



УДК 621.315.592.9

А. В. Кукин

Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Е. Е. Терукова

ФТИ им. А. Ф. Иоффе

А. В. Семенов, Д. А. Андроников

ООО «НТЦ ТПТ» (Санкт-Петербург)

## Особенности роста слоев нестехиометрического оксида кремния с нанокристаллами, получаемых методом плазмохимического осаждения

*Рассказывается об особенностях роста нестехиометрического оксида кремния, содержащего нанокристаллы ( $nc-SiO_x:H$ ), получаемого методом плазмохимического осаждения, в сравнении с механизмами роста слоев аморфного кремния, содержащего нанокристаллы кремния ( $nc-Si:H$ ). Показано влияние давления в процессной камере и мощности разряда плазмы на свойства получаемых пленок  $nc-SiO_x:H$ . Предложен механизм формирования слоев, отличительной особенностью которого является вытравливание нанокристаллов кремния водородной плазмой в процессе формирования слоя.*

### Нанокристаллы кремния, солнечная энергетика, тонкие пленки, плазмохимическое осаждение

В условиях современной экономики с высокой волатильностью цен на ископаемые энергоресурсы большое внимание уделяется альтернативным источникам энергии [1]. В связи с этим ведется активный поиск новых материалов для применения в области солнечной энергетики. Растет эффективность фотопреобразователей и снижается стоимость ватта солнечной энергии. По некоторым расчетам ценовой паритет стоимости энергии от ископаемых и альтернативных источников будет достигнут уже 2022 г. [2].

Поэтому перспективным является применение наноструктурированного кремния в матрице оксида кремния в составе тонкопленочных солнечных модулей на основе кремния [3]. Наиболее интересными областями применения для слоев  $nc-Si/SiO_x$  в данном случае являются входное широкозонное  $p$ -окно верхнего каскада и промежуточный отражатель. Слои аморфного кремния

подвержены сильной фотоиндуцированной деградации по механизму Стеблера–Вронского [4]. Применение в структуре слоев  $SiO_x$  позволяет уменьшить толщину аморфного каскада, что снижает эффект деградации.

Согласно [5], в процессе плазмохимического осаждения слоев аморфного кремния, содержащего нанокристаллы кремния, происходит 2 параллельных процесса – рост и травление. В процессе роста на поверхности подложки образуется слой аморфной фазы кремния, содержащей включения нанокристаллов кремния и зародыши нанокристаллов. В связи с тем, что травление пленки происходит неоднородно и скорость травления аморфной фазы выше, формируются и разрастаются кристаллиты кремния [6]. Существуют также предположения, что формирование нанокристаллической фазы начинается в объеме реактора с образования агломератов, которые впо-

следствии осаждаются на подложку и разрастаются [7], [8]. Механизм роста слоев  $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$  в литературе рассмотрен слабо. В процессе работы были исследованы механизмы роста пленок нестехиометрического оксида кремния с нанокристаллами кремния методом PECVD.

Образцы были выращены с применением промышленных плазмохимических установок KAI компании «Oerlikon». Для образования нестехиометрического оксида в состав рабочей газовой смеси вводился углекислый газ. Использование в качестве источника кислорода углекислого газа, а не кислорода, вызвано более высокой стабильностью рабочей газовой смеси. В случае использования кислорода реакция между кислородом и силаном начинается еще до поступления газовой смеси в реактор.

В качестве переменных параметров были использованы давление в процессной камере и мощность разряда плазмы. Было выращено несколько серий образцов, в том числе без содержания углекислого газа в составе реакционного газа.

В полученных образцах методом рамановской спектроскопии было исследовано содержание кристаллической фазы.

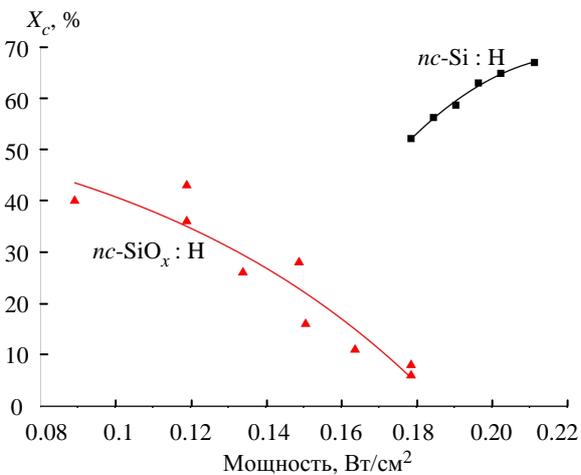


Рис. 1

Исследование свойств полученных пленок  $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$  и  $nc\text{-Si:H}$  показало противоположные результаты для каждой серии. При увеличении мощности разряда плазмы в случае аморфного кремния, содержащего нанокристаллы кремния, происходит увеличение кристалличности. При введении в состав ростовой газовой смеси углекислого газа, кристалличность ( $X_c$ ) снижается, и при увеличении мощности – падает. На рис. 1 представлены зависимости содержания кристаллической фазы в объеме пленки для слоев аморфного гидрогенизированного кремния, содержащего

нанокристаллы кремния ( $nc\text{-Si:H}$ ), и слоев гидрогенизированного нестехиометрического оксида кремния, содержащего нанокристаллы кремния ( $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$ ), при различных мощностях разряда. Если рассматривать процесс роста пленок как параллельные процессы осаждения и травления, то можно предположить, что происходит изменение скорости травления матрицы, в которой расположены нанокристаллы (аморфный кремний для  $nc\text{-Si:H}$  и  $\text{SiO}_x$  для  $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$ ). Согласно [9], энергия связи Si–Si составляет 53 ккал/моль, а энергия связи Si–O 108 ккал/моль. В связи с тем, что энергия связи Si–O в 2 раза превышает энергию связи Si–Si, можно утверждать, что скорость травления матрицы SiO будет значительно ниже.

Зависимости содержания кристаллической фазы в объеме пленки для слоев аморфного гидрогенизированного кремния, содержащего нанокристаллы кремния ( $nc\text{-Si:H}$ ), и слоев гидрогенизированного нестехиометрического оксида кремния, содержащего нанокристаллы кремния ( $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$ ), при различных давлениях в процессной камере установки PECVD представлены на рис. 2. Зависимости кристалличности слоев  $nc\text{-Si:H}$  и  $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$  от давления также имеют значительные отличия. В ходе зависимости кристалличности для пленок  $nc\text{-Si:H}$  наблюдается максимум в области 2.7 мбар. Наличие максимума объясняется тем, что при низких давлениях образуется мало зародышей в объеме реактора, а при высоких уменьшается длина диффузии радикалов по поверхности [10]. В случае  $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$  максимума в исследованном диапазоне не наблюдается, а с повышением давления проявляется рост кристалличности при давлениях больше 2.5 мбар.

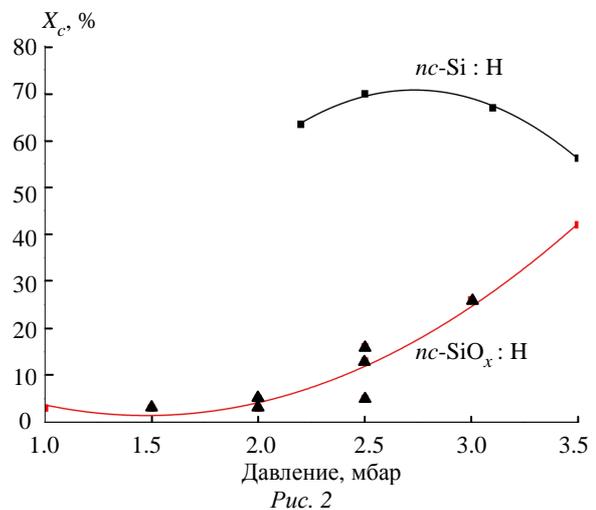


Рис. 2

Такой ход зависимости, предположительно, может говорить о формировании нанокристаллической фазы в объеме реактора, по аналогии с механизмом, предложенным в [7]. Однако при осаждении на поверхность подложки наночастицы, которые не заросли оксидным слоем, будут быстро вытравливаться.

Таким образом, можно предположить, что при росте пленок  $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$ , в объеме реактора образуются агломераты, осаждающиеся на поверхность подложки. Агломераты, осевшие на поверхность, быстро зарастают оксидной пленкой, препятствующей дальнейшему их травлению, а наночастицы, которые не были защищены оксидом, вытравливаются из пленки.

В работе было исследовано влияние мощности ВЧ-разряда плазмы и давления в рабочей ка-

мере на свойства формируемых пленок  $nc\text{-Si:H}$  и  $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$ . Установлено, что в зависимостях содержания кристаллической фазы от мощности разряда плазмы для данных пленок имеются противоположные тренды. На основании этого сделано предположение, что скорость травления матрицы аморфного кремния пленок  $nc\text{-Si:H}$  выше скорости травления оксидной матрицы пленок  $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$ . На основании проведенных исследований сделано предположение об отличиях в механизмах роста пленок нанокристаллического кремния и нестехиометрического оксида кремния, содержащего нанокристаллы кремния. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-02-00119 А.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baker E. The Economics of Solar Electricity // Annu. Rev. Resour. Econ. 2013. Vol. 5, № 1. P. 387–426.
2. Salkalachen S. Sun Power // Curr. Sci. 2011. № 1839. P. 1247–1252.
3. Smirnov V. Microcrystalline silicon oxide ( $\mu\text{-SiO}_x\text{:H}$ ) alloys: A versatile material for application in thin film silicon single and tandem junction solar cells // J. Non. Cryst. Solids. Elsevier B. V. 2012. Vol. 358, № 17. P. 1954–1957.
4. Staebler D. L., Wronski C. R. Optically induced conductivity changes in discharge-produced hydrogenated amorphous silicon // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51, № 6. P. 3262.
5. Rath J. K. Growth mechanism of microcrystalline silicon at high pressure conditions // J. Non. Cryst. Solids. 2004. Vol. 338–340. P. 56–60.
6. Matsuda A. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas // Thin Solid Films. 1999. Vol. 337, № 1–2. P. 1–6.
7. Thompson S. Experimental investigations into the formation of nanoparticles in a/ $nc\text{-Si:H}$  thin films // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97, № 3. P. 034310.
8. Fontcuberta i Morral a., Roca i Cabarrocas P., Clerc C. Structure and hydrogen content of polymorphous silicon thin films studied by spectroscopic ellipsometry and nuclear measurements // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69, № 12. P. 125307.
9. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т. 1. 3-е изд. М.: Химия, 1973. 656 с.
10. Seshan K. Handbook of thin-film deposition processes and techniques. 2nd ed. Santa Clara: William Andrew Publishing, 2002. 650 p.

A. V. Kukin

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

E. E. Terukova

Ioffe Institute

A. B. Semenov, D. A. Andronikov

R&D Center TFTE LLC (Saint Petersburg)

## A LAYER GROWTH MECHANISMS FOR NON-STOICHIOMETRIC SILICON OXIDE WITH NANOCRYSTALS, PRODUCED BY PECVD

*The paper describes the growth of non-stoichiometric silicon oxide containing nanocrystals ( $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$ ) produced by PECVD compared to the growth mechanisms of amorphous silicon containing nanocrystals ( $nc\text{-Si:H}$ ). The influence of process chamber pressure and of plasma's discharge power on the properties of the resulting  $nc\text{-SiO}_x\text{:H}$  films has been demonstrated. The main peculiarity of layer formation's mechanism is etching of silicon nanocrystals by hydrogen's plasma in the process layer deposition.*

**Silicon Nanocrystals, solar energy, thin film, PECVD**