



1284

(19) **KG** (11) **1284** (13) **C1** (46) **30.09.2010**

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

(51) *C01B 33/021* (2010.01)  
*C30B 28/00* (2010.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к патенту Кыргызской Республики под ответственность заявителя

(21) 20090088.1

(22) 27.07.2009

(46) 30.09.2010, Бюл. №9

(71)(73) Институт химии и химической технологии Национальной академии наук Кыргызской Республики (KG)

(72) Сулайманкулова С.К., Асанов У.А., Маметова А.С., Кочорова Г.Т., Гаффарова Х.И., Маткасымова А.А., Жаснакунов Ж.К., Кудайберген Р., Абдыкеримова А.С. (KG)

(56) Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда. // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, вып. 7. – С. 89-94

(54) **Способ получения пленок нанокристаллического кремния**

(57) Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов и может быть использовано для получения пленок нанокристаллического кремния. Задача предлагаемого изобретения – упрощение, удешевление технологического процесса. Поставленная задача решается в способе получения пленок нанокристаллического кремния путем парофазного осаждения в бескислородной среде, в которой кремний диспергируется и осаждается на алюминиевую подложку при энергии единичного импульса плазмы – 0,01-0,03 Дж, частоте единичных импульсов – 60-150 Гц, давлении –  $3 \cdot 10^{-8}$  Па. Разработан простой и дешевый способ получения пленок нанокристаллического кремния. Достигается высокая экономия подводимой энергии, которая затрачивается в основном (-90%) на наноструктурирование кремния, т.е. на образование нанокристаллов кремния.

1 н. п. ф-лы, 1 табл., 3 фиг., 1 пр.

(21) 20090088.1

(22) 27.07.2009

(46) 30.09.2010, Bull. № 9

(71) (73) Institute of Chemistry and Chemical Technology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic (KG)

(72) Sulaymankulova S.K., Asanon U.A., Mametova A.S., Kochorova G.T., Gaffarova H.I., Matkasymova A.A., Zhasnakunov Zh.K., Kudaiberger R., Abdykerimova A.S. (KG)

(56) Pevtsov A.B., Feoktistov N.A. Nanocrystalline silicon films, obtained by the microwave plasmochemical vapor-phase deposition under conditions of pulsed modulation of discharge power. // Letters to the Technical Physics Journal. - 2002. - Volume. 28, issue number 7. - pages 89-94

(54) **Method of nanocrystalline silicon films reception**

(19) **KG** (11) **1326** (13) **C1** (46) **31.01.2011**

(57) The invention relates to the field of chemical technology of inorganic materials and can be used for nanocrystalline silicon films reception. The task of the present invention - simplification, reduction in price of the manufacturing process. The posed problem is solved in the method of nanocrystalline silicon films reception by vapor-phase deposition in the oxygen-free environment, where silicon is dispersed and settled down on the aluminum bottom layer at the energy of unit plasma impulse - 0,01-0,03 joules, unit impulses frequency - 60-150 Hz, pressure -  $3 \cdot 10^{-8}$  pascals. In this invention the simple and cheap method for nanocrystalline silicon films production have been worked out. Here achieved the considerable saving of the input energy, which is mostly spent on the silicon nanostructuring (-90%), notably on the formation of silicon nanocrystals. 1 independ. claim, 1 table, 3 figures, 1 example.

Изобретение относится к области химической технологии неорганических материалов и может быть использовано для получения пленок нанокристаллического кремния.

В настоящее время для использования кремния в солнечной энергетике применяют пленки аморфного кремния на гибких подложках. Но эффективность преобразования солнечной энергии таких пленок низкая (КПД – 5-6 %) и возрастает при переходе от аморфного кремния к поликристаллическому либо, еще лучше, к нанокристаллическому кремнию (КПД – 10-12 %), приближаясь к КПД (14-17 %) монокристаллического кремния.

Известен способ получения тонких пленок кремния, содержащих наноразмерные кристаллиты, из силано-водородной смеси методом плазмохимического газофазного осаждения (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – PECVD) при микроволновой мощности плазмы – (2,45 ГГц), с использованием технологических газов –  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2$ . Для реализации технологических условий, стимулирующих рост нанокристаллической пленки кремния, используют сильное (>95%) разбавление силана водородом. Высокая концентрация водорода в плазме сдвигает химическое равновесие рост-травление, протекающего на границе плазма-пленка, в направлении интенсивного травления энергетически невыгодных (аморфных) конфигураций структурной сетки растущей пленки, в результате чего происходит преимущественный рост кристаллических зародышей (Plasma Chemical Vapor Deposition – PCVD) [Сенников П.Г., Голубев С.В., Шишкин В.И., Пряхин Д.А., Дроздов М.Н., Андреев Б.А., Дроздов Ю.Н., Кузнецов А.С., Поль Х.Й. Получение слоев нанокристаллического кремния методом стимулированного плазмой осаждения (PCVD) из газовой фазы тетрафторида кремния. // Письма в ЖЭТФ. –2009. – Т. 89, вып. 2. – С. 80-83].

К основным недостаткам этого метода относится низкая (<1Å/с) скорость роста пленки, высокое энергопотребление, сложность аппаратурно-технологического оформления, дороговизна, необходимость применения токсичного силана и взрывоопасного водорода, противозрывных устройств и холодильников.

Прототипом предлагаемого способа является синтез наноразмерных кремниевых кластеров в модулированном микроволновом плазменном разряде (Time modulated microwave power plasma – enhanced chemical vapor deposition TMW-PECVD) в условиях сильного разбавления силана водородом.

Микроволновая мощность (245 ГГц) модулировалась с длительностью 2 мс, горение плазмы микроволнового разряда при давлениях порядка 0,1 Торр сопровождается выделением кремниевого порошка. Выключение разряда в период формирования кремниевых кластеров в плазме должно предотвращать увеличение их размера.

Параметры технологического процесса следующие: электрическая мощность в импульсе – 0,7 кВт, содержание силана в водороде 0,5-2%, давление – 0,1-0,3 Торр температура подложки 200-350°C, суммарный поток газовой смеси 10-30 см/мин. Толщина выращенных пленок – 200-300 нм.

Рамановский спектр пленки нанокристаллического кремния, полученного при  $T=200^\circ\text{C}$  и  $P=0,3$  Торр и концентрации силана в водороде – 1%, содержит линии с максимумом около  $520\text{ см}^{-1}$ , сдвинутый в сторону низких частот относительно активной в рамановском рассеянии поперечной фононной моды кристаллического кремния. Объемная доля и средний диаметр кристаллитов определялись из численной обработки спектра рассеяния с учетом сильной пространственной концентрации оптических фононов в нанокристаллитах и составляет для данного образца ~ 57% и ~ 5 нм, соответственно. Доля нанокристаллитов увеличивается от 57 до 76 % при возрастании температуры подложки от 200 до  $260^\circ\text{C}$ .

Скорость роста нанокристаллических пленок кремния (0,5-0,7 Å/с) при использовании метода TMW – PECVD позволило увеличить скорость роста нанокристаллических пленок кремния в 4-6 раз в сравнении со стандартным методом PECVD. Полученные пленки nc-Si обладают показателем преломления, существенно меньшим по сравнению со значениями для кристаллического и аморфного кремния ( $n \sim 3,9$  при  $\lambda = 633$  нм).

Такое отличие, вероятнее всего, связано с большой пористостью пленок. Оценка пористости показала, что она достигает  $\sim 70$  %. О высокой пористости полученных пленок свидетельствуют также измерения их электропроводности ( $10^{-7}$  -  $10^{-5}$  Ом $^{-1}$  · см $^{-1}$  в зависимости от значений  $K$  и  $T_s$ ). Это на 5-7 порядков меньше проводимости нанокристаллических пленок кремния с объемной долей кристаллической фазы  $\geq 16\%$ , полученных по технологии PECVD и в которых наблюдалось образование бесконечного проводящего перколяционного кластера.

Применение импульсной модуляции мощности микроволнового разряда в методе плазмохимического газофазного осаждения позволило повысить скорость роста пленок нанокристаллического кремния до 3 Å/с. Характеристика полученных пленок свидетельствует о возможности реализации механизма их роста из фрагментов кластеризации кремния в газовой фазе [Певцов А. Б., Феоктистов Н. А. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда. // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, вып. 7. – С. 89-94].

Недостаток метода TMW – PECVD – сложность аппаратурно-технологического оформления, дороговизна, необходимость применения токсичного силана и взрывоопасного водорода, противозрывных устройств и холодильников.

Задача предлагаемого изобретения – упрощение, удешевление технологического процесса.

Поставленная задача решается в способе получения пленок нанокристаллического кремния путем парофазного осаждения в бескислородной среде, в которой кремний диспергируется и осаждается на алюминиевую подложку при энергии единичного импульса плазмы – 0,01-0,03 Дж, частоте единичных импульсов – 60-150 Гц, давлении –  $3 \cdot 10^8$  Па.

Этот метод основан на явлении эрозии электродов из токопроводящих материалов при пропуске между ними импульсного электрического тока.

Импульсная плазма между электродами возникает при заполнении межэлектродного пространства диэлектрической средой. При наличии разности потенциалов на электродах происходит ионизация межэлектродного пространства. При определенном значении разности потенциалов – образуется канал проводимости, по которому устремляется электроэнергия в виде импульсного искрового разряда.

Единичный импульс имеет очень малую длительность ( $10^{-3}$ - $10^{-5}$  с), высокую плотность тока ( $10^6$ - $10^8$  А/м $^2$ ), высокие температуры ( $10^4$ - $10^5$  К) и давления ( $3 \cdot 10^8$  Па) в зоне воздействия.

Происходит мгновенное оплавление и испарение элементарного объема материала электродов, как на аноде, так и на катоде.

При непрерывном подведении к электродам импульсного тока процесс эрозии продолжается до тех пор, пока не будет диспергирован материал электродов, находящийся между электродами на расстоянии, при котором возможен электрический пробой при заданном напряжении.

Для продолжения процесса необходимо сблизить электроды до указанного расстояния. Электроды сближаются автоматически с помощью следящих систем.

Схема диспергирования и осаждения кремния на алюминиевую подложку в импульсной плазме представлена на рис. 1, где 1 – кремниевый электрод; 2 – ванна с жидкой либо газообразной диэлектрической средой; 3 – алюминиевая подложка; 4 – пластиковая основа; 5 – пленка кремния.

Конденсатор  $C$  заряжается через резистор  $R$  от источника тока напряжением 100...200 В. Когда напряжение на электродах 1 и 3, помещенных в диэлектрическую среду (аргон) 2, достигает пробойного значения образуется канал, через который осуществляется искровой разряд энергии, накопленной конденсатором.

На поверхности подложки осаждается кристаллический кремний. При неоднократном сближении электродов происходит наслоение кристаллического кремния с формированием тонкого пятна 5. Данное пятно растет вглубь до диэлектрической пластиковой основы 4.

Таким образом, толщина пленки определяется толщиной слоя алюминия на пластиковой подложке, т.е. процесс формирования слоя кристаллического кремния автоматически приостанавливается при достижении пластиковой основы. При испарении кремния и алюминия частицы кремния, взаимодействуя с частицами алюминия, кристаллизуются на подложке, алюминий собирается на «дне» кремниевого пятна.

Алюминий позволяет снизить энергию, необходимую для активизации процесса кристаллизации кремния.

Кристаллизация начинается на поверхности зерен алюминия при достижении некоторой критической толщины алюминиевой пленки. Поначалу на границах зерен алюминия формируется не слишком упорядоченный кристалл кремния, однако затем в ходе кристаллизации структура становится всё более совершенной и упорядоченной, поскольку этот процесс происходит с понижением свободной энергии (термодинамического потенциала).

Температурный градиент, возникающий в единичном импульсе ( $10^7$ - $10^{10}$  К/с), способствует самоорганизации и стабилизации нанокристаллов кремния.

Пример 1. Электрод из кремния цилиндрической формы и алюминиевая подложка толщиной 1 мкм на пластиковой основе подсоединяют к источнику питания и помещают в реактор, наполненный инертным газом (аргон) при комнатной температуре. Энергия единичного импульса – 0,01-0,03 Дж, частота импульсов – 60-150 Гц, давление в зоне воздействия единичного импульса –  $3 \cdot 10^8$  Па.

При неоднократном сближении электродов образуется слой в виде пятна кристаллического кремния на алюминиевой подложке. Для выяснения фазового состава сформированного пятна с него был сделан соскоб, который затем подвергнут рентгенофазовому и электронномикроскопическому анализу на просвечивающем электронном микроскопе.

Дифрактограмма соскоба представлена на рис.2. Дифрактограмма получена на рентгеновском аппарате Rigaku Geigerflex X-Ray Diffractometer с Си K $\alpha$ -излучением.

Анализ дифрактограммы (таблица) показал, что при кристаллизации расплава кремния на алюминиевой подложке образуются нанокристаллы кремния, кристаллизующиеся в кубической сингонии (пространственная группа Fd3m) с параметром элементарной ячейки  $a = 5,43$  Å. Кристаллическая решетка расширена в сравнении с данными ASTM ( $a = 5,41$  Å). Размер наночастиц кремния, вычисленных по формуле Шерера лежит в пределах 70-600 Å.

На дифрактограмме имеются неинтенсивные линии кубического алюминия с параметром кристаллической решетки – 4,06 Å. Присутствие линий кубического алюминия обусловлено тем, что при соскобе в образец попадает и материал подложки.

На электронномикроскопическом снимке (рис.3), полученном на просвечивающем электронном микроскопе при микронных разрешениях, видно, что образуется плотная пленка нанокристаллического кремния.

Таким образом, при диспергировании кремния в импульсной плазме, создаваемой в инертной атмосфере на алюминиевой подложке, формируются нанокристаллы кремния в виде пленки.

Преимуществом предлагаемого способа является:

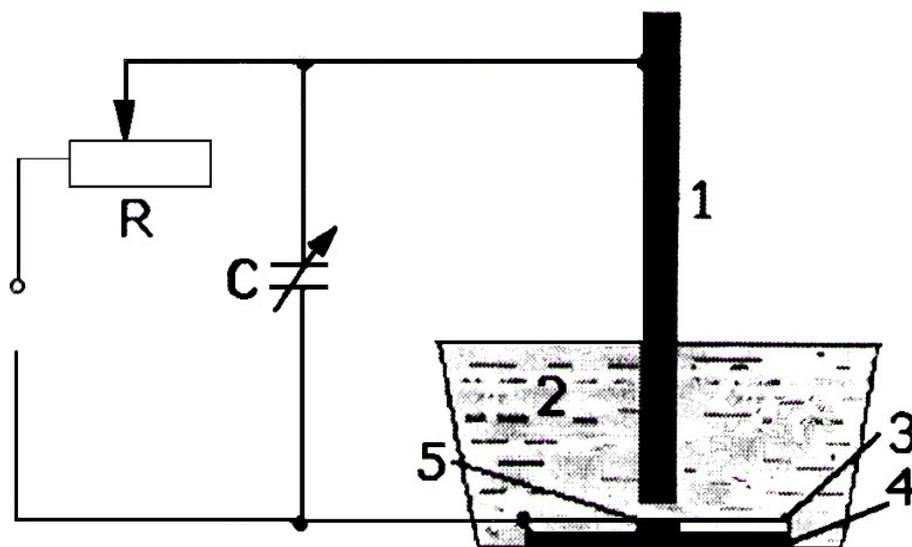
- упрощение аппаратного оформления процесса достигается за счет подключения установки с несложной электрической схемой в обычную электрическую сеть;
- возможность наноструктурирования кремния, самоорганизации нанокристаллов кремния в один и тот же момент, благодаря быстротечности единичного импульса и, поэтому, метастабильности протекания импульсной плазмы;
- высокотемпературная, высокоскоростная стабилизация формирующихся наноструктур в минимальном объеме (нет необходимости в холодильных установках);
- возможность использования кристаллического кремния вместо токсичного силана;
- замена взрывоопасного водорода инертным газом (нет необходимости в использовании противовзрывных устройств);
- следует подчеркнуть высокую экономию подводимой энергии, которая затрачивается, в основном (-90 %) (благодаря быстротечности процесса единичный импульс не успевает распространиться по поверхности электродов сколько-нибудь значительно) на наноструктурирование кремния, в то время как в методах плазмохимического газофазного осаждения 40-50 % энергии затрачивается в окружающую среду из-за большого объема зоны разряда. В предлагаемом способе под-

водимая к электродам энергия сосредоточена в объеме, не превышающем  $10^{-3}-10^{-4}$  см<sup>3</sup>, что позволяет ей сконцентрироваться в формирующейся дисперсной среде с образованием высокой удельной поверхности и, благодаря этому – нанокристаллам кремния;

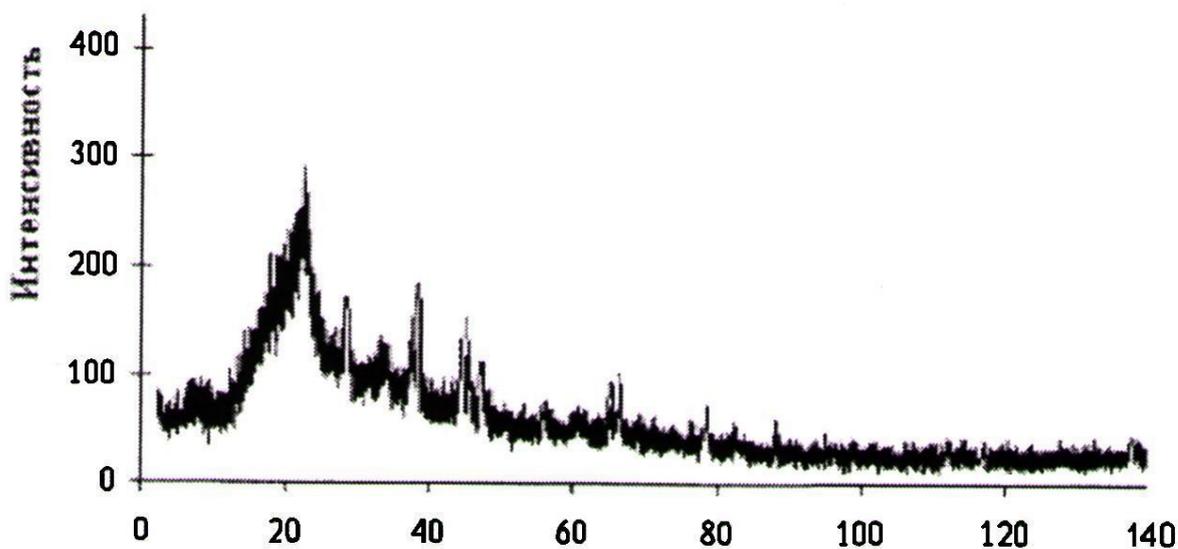
– увеличением количества кремниевых электродов, изменением их формы возможно «печата-ние» кремниевых пятен различной конфигурации на большой поверхности алюминиевой подложки.

#### Формула изобретения

Способ получения пленок нанокристаллического кремния путем парофазного осаждения, отличающийся тем, что кремний диспергируют в импульсной плазме в безкислородной среде с последующим наноструктурированием посредством самоорганизации на алюминиевой подложке с пластиковой основой при энергии единичного импульса плазмы – 0,01-0,03 Дж, частоте единичных импульсов – 60-150 Гц, давлении –  $3-10 \cdot 10^8$  Па.



Фиг. 1  
Схема обработки кремния в импульсной плазме



Фиг. 2

## Дифрактограмма соскоба с пленки нанокристаллического кремния

## Результаты анализа дифрактограммы

№	$2\theta^\circ$	$d, \text{Å}$	$I/I_0$	HKL для Si наночастиц	$a, \text{Å}$	HKL для Al	$a, \text{Å}$
1	28.36	3.1444	100	111	5.44		
2	38.38	2.3434	10			111	4.06
3	44.62	2.0291	5			200	4.06
4	47.22	1.9233	40	220	5.44		
5	56.040	1.6397	40	311	5.44		
6	65.000	1.4336	30			220	4.055
7	69.123	1.3540	20	400	5.41		
8	69.612	1.2420	25	331	5.41		
9	78.140	1.2221	5			311	4.05



Фиг. 3

Снимок пленки нанокристаллического кремния из импульсной плазмы в жидкости

Выпущено отделом подготовки материалов