

УДК 539.25

Находкін М.Г., д.ф.-м.н., проф.
Родіонова Т.В., к.ф.-м.н., с.н.с.

**Вплив легування фосфором на
структуру аморфно-кристалічних
плівки кремнію**

Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 83000, м. Київ, пр-т.
Глушкова 4д,
e-mail: rodtv@univ.kiev.ua

N.G. Nakhodkin, D. Sci., prof.
T.V. Rodionova, Ph. D.

**Effect of phosphorus doping on the structure
of amorphous-crystalline silicon films**

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
83000, Kyiv, Glushkova st., 4d,
e-mail: rodtv@univ.kiev.ua

Структура нелегованих та легованих фосфором аморфно-кристалічних плівки кремнію, що отримані методом хімічного осадження з газової фази, була досліджена методом просвічуючої електронної мікроскопії. В легованих фосфором плівках було виявлено два типи кристалітів кремнію, зокрема, кристаліти еліптичної форми з двійниковими прошарками уздовж головної осі та кристаліти неправильної форми. В нелегованих плівках спостерігались тільки кристаліти неправильної форми. Така відмінність структури може бути обумовлена ступенем впорядкованості аморфної фази, в якій ростуть кристаліти кремнію.

Ключові слова: аморфно-кристалічні плівки кремнію, структура, легування фосфором.

The microstructure of undoped and phosphorus doped amorphous-crystalline silicon films deposited by low pressure chemical vapor deposition has been investigated by transmission electron microscopy. It was shown that phosphorus doping significantly influences the structure of amorphous-crystalline silicon films. There are two morphological species of crystallites observed in P-doped films: 1 – elliptical crystallites which contain twin boundaries along the major axis. The major axis of each ellipse is about three times longer than the minor one. Twin boundaries are found to lie along the <112> direction with the average length of 200 nm. The elliptical crystallites shape is due to the anisotropic growth of crystal in amorphous silicon along different orientation and implies that these formation is controlled by the slowest growing planes, i.e. (111); 2 – fan-like crystallites with average size about 50 nm. This is only one species of crystallites is observed in undoped amorphous-crystalline silicon films – fan-like crystallites. Such difference is determined by various crystallite formation mechanisms in these two cases. In undoped silicon films crystallite formation is controlled by deposition temperature and proceeds in amorphous surrounding. As far as P-doped silicon films is concerned, the analogy with ion-implanted layers allow us to suppose that in situ doping results in disordered amorphous layers.

Key Words: amorphous-crystalline silicon films, structure, phosphorus doping

Статтю представив д.ф.-м.н. Скришевський В.А.

Вступ

Оскільки відомо, що структура полікристалічних плівки визначає їх важливі з точки зору практичних застосувань властивості (механічні, електрофізичні, оптичні), структурним дослідженням приділяється значна увага. При цьому, якщо раніше при дослідженні структури в якості основного структурного елемента розглядали розмір зерен, зараз увага дослідників звернена на такі елементи структури, як дефекти та границі поділу. Зокрема, велика кількість

досліджень присвячена вивченню границь зерен та стиків границь зерен в плівках [1-5], їх будови, орієнтацій них залежностей, зміни характеристик зернограничної структури при термообробках та ін.

Поряд з повністю кристалічними плівками значну увагу привертають кремнієві плівки, що містять нанокристаліти кремнію в аморфній кремнієвій матриці. Такі плівки привертають увагу дослідників як з точки зору фундаментальних досліджень, що пов'язані з

наявністю в цих матеріалах квантово-розмірних ефектів, так і завдяки перспективам їх практичних застосувань [1-5]. З прикладної точки зору становить інтерес можливість керованого формування зародків кристалічної фази з метою отримання полікристалічних плівок кремнію з наперед заданими параметрами для виробництва тонкопліткових пристроїв, зокрема, транзисторів, сенсорів, сонячних батарей, рідкокристалічних дисплеїв, тощо.

З точки зору застосування в сонячній енергетиці аморфно-кристалічні плівки є більш привабливими, ніж аморфні, з кількох причин, зокрема: по-перше, аморфний стан є метастабільним, тому параметри пристроїв можуть змінюватись та спричинювати деградацію приладів; по-друге, як правило, швидкість безвипромінювальних переходів в кристалічних кластерах менше, ніж в аморфних, так що інтенсивність фотолюмінісценції для нанокристалів, як правило, вище, ніж для аморфних кластерів.

Оскільки електрофізичні властивості аморфно-кристалічних плівок визначаються їх структурними характеристиками, численні дослідження присвячені визначенню залежностей структури плівок від параметрів осадження, зокрема, від температури осадження, тиску, товщини плівок, швидкості осадження та ін. [3-5]. В роботі [3], показано, що зменшення швидкості осадження при будь-якій заданій температурі призводить від осадження аморфної плівки до осадження плівки зі змішаною структурою, в якій кристаліти кремнію вбудовані в аморфну кремнієву матрицю. В роботі [3], в якій проаналізовано механізми формування структури змішаних плівок кремнію, показано, що такі вбудовані кристаліти формуються на початку процесу осадження і мають переважну орієнтацію $\langle 311 \rangle$. При цьому розміри кристалітів та їх щільність зростають зі збільшенням температури осадження та зменшенням тиску при осадженні. Але визначенню впливу домішок на структуру плівок майже не приділялась увага.

В даній роботі методами просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) досліджено вплив фосфору на структурні характеристики аморфно-кристалічних плівок кремнію.

Методика

Кремнієві плівки одержували методом хімічного осадження з газової фази в реакторі

зниженого тиску. Як підкладки використовували пластини монокристалічного кремнію із шаром окисла SiO_2 товщиною ~ 100 нм. Температура осадження аморфно-кристалічних плівок становила 610°C , товщина плівок 500 нм. Частину плівок легували фосфором. Рівень легування $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Для дослідження структури методом просвічуючої електронної мікроскопії плівки стоншували шляхом хімічного травлення в суміші $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:5).

Результати та обговорення

ПЕМ-зображення структури нелегованих та легованих фосфором плівок свідчать про наявність кристалітів кремнію, що хаотично розподілені в аморфній матриці. Як видно з рис.1, структура нелегованих та легованих фосфором аморфно-кристалічних плівок суттєво відрізняється. В легованих фосфором плівках спостерігаються два морфологічно різних типа кристалітів: 1– кристаліти еліптичної форми, що містять двійникові прошарки уздовж головної осі (на рис. 1,а позначені як кристаліти типу А). При цьому головна вісь майже втричі перевищує по довжині малу вісь еліпса. Двійникові прошарки розташовані уздовж напрямку $\langle 112 \rangle$ і мають середню довжину 200 нм. Еліптична форма кристалітів обумовлена анізотропією росту кристалічної фази в аморфній матриці уздовж різних кристалографічних напрямків і свідчить про те, що формування кристалітів контролюється площинами з мінімальною швидкістю росту. 2 – кристаліти неправильної форми із середнім розміром 50 нм (позначені як кристаліти типу Б на рис. 1,а). В нелегованих аморфно-кристалічних плівках спостерігається тільки один різновид кристалітів – кристаліти неправильної форми (рис. 1,б).

На рис. 2 наведені картини селективної електронної дифракції для нелегованих та легованих фосфором плівок. Видно, що у випадку нелегованих плівок на дифракційній картині спостерігаються гало, що характерно для аморфних плівок (рис. 2,а). Малі щільність та розміри кристалітів недостатні для формування дифракційних рефлексів. У випадку легованих фосфором кремнієвих плівок дифракційна картина стає більш різкою, на дифракційних кільцях спостерігаються окремі яскраві точки, що відповідають кристалітам кремнію (рис. 2,б). Найбільш інтенсивні рефлекси спостерігаються

плівки спостерігаються два типи кристалітів, пов'язано з тим, що у випадку іонно-імплантованих шарів спостерігали кристаліти, що зароджуються на границі плівка-підкладка, а у випадку легуваних фосфором аморфно-кристалічних плівки біля границі a-Si-SiO₂ зародження кристалітів не має місця [6].

Висновки

Легування фосфором суттєво впливає на структуру аморфно-кристалічних кремнієвих плівки, а саме:

- в нелегованих плівках має місце один тип кристалітів кремнію неправильної форми з середнім розміром 50 нм в аморфній матриці;

- в плівках, що легувані фосфором, спостерігаються кристаліти двох видів, зокрема, кристаліти неправильної форми з середнім розміром 50 нм, та кристалітів еліптичної форми. Переважні орієнтації кристалітів <111> та <311>.

- різниця в структурі нелегованих та легуваних фосфором аморфно-кристалічних плівки обумовлена ступенем впорядкованості аморфної фази.

Список використаних джерел

1. Mao H.-Yu. Hot-wire chemical vapor deposition and characterization of p-type nanocrystalline Si films for thin film photovoltaic applications / H.-Yu. Mao, S.-Yu. Lo, D.-S. Wu, B.-R. Wu, S.-L. Ou, H.-Yu Hsieh, R.-H. Horng // *Thin Solid Films*. – 2012. – Vol. 520. - P.5200–5205.
2. Mukhopadhyay S. Nanocrystalline silicon: A material for thin film solar cells with better stability / S. Mukhopadhyay, A. Chowdhury, S. Ray // *Thin Solid Films*. – 2008. - Vol. 516, Issue 20. - P. 6824-6828.
3. Wee H. Growth mechanisms of crystallites in the mixed-phase silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition / H. Wee, C. Lee, S.-C. Shin // *Thin Solid Films*. - 2000. - Vol. 376. - P. 38-46.
4. Gogoi P. High band gap nanocrystallite embedded amorphous silicon prepared by hot wire chemical vapour deposition / P. Gogoi, H.S. Jha, P. Agarwal // *Thin Solid Films*. - 2010. - Vol. 518. - P. 6818-6828.
5. Zhang H. Microstructure characterization of microcrystalline silicon thin films deposited by very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition by spectroscopic ellipsometry / H. Zhang, X. Zhang, C. Wei, J. Sun, X. Geng, S. Xiong, Y. Zhao // *Thin Solid Films*. - 2011. - Vol. 520. - P. 861-865.
6. Кобка В.Г. Границы раздела в поликремниевых пленках /В.Г. Кобка, Н.Г. Находкин, Т.В. Родионова, // Известия АН СССР. Неорган. Матер. - 1989. - Том 25, № 11. - С. 1912-1914. ISSN 0002-337X.

References

1. MAO, H.-YU., LO, S.-YU., WUU, D.-S., WU, B.-R. OU, S.-L., HSIEH, H.-YU. & HORNG, R.-H. (2012) Hot-wire chemical vapor deposition and characterization of p-type nanocrystalline Si films for thin film photovoltaic applications *Thin Solid Films*. 520. p.5200–5205.
2. MUKHOPADHYAY, S., CHOWDHURY, A. & RAY, S. (2008) Nanocrystalline silicon: A material for thin film solar cells with better stability *Thin Solid Films*. 516(20). p. 6824-6828.
3. WEE, H., LEE, C. & SHIN, S.-C. (2000) Growth mechanisms of crystallites in the mixed-phase silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 376. p. 38-46.
4. GOGOI, P., JHA, H.S. & AGARWAL, P. (2010). High band gap nanocrystallite embedded amorphous silicon prepared by hot wire chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*. 518. p. 6818-6828.
5. ZHANG, H., ZHANG, X., WEI, G., SUN, J., GENG, X., XIONG, S. & ZHAO Y. (2011) Microstructure characterization of microcrystalline silicon thin films deposited by very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition by spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*. 520. p. 861-865.
6. KOBKA, V.G., NAKHODKIN, N.G. & RODIONOVA T.V. (1989) Interfaces in polysilicon films. *Inorganic materials*. 25(11).p. 1912-1914.

Надійшла до редколегії 29.09.16.