

Исследование образования и модификации нанокристаллических включений кремния в пленках $a\text{-Si:H}$ методом просвечивающей электронной микроскопии

© В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, А.З. Казак-Казакевич, А.П. Сазанов, И.Н. Трапезникова*[¶], Е.И. Теруков*

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 20 июня 2003 г. Принята к печати 30 июня 2003 г.)

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследовано образование и модификация включений нанокристаллической фазы ($nc\text{-Si}$) в тонких пленках $a\text{-Si:H}$, полученных тремя способами: плазмохимическим осаждением $a\text{-Si:H}$, циклическим плазмохимическим осаждением с промежуточным отжигом слоев толщиной 10–20 нм в водородной плазме и плазмохимическим осаждением $a\text{-Si:H}$ с отжигом пленок толщиной 40 нм в водородной плазме. Показано, что размеры нанокристаллитов в пленках, полученных циклическим осаждением с промежуточным отжигом в водородной плазме, после термообработки при 750°C в течение 30 мин не превышают толщины слоя, осажденного за цикл, в то время как в однородных пленках после термообработки в тех же условиях размеры кристаллитов достигают 1 мкм и более. Предложены модели, объясняющие наблюдаемые эффекты, которые подтверждаются результатами расчетов диффузионных профилей водорода в пленке $a\text{-Si:H}$ после ее отжига в водородной плазме и термообработки в вакууме.

1. Введение

Пленки аморфного гидрогенизированного кремния ($a\text{-Si:H}$), содержащие включения нанокристаллической фазы ($nc\text{-Si}$), в последнее время привлекают пристальное внимание исследователей [1–6]. Это связано с тем, что пленки $a\text{-Si:H}(nc\text{-Si})$ обладают большей фоточувствительностью и стабильностью по сравнению с однородными гидрогенизированными пленками [1–4]. Предполагается, что нанокристаллические включения частично снимают механические напряжения в аморфной матрице, тем самым создают возможность формирования менее напряженной сетки с меньшей концентрацией слабых связей, которая менее подвержена деградации. Большой интерес к пленкам, содержащим нанокристаллические включения, обусловлен также возможностью создания на их основе эффективных излучателей в видимой области спектра [5–6]. Однако механизмы влияния размеров и объемной доли нанокристаллических включений на стабильность и фотоэлектрические свойства, а также люминесценцию пленок до сих пор остаются не ясными. На сегодняшний день процессы зарождения и роста нанокристаллитов в аморфных пленках $a\text{-Si:H}$ плохо изучены, что не позволяет управлять размером и объемной долей нанокристаллических включений и таким образом оптимизировать структуру и свойства пленок $a\text{-Si:H}(nc\text{-Si})$ для различных применений. Это связано с тем, что теоретическая разработка проблемы формирования нанокристаллитов в аморфной матрице находится в зачаточном состоянии [7,8], а технология получения нанокристаллического кремния опирается на экспериментальные результаты, зависящие от используемого оборудования.

В [4,9] нами было продемонстрировано успешное применение циклического метода получения пленок $a\text{-Si:H}(nc\text{-Si})$, обладающих повышенной фоточувствительностью и стабильностью. Метод представляет собой периодическое чередование циклов осаждения тонких слоев $a\text{-Si:H}$ и их отжига в водородной плазме. Структурные исследования таких пленок методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что они обладают четко выраженной слоистой структурой, шаг которой соответствует толщине слоя, осаждаемого за один цикл (темные области на микрофотографии сечения пленки, рис. 1). Светлые полосы соответствуют областям $a\text{-Si:H}$, которые возникают в процессе отжига

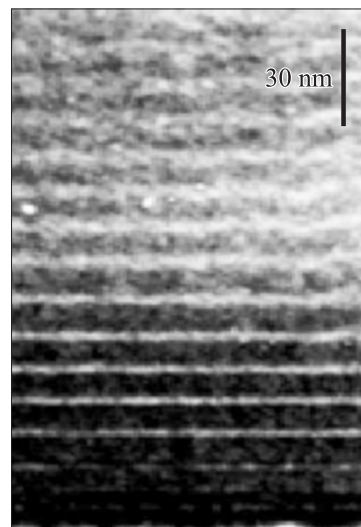


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ сечения пленки $a\text{-Si:H}$, полученной методом циклического осаждения.

[¶] E-mail: trapez@mail.ioffe.ru

в водородной плазме, и характеризуются более высокой концентрацией водорода. Эти области также содержат кристаллические включения кремния со средним размером 4.5 нм и объемной долей менее 1% [9]. На основании анализа экспериментальных данных была предложена модель, согласно которой в течение одного цикла за время отжига в водородной плазме водород диффундирует на глубину, меньшую, чем толщина слоя, осаждаемого за предыдущий цикл. Чередование процессов осаждения и отжига приводит к неравномерному распределению водорода и, следовательно, к изменению ширины запрещенной зоны (E_g) по толщине пленки. Поэтому пленки $a\text{-Si:H}$ обладают варизонной структурой с чередованием слоев, обогащенных водородом с большей E_g , и слоев, обедненных водородом с меньшей шириной запрещенной зоны.

В данной работе методом ПЭМ проводились исследования образования включений $nc\text{-Si}$ в пленках $a\text{-Si:H}$, полученных плазмохимическим осаждением, циклическим осаждением с промежуточным отжигом слоев толщиной 10–25 нм и отжигом пленок толщиной 40 нм в водородной плазме, а также модификации структуры пленок в результате последующей термической обработки.

2. Получение образцов и методы исследования

Циклическое нанесение пленок $a\text{-Si:H}$ на NaCl-подложки, закрепленные на вращающемся барабане-подложкодержателе, осуществлялось методом плазмохимического осаждения (ПХО) в диодной ВЧ системе (13.56 МГц) при температуре подложек 250°C, мощности ВЧ разряда 40 Вт, скорости вращения барабана-подложкодержателя 4 об/мин и давлении газовой смеси (80%Ar + 20%SiH₄) — 25 Па. Обоснование выбора использованного режима осаждения и особенности получения пленок $a\text{-Si:H}$ на вакуумной установке „Конт“ приведены в [10,11]. Отжиг слоев в водородсодержащей плазме проходил при той же температуре (250°C), мощности ВЧ разряда 150 Вт и давлении газовой смеси (80%Ar + 20%H₂) — 25 Па.

Исследования проводились на разных пленках, полученных в трех режимах:

1) пленки, полученные в непрерывном режиме ПХО в течение 6 мин толщиной примерно 40 нм (без отжига слоев в водородсодержащей плазме);

2) слоистые пленки, полученные методом циклического осаждения (ПХО каждого из трех слоев толщиной 12 нм–2 мин, отжиг каждого слоя в водородсодержащей плазме — 3 мин) [2];

3) пленки толщиной 40 нм, осажденные в непрерывном режиме ПХО в течение 6 минут и отожженные в водородной плазме в течение 12 мин.

Исследование структуры пленок кремния производилось методом просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции на электронном микроскопе

ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Пленки осаждались на монокристаллический NaCl, затем переносились на медную сеточку в дистиллированной воде. Пленки $a\text{-Si:H}(nc\text{-Si})$ на сетках отжигались в вакууме при температурах 450 и 750°C в течение 30 мин.

3. Результаты исследований и обсуждение

Результаты структурных исследований пленок кремния непосредственно после осаждения в режимах 1–3 сводятся к следующему. Пленки, полученные в режиме 1, были однофазными и аморфными (рис. 2, а).

Слоистые пленки (режим 2) содержали малую объемную долю (менее 1%) нанокристаллических включений размером 10 нм (рис. 2, b). Пленки, полученные в режиме 3, содержали $nc\text{-Si}$ с размером кристаллитов 4–5 нм, объемная доля которых составляла несколько процентов (рис. 2, c). Для всех пленок электронные дифрактограммы были одного вида (рис. 2, d), что свидетельствует о преобладающей доле аморфной фазы в пленках и малых (не более 10 нм) размерах кристаллитов.

Для подтверждения предложенной модели неравномерного распределения водорода по толщине слоистой пленки (режим 2) был произведен теоретический расчет концентрационного профиля водорода в пленках $a\text{-Si:H}$ после их отжига в водородной плазме в условиях циклического нанесения (250°C в течение 30 с). При расчете диффузии водорода использовались экспериментальные данные о коэффициенте диффузии из плазмы и твердого источника, полученные в [12,13]. Из расчетного профиля распределения (рис. 3) видно, что за время

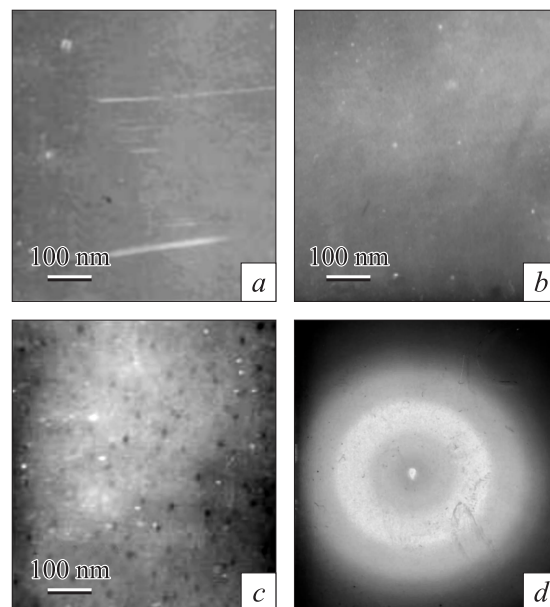


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ для пленок $a\text{-Si:H}$, полученных в режимах 1 (а), 2 (b) и 3 (c), также и электронная дифрактограмма для этих пленок (d).

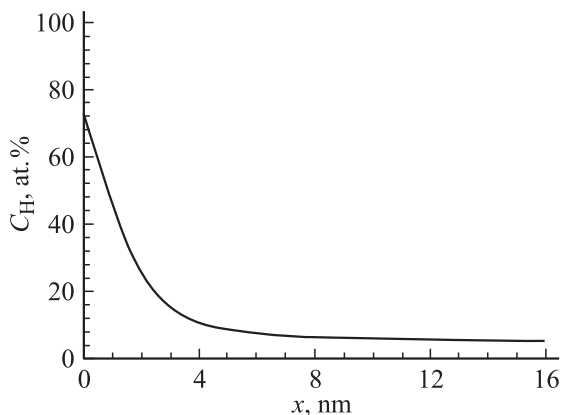


Рис. 3. Профиль распределения концентрации водорода в пленке $a\text{-Si:H}$ от поверхности после ее отжига в водородной плазме: $E_d = 0.5$ эВ, $D_0 = 4 \cdot 10^{-11}$ cm^2s^{-1} , $t = 30$ с, $T = 250^\circ\text{C}$.

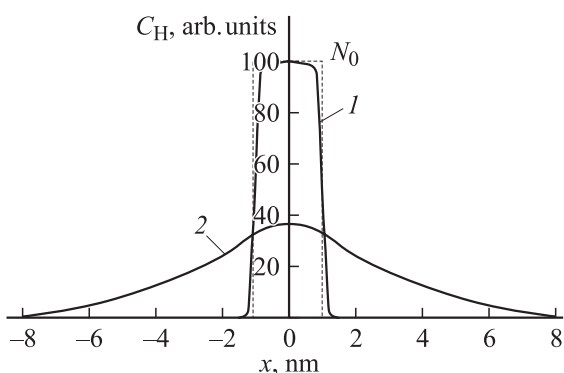


Рис. 4. Профиль перераспределения концентрации водорода, находящегося в сильных связях с кремнием, после отжига в условиях осаждения (1) и после термообработки (2) при 450°C в течение часа ($E_d = 1.9$ эВ, $D_0 = 10^{-4}$ cm^2s^{-1}).

отжига в плазме водород успевает продиффундировать на толщину порядка 3 нм, что много меньше толщины слоя, осаждаемого за цикл.

Для оценки изменения распределения водорода по толщине пленки в процессе роста пленки и после термообработки в вакууме был проведен расчет диффузии водорода из конечного твердого источника без учета эффузии. На рис. 4 представлены расчетные профили распределения водорода до отжига и после термообработки в вакууме в течение 5 ч при 250°C и в течение 1 ч при 450°C . Результаты расчета показали, что после отжига в течение 5 ч при 250°C (т.е. в условиях осаждения) начальное распределение водорода практически полностью сохраняется. После отжига в течение 1 ч при 450°C происходит частичное размытие концентрации водорода, однако неоднородность распределения водорода, находящегося в сильной связи с кремнием, по толщине пленки $a\text{-Si:H}$, по-прежнему сохраняется. Можно предположить, что при отжиге в вакууме образование и рост нанокристаллитов в однородной пленке $a\text{-Si:H}$ происходит более эффективно, в то время как

в слоистых пленках рост нанокристаллов сдерживается интерфейсами с повышенным содержанием водорода между слоями.

Такой подход нашел экспериментальное подтверждение. После отжига при 450°C в пленках 1 образуются нанокристаллиты с размером 10–20 нм, занимающие объем в несколько процентов (рис. 5, а); в пленках 2 (рис. 5, б) увеличивается как количество кристаллитов (до 10% объема), так и их размер (до 10–15 нм); в пленках 3 (рис. 5, в) также наблюдается увеличение размера $nc\text{-Si}$ до 10–15 нм.

Дальнейшее увеличение температуры термообработки в вакууме показало, что после термообработки в

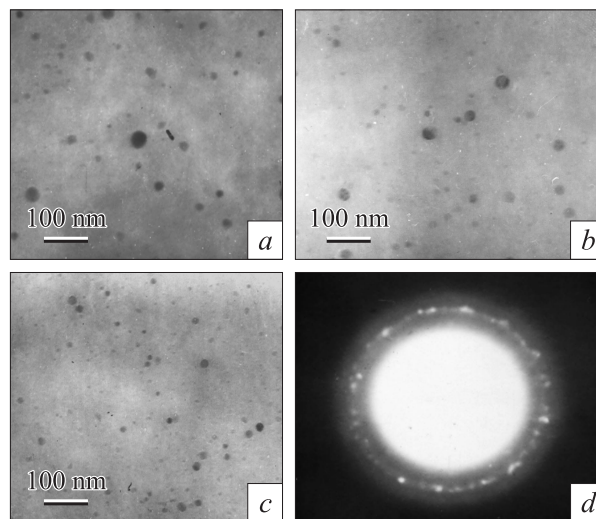


Рис. 5. Микрофотографии ПЭМ для пленок $a\text{-Si:H}$, полученных в режимах 1 (а), 2 (б), 3 (в), после их термообработки при 450°C в вакууме и электронная дифрактограмма для этих же пленок (д).

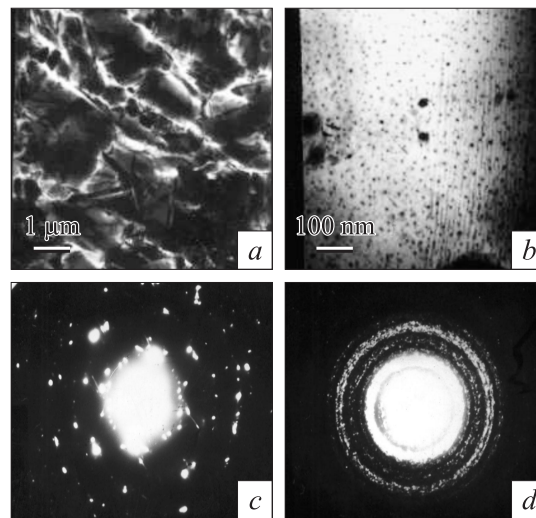


Рис. 6. Микрофотографии ПЭМ для пленок $a\text{-Si:H}$, полученных в режимах 1 (а) и 2 (б), после их термообработки в вакууме при 750°C и электронные дифрактограммы для этих же пленок (с, д).

вакууме при 750°C пленки кремния, полученные в режимах 1 и 2, характеризуются совершенно различной структурой (рис. 6). Пленка, полученная в результате непрерывного плазмохимического осаждения, имеет поликристаллическую структуру и состоит из достаточного количества крупных (1 мкм и более) кристаллитов (рис. 6, а). Из анализа электронных дифрактограмм следует, что в поликристаллических пленках кремния преобладают кристаллиты с ориентацией [111] по нормали к поверхности. В то же время пленка, полученная с применением промежуточного отжига в водородной плазме, содержит кристаллиты, типичные размеры которых составляют 10–15 нм (рис. 6, б). Доля кристаллической фазы после термообработки при 750°C и в том и в другом случае достигает практически 100%.

Таким образом, в слоистых пленках после их термообработки в вакууме при 750°C средний размер кристаллитов не превышает толщину слоя, осаждаемого за цикл. Это создает принципиально новые возможности управления размером и долей нанокристаллических включений кремния, которая может быть использована для создания люминесцентных пленок.

4. Заключение

1. Отжиг в водородной плазме инициирует появление нанокристаллических включений в пленках $a\text{-Si:H}$, размер и плотность которых зависит от условий формирования пленок. Циклическое осаждение пленок приводит к неравномерному распределению водорода по толщине пленки и создает более благоприятные условия для роста нанокристаллитов.

2. Расчет диффузии водорода в пленках $a\text{-Si:H}$ показал, что после термообработки при температуре 450°C в вакууме происходит только частичное размытие слоистой структуры в пленках $a\text{-Si:H}$, однако неоднородность распределения водорода в них сохраняется. Рост кристаллитов в слоистых пленках после их термообработки в вакууме при 750°C ограничен интерфейсами с повышенным содержанием водорода и их средний размер не превышает толщину слоев, осаждаемых за цикл.

3. Показано, что после отжига однородных пленок $a\text{-Si:H}$ при 750°C в течение 30 мин наблюдается интенсивная кристаллизация кремния, в результате которой формируется поликристаллическая структура с размерами кристаллитов, превышающими один микрометр. Отжиг в тех же условиях пленок $a\text{-Si:H}$ со слоистой структурой приводит к возрастанию объемной доли нанокристаллической фазы практически до 100% при незначительном увеличении размеров кристаллитов (до 10–15 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке в форме гранта Министерства образования России по фундаментальным исследованиям в области технических наук T02-02.2-1424.

Список литературы

- [1] C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, R. Meaudre, M. Meaudre. *J. Non-Cryst. Sol.*, **227–230**, 96 (1998).
- [2] В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, О.И. Коньков, М.М. Казанин, К.В. Коугия, А.П. Сазанов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков. *ФТП*, **34**, 495 (2000).
- [3] И.А. Курова, Н.А. Ормонт, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских. *ФТП*, **35**, 367 (2001).
- [4] В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, В.Н. Неведомский, А.П. Сазанов, А.А. Ситникова, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков. *ФТП*, **36**, 238 (2002).
- [5] X.-N. Liu, S. Njng, L.-C. Wang, G.-X. Chen, X.-M. Bao. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6193 (1995).
- [6] T. Toyama, Y. Kotani, A. Shimode, H. Okamoto. *Mater. Res. Soc. Proc.*, **557**, 469 (1999).
- [7] T. Itoh, K. Yamamoto, K. Ushikoshi, S. Nonomura, S. Nitta. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 201 (2000).
- [8] Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu. *J. Appl. Phys.*, **75**, 797 (1994).
- [9] V.P. Afanasjev, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, A.P. Sazanov, E.I. Terukov. *J. Non-Cryst. Sol.*, **299–302**, 1070 (2002).
- [10] В.П. Афанасьев, А.А. Лянгузов, А.П. Сазанов. *Петербургский журн. электрон.*, № 2, 7 (1995).
- [11] В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, А.П. Сазанов, Я.В. Сонг, Ю.М. Таиров. *Матер. электрон. техн.*, № 4, 29 (1999).
- [12] P.V. Santos, W.B. Jackson. *Phys. Rev. B*, **46**, 4595 (1992).
- [13] W.B. Jackson, C.C. Tsai. *Phys. Rev. B*, **45**, 6564 (1992).

Редактор Л.В. Беляков

A study occurrence and modification of Si nanocrystalline inclusions in $a\text{-Si:H}$ films

V.P. Afanasiev, A.S. Gudovskikh,
A.Z. Kazak-Kazakevich, A.P. Sazanov,
I.N. Trapeznikova*, E.I. Terukov*

St. Petersburg State Electrotechnical University,
197376 St. Petersburg, Russia
*Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The creation and modification of nanocrystalline phase Si inclusions ($nc\text{-Si}$) in thin $a\text{-Si:H}$ films were studied by TEM-transmission electron microscopy. The films were obtained by three methods: plasmochemical deposition, cyclic plasmochemical deposition with intermediate plasma annealing of 10–20 nm layers in hydrogen plasma, and by plasmochemical deposition of $a\text{-Si:H}$ with annealing of 40 nm films in hydrogen plasma. It has been shown that after annealing at 750°C during 30 min nanocrystallite sizes do not exceed the thickness of a single layer deposited during one cycle in the films obtained by cyclic plasmochemical deposition with intermediate plasma annealing in hydrogen plasma while in homogeneous films after annealing in the same conditions crystallite sizes reach 1 μm and more. Some models explaining observed effects which prove to be true results of hydrogen diffusion profiles calculations in $a\text{-Si:H}$ films after hydrogen plasma and vacuum annealing are offered.