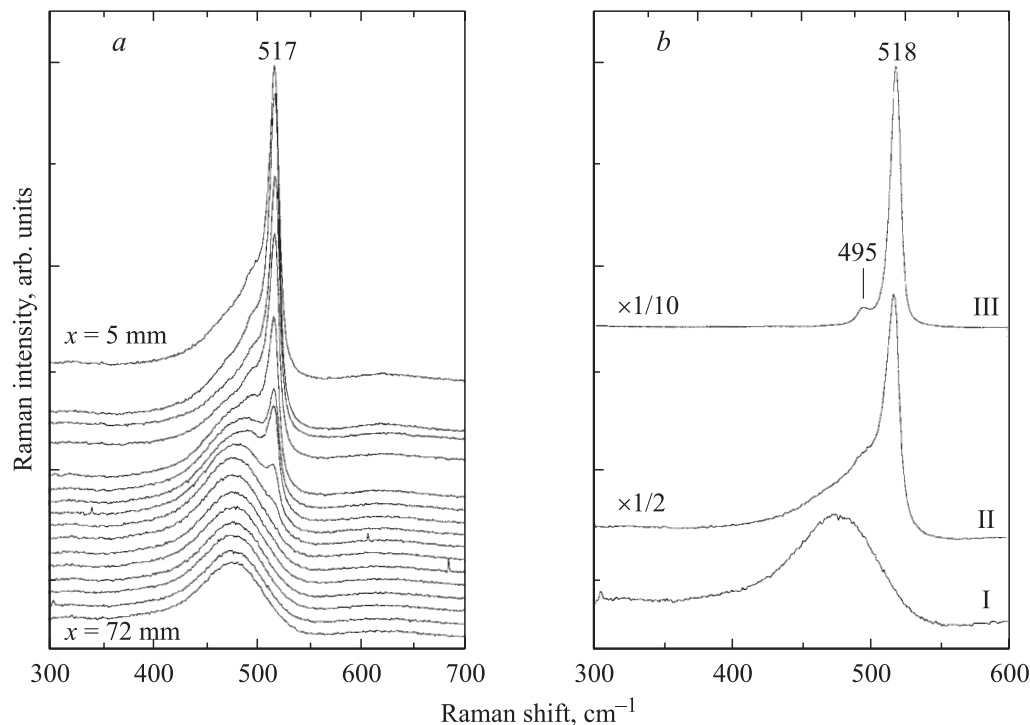
$$I(\omega) \propto \int \exp\left(-\frac{q^2 D^2}{4}\right) \frac{d\mathbf{q}}{[\omega(\mathbf{q}) - \omega]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (1)$$

где  $\Gamma_0$  — естественная ширина линии объемного кристалла, а  $\omega(\mathbf{q})$  — дисперсия фонона. Волновой вектор фонона выражается в единицах  $2\pi/a_0$ ,  $a_0$  — постоянная решетки кремния (0.543 nm).

В [6] это выражение использовалось для описания экспериментального рамановского спектра пленки в предположении наличия в ней кристаллитов одного размера и аморфной фазы. Авторы [7], рассматривая Раман-спектр пористого кремния, усложнили задачу, предположив наличие в нем гауссова распределения кристаллитов по размерам и введя в интеграл (1) соответствующий множитель.

В [8] использовалось отношение интенсивности рассеяния на частоте  $520 \text{ cm}^{-1}$  ( $I_c$ ) и  $480 \text{ cm}^{-1}$  ( $I_a$ ) в спектре пленки в качестве меры степени кристалличности образца. Параметр  $I_c/I_a$ , очень удобный с точки зрения получения, является по существу абстрактным, никак не связанным с реальной структурой пленки. По этой причине авторы [8] дополнительно определяли содержание кристаллической фазы разложением спектра на четыре компонента, две из которых соответствовали аморфной фазе, а третья и четвертая — кристаллитам с размерами 35 и 200 Å.

В настоящей работе поставлена несколько иная цель. Нам казалось важным, имея различные рамановские спектры пленок аморфно-нанокристаллического кремния, не задавать заранее какое-либо распределение наночастиц по размерам для описания спектра, а оценить это распределение из самого спектра, с тем чтобы как можно полнее извлекать информацию, заложенную в спектре, и иметь возможность корректировать технологические условия нанесения пленок.



**Рис. 1.** *a* — рамановские спектры, полученные в различных точках одной кремниевой пленки в зависимости от расстояния от ее края; *b* — характерные спектры пленок. Идентичность спектра II уменьшена в 2 раза ( $\times 1/2$ ), III — в 10 раз ( $\times 1/10$ ).

## 1. Экспериментальная часть

Исследуемые пленки аморфно-нанокристаллического кремния были синтезированы методом газо-струйного электрон-лучевого плазмохимического газофазного осаждения (gas-jet electron-beam plasma enhanced chemical vapor deposition — GJEB PE CVD) [9]. Толщина пленок измерялась по спектрам отражения в ближней ИК области (800–2000 nm, спектрофотометр UV-3101PC, Shimadzu) и изменялась в пределах 300–600 nm.

Спектры КР регистрировались на спектрометре Triplemate, SPEX, снабженном многоканальным CCD-детектором LN-1340PB, Princeton Instruments, охлаждаемым жидким азотом. Спектры возбуждались линией 488 nm аргонового лазера мощностью не более 5 mW на поверхности образца. Длина волны возбуждения выбиралась с тем, чтобы уменьшить глубину проникновения света и предотвратить регистрацию спектра подложки, а небольшая мощность — для избежания кристаллизации образца под действием света. Образец помещался в фокальной плоскости объектива микроскопа, в котором объектив LD-EPIPLAN, 40/0.60 Pol., Zeiss с рабочим расстоянием 2 mm и апертурой 0.6 служил для фокусировки лазерного пучка и сбора рассеянного излучения. Диаметр пятна лазерного света на поверхности образца 2  $\mu\text{m}$ . Геометрия рассеяния 180°. Спектры пленок регистрировались с разрешением 5  $\text{cm}^{-1}$ .

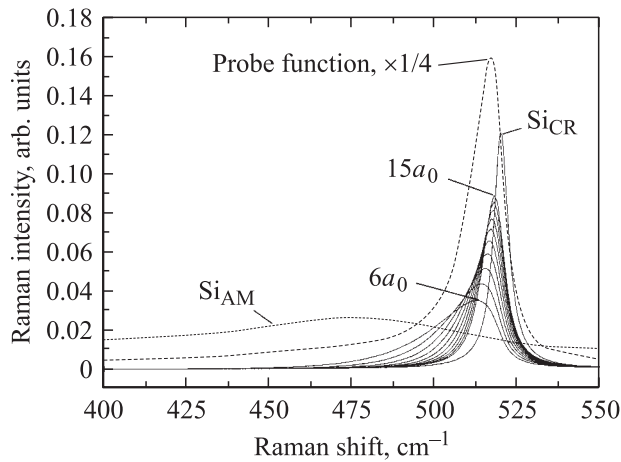
## 2. Результаты

На рис. 1, *a* приведены рамановские спектры пленки в зависимости от параметра  $x$  — расстояния в mm от края пленки, обращенной к соплу источника газового потока, а на рис. 1, *b* — отобранные типичные спектры пленок, два из которых (I и II) те же, что изображены на рис. 1, *a*, третий (III) — спектр пленки, полученной при других технологических параметрах.

Можно видеть, что рамановский спектр представляет собой только аморфное состояние с широкой полосой с максимумом при  $\sim 475 \text{ cm}^{-1}$  (1, *b*, I), либо аморфно-нанокристаллическое (1, *b*, II), либо преимущественно нанокристаллическое (1, *b*, III). Положение максимума полосы рассеяния наночастиц варьируется от 514 до 518  $\text{cm}^{-1}$ , т.е. всегда меньше частоты фонона в объемном кристалле (520  $\text{cm}^{-1}$ ). Необходимо отметить наличие особенности при 495  $\text{cm}^{-1}$ , проявляющейся на спектрах II и III (рис. 1, *b*), происхождение которой предстоит выяснить.

## 3. Анализ рамановских спектров

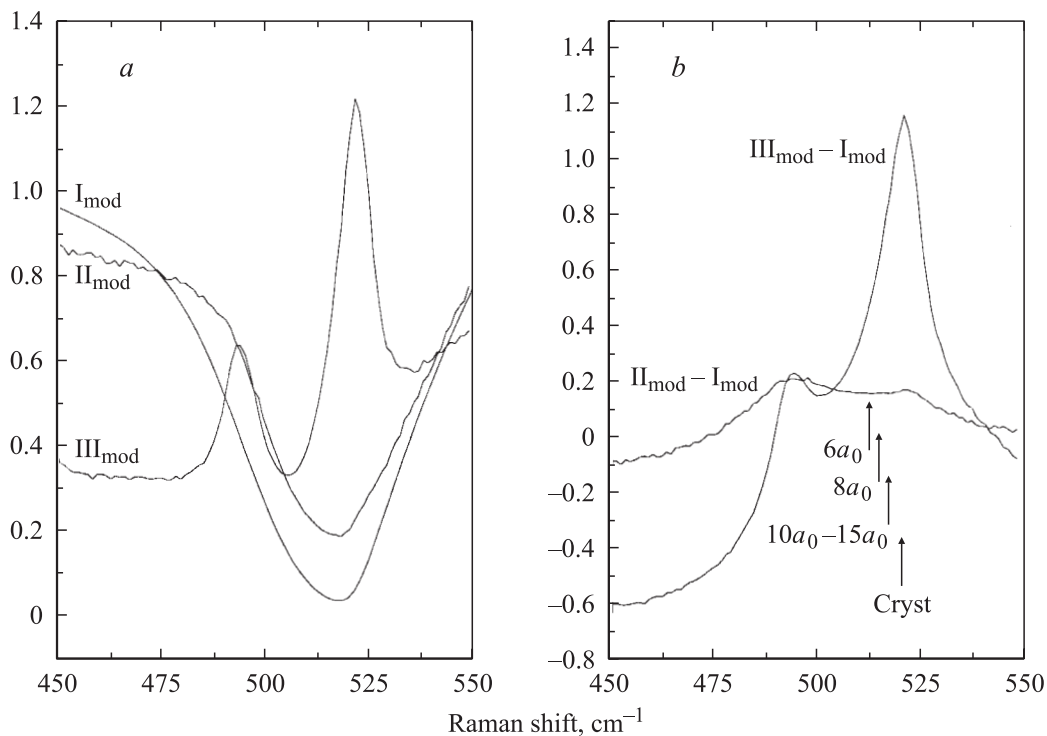
Для оценки структуры пленки, т.е. степени ее кристалличности и распределения нанокристаллов по размерам, введем „пробную функцию“. Для этого рассчитаем из (1) контуры линий для нанокристаллов диаметром  $6a_0$  (3.3 nm),  $7a_0$  и т.д. до  $15a_0$  и придадим каждой из них одинаковую интегральную интенсивность,



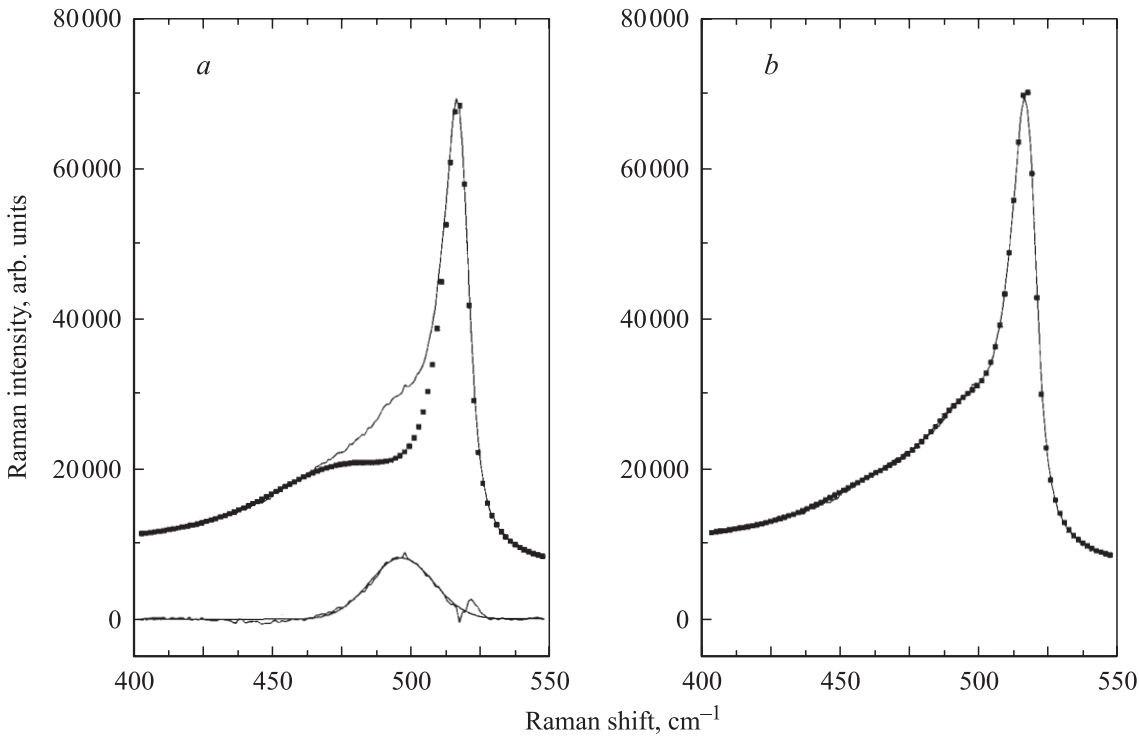
**Рис. 2.** Сплошные кривые — расчетные контуры рассеяния на частицах различного диаметра и спектр аморфной фазы. Все спектры нормированы к единичной интегральной интенсивности. Штриховая линия — „пробная функция“ (см. текст). Интенсивность „пробной“ функции уменьшена в 4 раза ( $\times 1/4$ ).

равную 1. Нижний предел соответствует частице диаметром  $\sim 3$  nm, а верхний  $\sim 8$  nm. Отнесение частиц с размером менее 3 nm к кристаллическим образованиям является спорным, а для нанокристаллов с диаметром более  $15a_0$  расчетные контуры по частоте в максимуме и полуширине близки между собой и к спектру объемного кристалла и могут быть заменены последним. Спектр кристаллического кремния, полученный при тех же

условиях, что и остальных образцов, имеет лоренцов контур с частотой в максимуме при  $520 \text{ cm}^{-1}$  и полушириной  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Расчетные контуры изображены на рис. 2. На этом же рисунке представлена полоса, соответствующая аморфной фазе и также с единичной интегральной интенсивностью, причем в качестве последней взят не расчетный гауссов или лоренцов контур, а огибающая экспериментального спектра чистой аморфной фазы (нижний спектр на рис. 1, *a*), с тем чтобы учесть присутствующее в спектре рассеяние на акустических фононах и рассеяние второго порядка на комбинационных тонах. Основанием для равнозначного нормирования как аморфной составляющей, так и нанокристаллической служит то обстоятельство, что интегральные интенсивности (сечения рассеяния) обеих компонент близки между собой,  $I_c/I_a = 0.95$  по данным [6]. (Интегральная интенсивность линии рассеяния кристалла тем не менее примерно в 7 раз выше, чем аморфной фазы, но это связано с различием не в сечении рассеяния, а в коэффициенте поглощения и соответственно глубине проникновения возбуждающего света в образец). Сложив все контуры, мы получим пробную функцию (рис. 2). Теперь степень участия каждой составляющей в экспериментальном спектре можно оценить с помощью процедуры „приведения“, т. е. деления (математического) экспериментального спектра на любую функцию. Рис. 3, *a* представляет приведение показанных на рис. 1, *b* типичных спектров I, II и III. Каждый из них дает представление о распределении фаз и частиц по размерам, но поскольку все они содержат большую долю аморфной фазы (а спектр I — 100%),



**Рис. 3.** *a* — приведение характерных спектров, показанных на рис. 1, *b* — разность приведенных спектров (см. текст).



**Рис. 4.** *a* — сравнение восстановленного спектра с экспериментальным без учета рассеяния в точке *L* (вверху) и разность между экспериментальным и расчетным спектрами (внизу). *b* — то же с добавлением рассеяния в точке *L*. Сплошная кривая — эксперимент, точки — расчет.

можно сделать их еще нагляднее, вычтя из приведенных спектров II и III спектр I. Результат показан на рис. 3, *b*. Наибольший интерес представляет приведение спектра II, поскольку спектры такого типа часто встречаются в исследуемых пленках и они наиболее сложны для анализа. Из кривых распределения на рис. 3, *a* и *b* можно видеть, что доля аморфной фазы в образце, представленном спектром II, составляет  $\sim 90\%$ . Распределение наночастиц по размеру является практически равномерным с очень слабым уменьшением доли больших частиц и кристалла. Исходя из этого, можно попытаться восстановить экспериментальный спектр, составляя его из соответствующих долей „одночастичных“ функций и аморфной фазы (рис. 2). Сумма спектров, составленная из девяти долей аморфной фазы, по одной доли частиц размером  $7a_0$ ,  $8a_0$ , ...  $14a_0$ ,  $1/2$  доли частиц  $15a_0$  и  $1/4$  доли кристаллической фазы (т.е. всех наночастиц размером более 8 nm), представлена на рис. 4, *a*. Из рисунка видно, что восстановленный спектр согласуется с экспериментальным в области рассеяния аморфной фазы и нанокристаллов и не согласуется в промежуточной области при  $490\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ . Использование контуров рассеяния на частицах диаметром  $6a_0$  и менее, имеющих протяженное и интенсивное низкочастотное крыло, приводит к сильному несоответствию рассчитанного спектра с экспериментальным в области  $400\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ . Разность двух спектров (рис. 4, *a*, внизу) имеет вид полосы гауссовой формы с частотой в максимуме при  $496\text{ cm}^{-1}$  и полушириной  $23\text{ cm}^{-1}$ . Аналогичная особенность, но

уже в виде хорошо разрешенной спектральной полосы, проявляется в образце с большим ( $\sim 60\%$ ) содержанием нанокристаллической фазы (спектр III на рис. 1, *b*). Хорошо известно, что в центре зоны Бриллюэна кремния возможно одно трижды вырожденное колебание  $F_{2g}$ , включающее оба поперечных и продольный оптические фононы. При смещении вдоль дисперсионной кривой к одной из симметричных точек это колебание расщепляется на TO и LO моды, которые в точке *L* имеют значения  $493$  и  $\sim 400\text{ cm}^{-1}$  соответственно [10]. Таким образом, частота поперечного фонона TO(*L*) практически совпадает с положением наблюдаемой в спектрах пленок особенности ( $495\text{ cm}^{-1}$  для линии в спектре III на рис. 1, *b*). Рассеяние первого порядка в критических точках на границе зоны Бриллюэна запрещено, однако в нанокристаллах из-за уменьшения корреляционной длины фонона правила отбора по волновому вектору нарушаются и такое рассеяние становится возможным. Этот же эффект ответствен за регистрацию в нанокристаллах смещенных по частоте локализованных фононов, принадлежащих центру зоны. Плотность фононных состояний и частоты колебаний в критических точках в кремнии неоднократно исследовались и теоретически, и экспериментально (см., например, [11]).

На рис. 4, *b* представлен экспериментальный и восстановленный спектры с учетом рассеяния в точке *L*. В этом случае совпадение обоих спектров вполне удовлетворительно.

Таким образом, рамановские спектры содержат полную информацию о фазовом составе и структуре аморфно-кристаллических пленок, которая может быть извлечена с помощью обработки спектральных данных.

Авторы выражают глубокую признательность В.А. Гайслеру (ИФП СО РАН) за полезные обсуждения и сделанные замечания к работе.

## Список литературы

- [1] K.R. Catchpole, M.J. McCann, K.J. Weber, A.W. Blakers. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **68**, 2, 173 (2001).
- [2] Yoshihiro Hamakawa. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **74**, 1, 13 (2002).
- [3] R.B. Bergmann, J.H. Werner. *Thin Solid Films* **403–404**, 162 (2002).
- [4] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* **39**, 5, 625 (1981).
- [5] L.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.* **58**, 10, 739 (1986).
- [6] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **39**, 8, 1348 (1997).
- [7] Md.N. Islam, K. Satyendra. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 6, 715 (2001).
- [8] T. Kamei, P. Stradins, A. Matsuda. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 12, 1707 (1999).
- [9] R. Sharafutdinov, S. Khmel, O. Semenova, S. Svitashева, R. Bilyalov, J. Poortmans. *Proc. of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. New Orleans, USA (2002)*. P. 1178.
- [10] M. Balkanski, M. Nusimovici. *Phys. Stat. Solid.* **5**, 635 (1964).
- [11] М. Кардона. В кн.: *Рассеяние света в твердых телах / Под ред. М. Кардоны и Г. Гюнтеродта. Мир, М. (1984)*. В. 2. 328 с.