УДК 543.424.2

В. С. Левицкий

ОБРАБОТКА РАМАНОВСКИХ СПЕКТРОВ АМОРФНОГО И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Исследуются особенности обработки рамановских спектров аморфного и микрокристаллического кремния. Разработана и испытана программа, созданная в среде программирования LabView, по разложению экспериментальных рамановских спектров на кристаллическую и аморфную составляющие. Получены коэффициенты разложения, а также проведено сопоставление коэффициентов разложения с реальными физическими особенностями материалов и структур на основе аморфного и микрокристаллического кремния.

Рамановский спектр, аморфный и микрокристаллический кремний, солнечные элементы

Диагностика слоев, входящих в состав солнечных элементов (СЭ), является важным элементом в технологической цепочке производства высококачественных СЭ на основе аморфного гидрогенезированного кремния (a-Si:H) и микрокристаллического кремния (μc-Si). Рамановская спектроскопия является эффективным локальным неразрушающим методом для анализа структур. С использованием этой методики можно определить размер кристаллитов, изменение ближнего и среднего порядков структуры, наличие напряжений в структуре, а также соотношение долей кристаллической и аморфной составляющих в тонких пленках, содержащих нанокристаллические включения.

В работе проводились измерения рамановских спектров аморфного и микрокристаллического кремния, слои которого являются активными элементами современных СЭ. Для обработки спектров была разработана специальная программа в среде программирования LabView, позволяющая на основе метода разложения разделить вклад различных структурных составляющих тонких слоев на вид рамановских спектров.

Теоретическое обоснование модели. Суммарная интенсивность рассеяния $I(w)$ в исследуемой области частот определяется как

$$I(w) = I_{\text{c}}(w) + I_{\text{a}}(w), \qquad (1)$$

где $I_{\text{c}}(w)$ – интенсивность «кристаллической» составляющей; $I_{\text{a}}(w)$ – интенсивность «аморфной» составляющей.

В предположении о сферической форме нанокристаллов интенсивность кристаллической составляющей рамановского спектра описывается следующим выражением [1], [2]:

$$I_c(w) = \int_0^1 \frac{dq \exp(-q^2 L^2 / 4) 4\pi q^2}{w - w(q)^2 + (G_0 / 2)^2}, \quad (2)$$

где q – постоянная решетки Si, выражено в единицах $2\pi/a_0$, a_0 = 0.543 нм; L – диаметр кристаллита; G_0 – ширина линии оптического фонона в кристаллическом кремнии (в расчете также учитывается инструментальный вклад спектрографа, поэтому G_0 = 3 см$^{-1}$). В качестве дисперсионного соотношения обычно используется одно из двух аналитических выражений:

$$w(q) = A + B\cos(q\pi), \quad (3)$$

$$w(q) = w_0(1 - 0.2q^2). \quad (4)$$

Как правило, аморфная часть спектра описывается функцией Гаусса:

$$I_a(w) = B \exp \frac{-(w - w_a)^2}{2\delta^2}, \quad (5)$$

где w_a – положение максимума аморфной линии; B – константа; $\delta = \frac{\tilde{A}_a}{2(2\ln 2)^{1/2}}$ (Γ_a – ширина аморфной линии на полувысоте) [3].

Доля кристаллической части в аморфной матрице определяется из соотношений интегральных интенсивностей «аморфной» и «кристаллической» составляющих: $\rho = I_c / (I_c + \sigma(L) I_a)$, где $\sigma(L) = 0.1 + \exp^{-L/250}$ зависит от размеров кристаллита L [4].

Программы по обработке рамановских спектров. Целью работы было создание программы автоматической обработки рамановских спектров с использованием процедуры разложения, основанной на формулах (1)–(5). На рис. 1 приведена принципиальная блок-схема программы.

Прикладной аспект. Типичный вид рамановских спектров аморфного (a-Si), кристаллического (cryst. Si) и микрокристаллического кремния (nc-Si) приведен на рис. 2. Последний является суперпозицией аморфного кремния и наноразмерных включений кристаллического кремния. В случае микрокристаллического кремния спектр состоит из компонента с максимумом вблизи 480 см$^{-1}$, связанным с аморфной фазой, и значительно более узкого пика вблизи 520 см$^{-1}$, связанного с кристаллической фазой.

В рамановских спектрах наблюдаются четыре доминирующие фононные полосы с центрами: ~480 см$^{-1}$ – поперечная оптическая (TO); ~420 см$^{-1}$ – продольная оптическая (LO); ~310 см$^{-1}$ – продольная акустическая (LA); ~150 см$^{-1}$ – поперечная акустическая (TA). Экспериментально наблюдаемые рамановские спектры раскладываются на четыре гауссовых полосы. Выходными параметрами разложения для каждой составляющей являются: Gain – константа; **ω** – положение максимума функции Гаусса; σ – ширина на полувысоте и соотношения интенсивностей линий I_{TA}/I_{TO} и I_{LA}/I_{LO}.

Загрузка экспериментального спектра
Выбор способа обработки
Разложение спектра вручную
Автоматическое разложение спектра
Разложение спектра на аморфную составляющую
Разложение спектра на кристаллическую составляющую
Разложение спектра на аморфную и кристаллическую составляющие
Обсчет параметров разложения
Вывод результатов разложения в виде графика и параметров разложения

Рис. 1

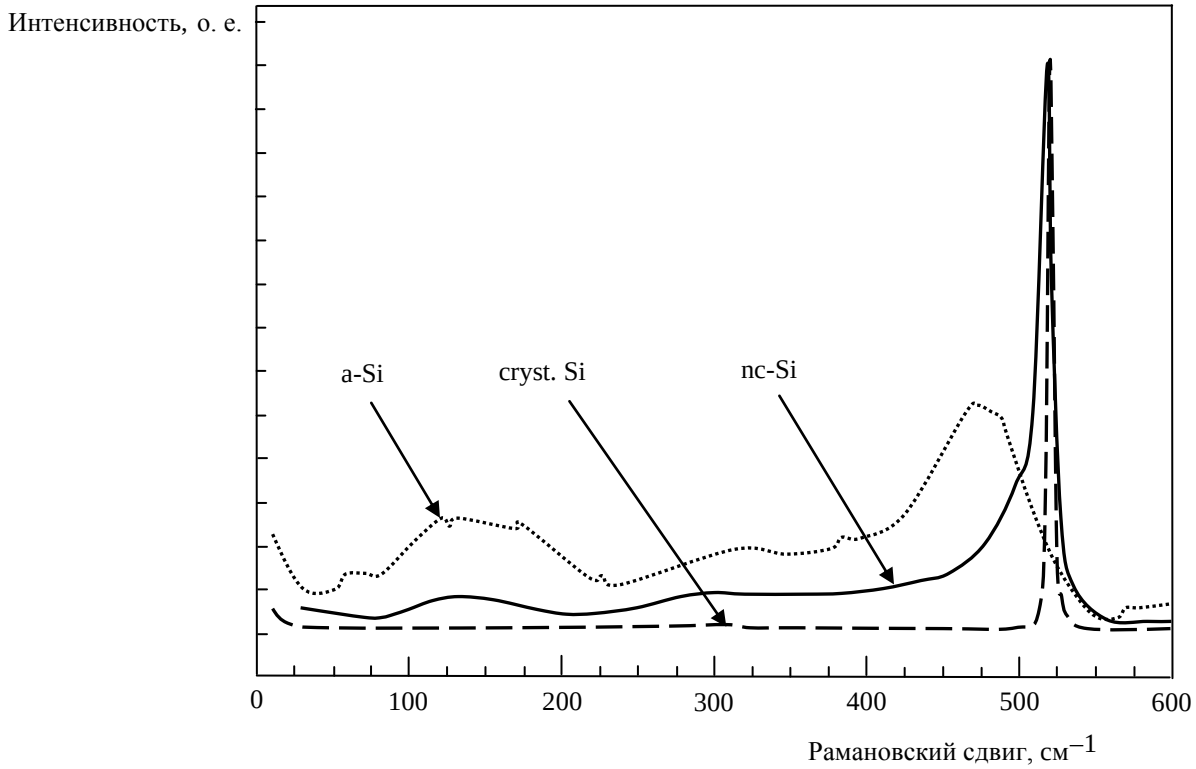
Интенсивность, о. е.
a-Si
cryst. Si
nc-Si
0
100
200
300
400
500
600
Рамановский сдвиг, см$^{-1}$

Рис. 2

Программа позволяет контролировать такие параметры структуры, как:

– увеличение ближнего порядка – уменьшение σ_{TO}; увеличение $\boldsymbol{\omega}_{TO}$;

– увеличение среднего порядка – уменьшение отношения I_{TA}/I_{TO};

– увеличение напряжений в структуре – увеличение I_{LA}/I_{TO};

– размеры нанокристаллических включений;

– фазовый состав – отношение интегральных интенсивностей «аморфной» к «кристаллической» составляющих [4].

Структура современных СЭ постоянно усложняется путем создания нанокристаллических включений в фотоактивном слое с целью снижения деградации параметров СЭ. Поэтому наибольший интерес представляет обработка смешанного типа данных, включающая в себя разложение на аморфную и кристаллическую составляющие рамановского спектра (рис. 3 и 4). В табл. 1 и 2 приведены результаты разложения на составляющие спектров, приведенных на рис. 3 и 4 соответственно.

На рис. 3 изображен рамановский спектр a-Si:H собственного слоя СЭ, а на рис. 4 изображен рамановский спектр a-Si:H буферного слоя СЭ. Оба слоя имеют одинаковую толщину 50 нм. На рисунках приведена лицевая панель программы и представлены результаты разложения спектров обоих образцов. Анализируя данные результаты разложения спектров, можно отметить увеличение ближнего порядка в буферном слое по сравнению с собственным слоем, на что указывает уменьшение σ_{TO} с 52.29 до 51.77 см$^{-1}$ и увеличение ω_{TO} с 481.6 до 483.42 см$^{-1}$. Уменьшение отношения I_{TA}/I_{TO} с 0.72 до 0.4 указывает на увеличение среднего порядка. Снижение напряжений в структуре может являться причиной уменьшения отношения I_{LA}/I_{TO} с 0.54 до 0.27. Эти результаты могут являться следствием образования нанокристаллитов в структуре буферного слоя a-Si:H. Кроме того, рамановский спектр буферного слоя СЭ отличается от спектра собственного слоя СЭ наличием особенности в районе 517 см$^{-1}$, которую можно объяснить присутствием нанокристаллических включений.

Учитывая присутствие нанокристаллитов в структуре материала, можно определить их размер – диаметр кристаллита L составил порядка 6 нм, а также фазовый состав материала – отношение интегральных интенсивностей «кристаллической» к «аморфной» составляющей рамановского спектра составило 0.06.

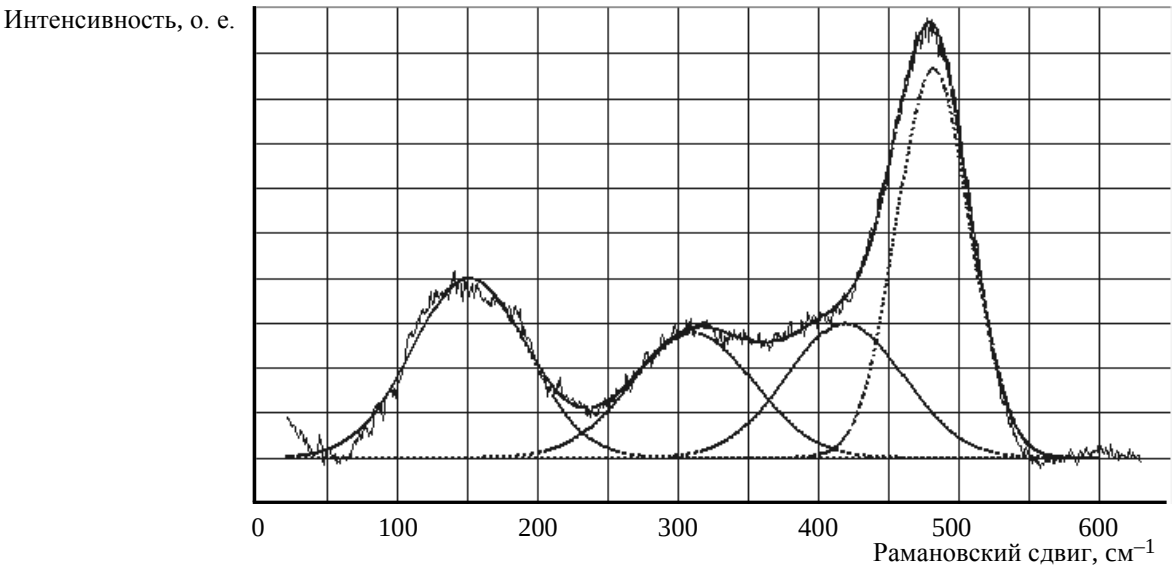

Рис. 3

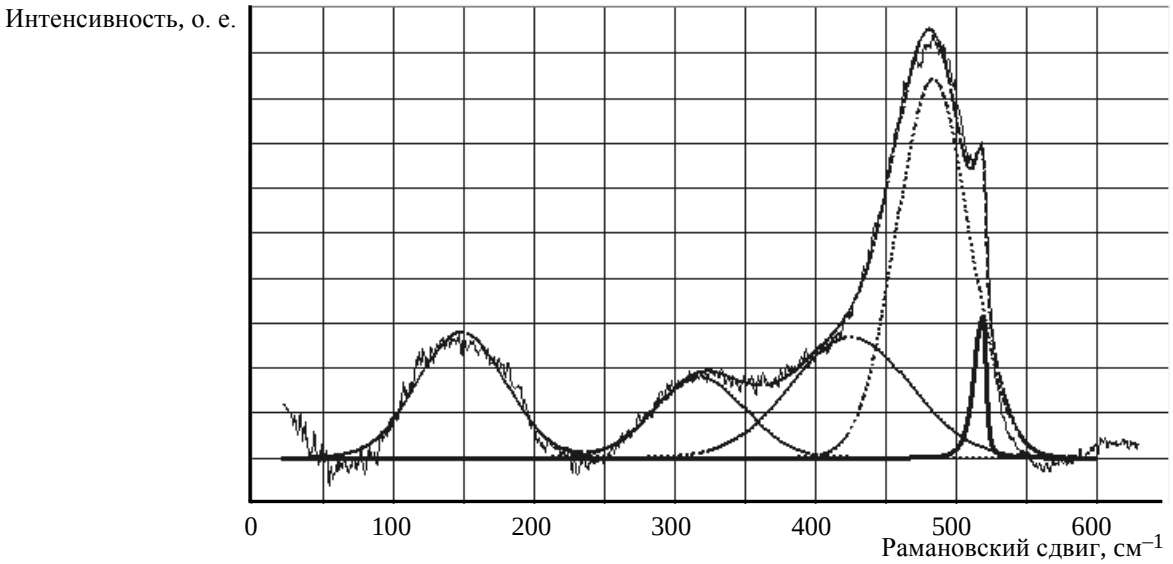

Рис. 4

Таблица 1

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$Gain_{TA}$	41	$Gain_{LA}$	30.4	$Gain_{LO}$	31.48	$Gain_{TO}$	56.74	ω_{max}	0
ω_{TA}	151.29	ω_{LA}	310.45	ω_{LO}	418.97	ω_{TO}	481.6	σ_{cryst}	0
σ_{TA}	81.85	σ_{LA}	87.2	σ_{LO}	84.22	σ_{TO}	52.29	–	–
I_{TA}/I_{TO}	0.72	I_{LA}/I_{LO}	0.54	Фазовый состав	0	L_{cryst}	0	–	–

Таблица 2

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
$Gain_{TA}$	21.98	$Gain_{LA}$	14.51	$Gain_{LO}$	28.6	$Gain_{TO}$	54.64	ω_{max}	517
ω_{TA}	148.2	ω_{LA}	318.1	ω_{LO}	425.0	ω_{TO}	483.4	σ_{cryst}	8.12
σ_{TA}	62.75	σ_{LA}	64.76	σ_{LO}	85.0	σ_{TO}	51.77	–	–
I_{TA}/I_{TO}	0.4	I_{LA}/I_{LO}	0.27	Фазовый состав	0.06	L_{cryst}	6.14	–	–

Программа также была апробирована при анализе композиционных газочувствительных слоев, полученных методами золь-гель-технологии [5]. В частности, этой методикой были проанализированы образцы, содержащие наночастицы оксидов кобальта [6] и олова [7].

На основании изложенного можно сделать следующие выводы. Программа позволяет загружать данные, полученные с помощью типичного программного обеспечения установки исследования рамановских спектров как в формате *.dat, так и в формате *.txt. После принятия данных существует возможность выбора способа их обработки – ручной и автоматический. В оба способа, по усмотрению пользователя, может быть включено разложение аморфной составляющей и (или) кристаллической составляющей рамановского спектра. При включении кристаллической составляющей в разложение пользователю необходимо выбрать одно из двух аналитических выражений (3) или (4) для описания дисперсионного соотношения. При ручном способе разложения спектра программа позволяет пользователю подбирать значения данных для лучшего описания спектра в режиме on-line. В автоматическом режиме работы программы полученные данные изменить нельзя. Еще одним достоинством программы является быстрота обработки данных. В среднем для вывода данных по разложению одного рамановского спектра на кристаллическую и аморфную составляющие программе потребует-

ся около 20 с. Длительность процесса разложения определяет сложное интегрирование, которое описывает кристаллическую составляющую спектра (2)–(4). Разложение и вывод данных без учета кристаллической составляющей происходит практически мгновенно. Результаты разложения в виде графиков и необходимых данных выводятся на лицевую панель программы, что позволяет быстро получать информацию о структуре исследуемых материалов. Также удобный дизайн лицевой панели программы позволяет сократить время на подготовку данных к представлению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Campbell L. H., Fauchet P. M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // Solid State Commum. 1986. Vol. 58, № 10. P. 739.

2. Bustarret E., Hachicha M. A., Brunel M. Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 52, № 20. P. 1675.

3. Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом: определение объемной доли нанокристаллической фазы. / В. Г. Голубев, В. Ю. Давыдов, А. В. Медведев и др. // ФТТ. 1997. Vol. 39, № 8. P. 1348.

4. Raman characterization of the structural evolution in amorphous and partially nanocrystalline hydrogenated silicon thin films prepared by PECVD. / Zhi Li,Wei Li, Yadong Jiang et al. // J. Raman Spectrosc. 2011. Vol. 42. P. 415–421.

5. Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. 2-е изд. СПб.: ООО «Техномедиа» / Элмор? 2008. 255 с.

6. Левицкий В. С., Максимов А. И., Землякова С. Ю. Исследование каталитических материалов, полученных методом золь-гель-технологии, в системе Si–Co–O // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2011. Вып. 9. С. 23–32.

7. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes / I. E. Gracheva, V. A. Moshnikov, S. S. Karpova and E. V. Maraeva // J. Non-Cryst. Solids. 2012. Т. 358, № 2. P. 433–439.

V. S. Levitckii

THE PROCESSING OF THE RAMAN SPECTRA OF AMORPHOUS AND MICROCRYSTALLINE SILICON

This paper investigates handling features of the Raman spectra of amorphous and microcrystalline silicon. Program was desighned in the Labview programming package and was successfuly developed and testedon the experimental Raman spectras of crystalline and amorphous components. The coefficients of the expansion, as well as a comparison of the coefficients of expansion to the real physical properties of materials and structures based on amorphous and microcrystalline silicon was done.

The Raman spectrum, amorphous and microcrystalline silicon, solar cells

УДК 535.651

Р. В. Юдин, Д. К. Кострин,
Д. И. Шишов, А. А. Ухов

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ И ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ ДИОДОВ

Рассмотрена коррекция спектральной характеристики оптического спектрометра. Показано влияние различных методов цифровой фильтрации сигнала на качества получаемого спектра излучения. Исследована воспроизводимость колориметрических измерений светоизлучающих диодов при применении цифровой фильтрации сигнала.

Светоизлучающий диод, спектрометр, фильтрация сигнала, колориметрические измерения

Основной задачей колориметрии является определение цветовых координат по известному спектру излучения объекта. Задача определения колориметрических параметров самосветящихся объектов является гораздо менее сложной, чем такая же задача в отноше-