

Hidrogénezett amorf Si és Ge rétegek hőkezelés okozta szerkezeti változásai

Csík Attila

MTA Atomki

Debrecen

Amorf Si és a -Si alapú ötvözetek (pl. Si-X, X=Ge, B, Sb, Al) alkalmazása:

- mikroelektronika
- optoelektronika

➤ Hidrogénezett a -Si és Ge rétegek alkalmazása a napelem technológiában

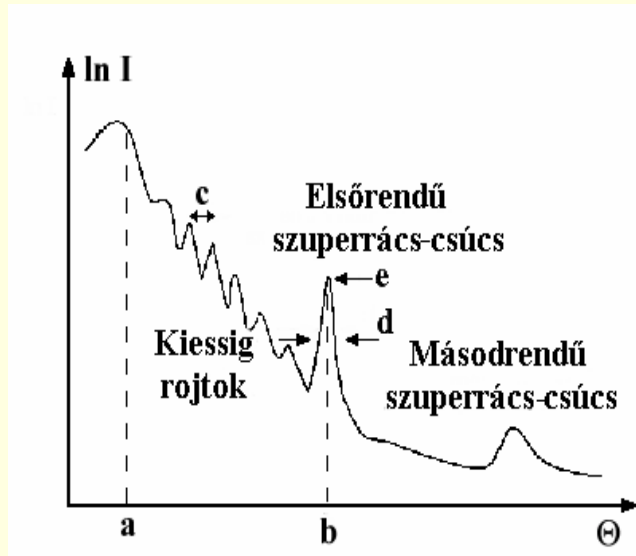
- amorf rétegekben a felszakadt kötések („*dangling bonds*”) száma jelentősen csökkenthető és növelhető a rétegek sűrűsége;
- pl. a -SiGe:H rétegben a tiltott sáv szélessége 1.1 és 1.75 eV között változtatható a H_2 tartalommal;

A széleskörű alkalmazás ellenére amorf Si(Ge)-ban viszonylag kevés diffúziós adat áll rendelkezésre.

- a -Si és Ge mint modell rendszer
 - korlátlanul oldják egymást
 - könnyű amorf rétegeket készíteni
 - nincs szemcsehatár
- Hogyan befolyásolja a porlasztás során az amorf Si és Ge rétegekbe beépített hidrogén a diffúziós folyamatokat?
 - kevés a hidrogén stabilitására vonatkozó adat az irodalomban; leginkább csak fénnyel történő megvilágítás hatását vizsgálták („*Staebler-Wronski effect*”[1]);

Hidrogénmentes és H-Si/Ge multirétegek készítése és vizsgálata

Az alacsonyszögű Bragg csúcsok intenzitása erősen függ az egyes rétegek közötti határfelületek élességétől (kémiai-fizikai).



- a - kritikus szög
- b - modulációs hossz (λ)
- c - teljes filmvastagság
- d - vastagságfluktuációk
- e - a csúcs intenzitása arányos a határfelületek simaságával

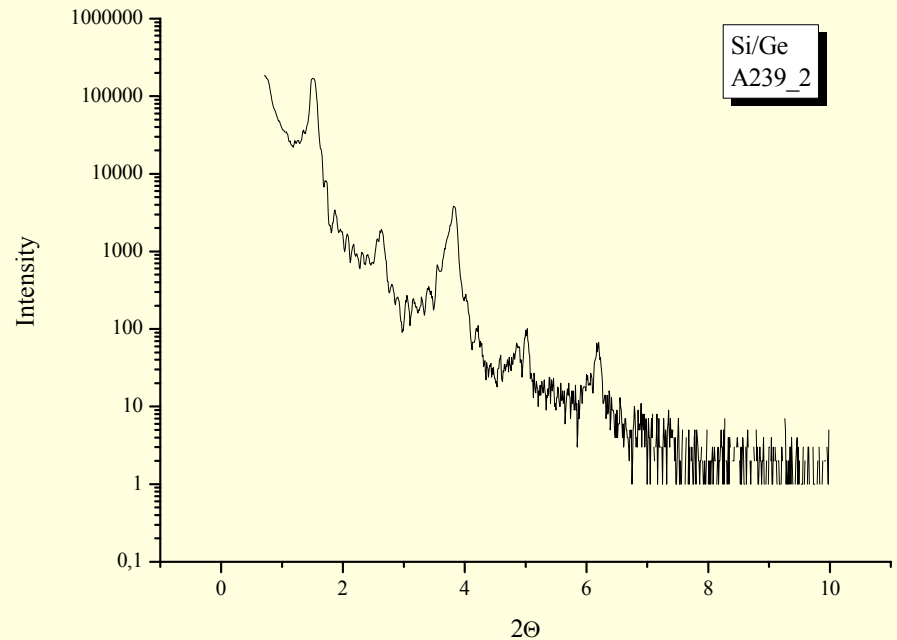
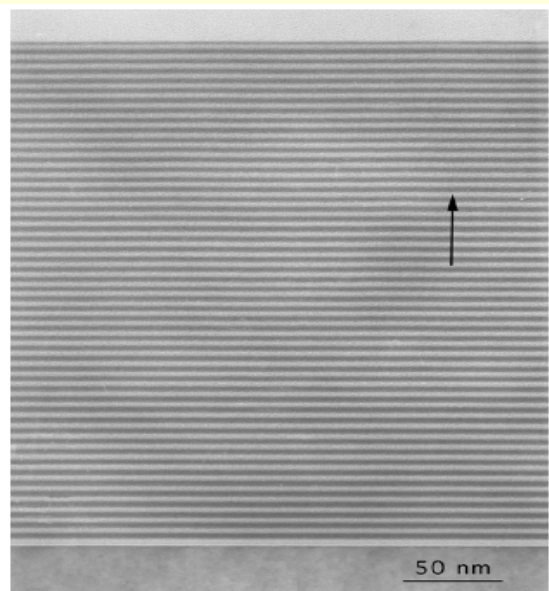
Diffúziós együttható számolása:

$$\frac{d}{dt} [\ln(I/I_o)] = -\frac{8\pi^2}{\lambda^2} D$$

Nagy érzékenység: akár 10^{-27} m²/s diffúziós együtthatók mérése

Hidrogénmentes és H-Si/Ge multirétegek készítése és vizsgálata

Mintakészítés: DC és RF magnetronos porlasztással Ar+H atmoszférában (H₂ tartalom áramlásméréssel szabályozva)

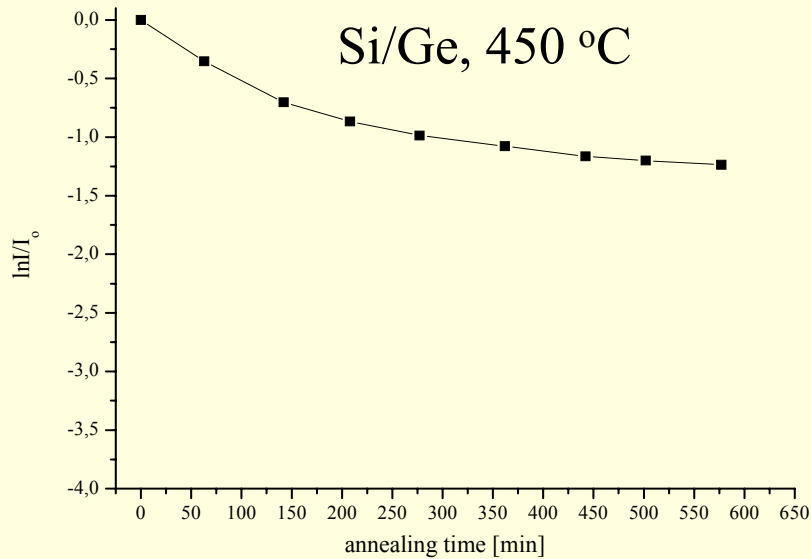


Vizsgálati módszerek: TEM (SEM) és alacsonyszögű röntgendiffrakció az $\ln(I/I_0) \sim t$ függés nyomon követése

A diffúziót két ok miatt is különbözőnek várjuk

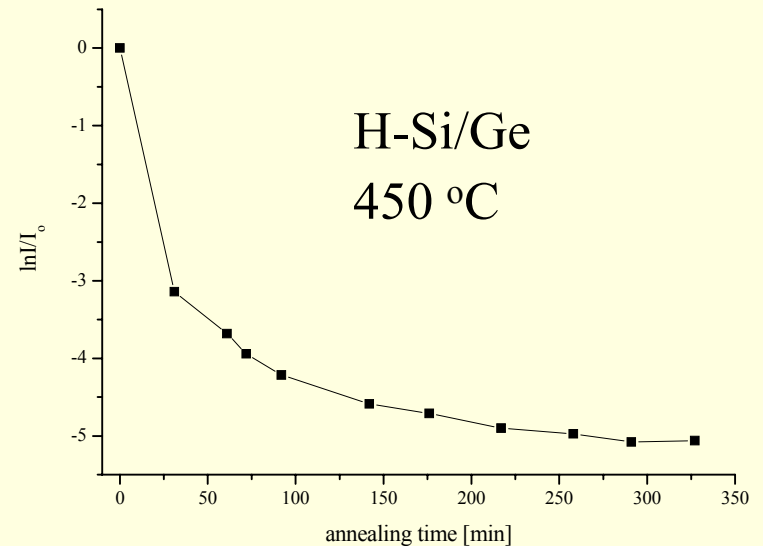
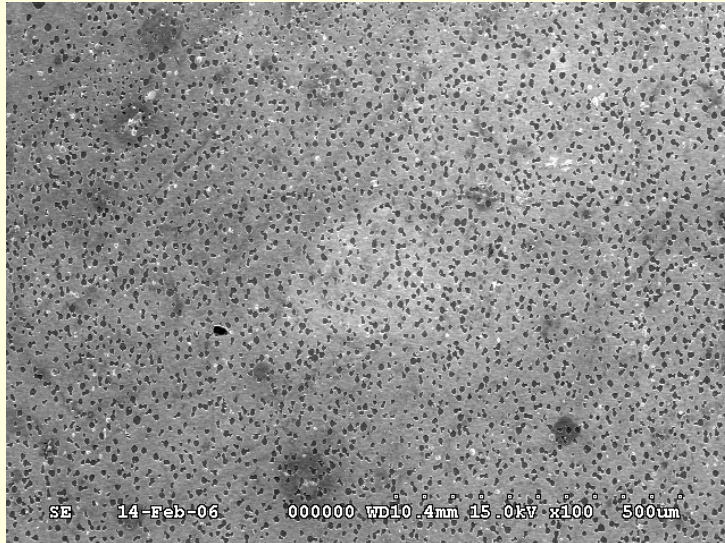
- ➔ H-Si/Ge mintában lévő kötött hidrogén befolyásolhatja a diffúzióban szerepet játszó felszakadt kötések számát, melyek gyorsíthatják vagy lassíthatják a két anyag keveredését (...a hidrogén jelenléte már eleve egy más kiindulási állapotot jelent...)
- ➔ a Si/Ge és a H-Si/Ge minták különböző sűrűségűek – nem azonos körülmények között készülnek (feltehetően a hőkezelések alatt szerkezeti relaxációval ez kompenzálódik);
- nem hidrogénezett minták is készültek a MFAban; a két hidrogénmentes mintát összehasonlítva azt lehet mondani, hogy diffúziós szempontból nincs különbség a két berendezésben készült minta között

Kísérleti eredmények (szinkrotron in-situ mérések, BESSY)



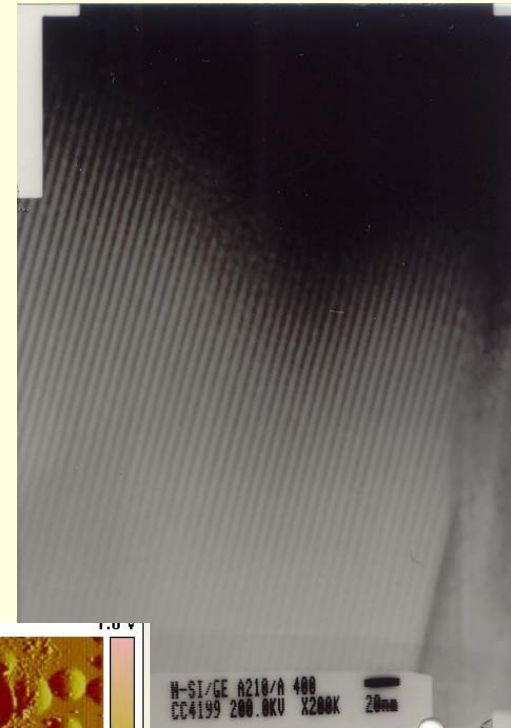
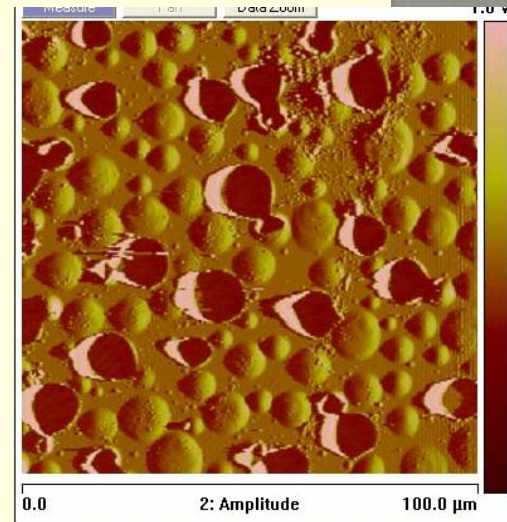
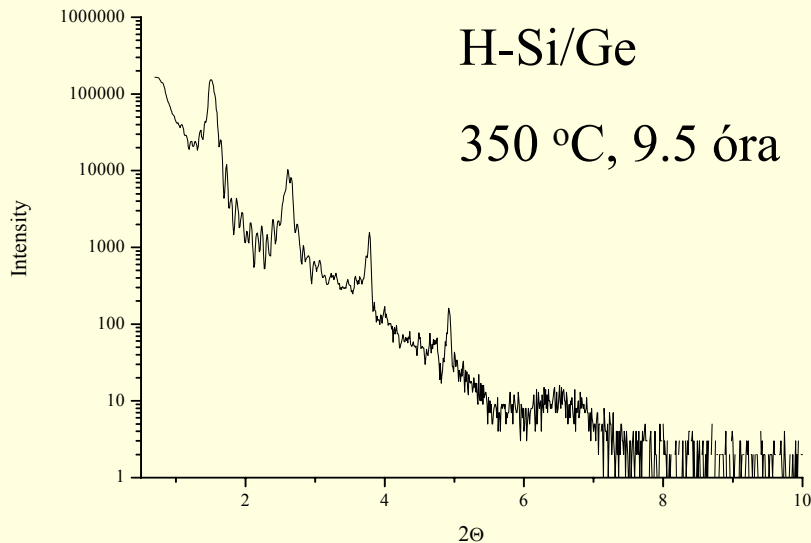
H₂ tartalom: 1.5 és 6 ml/perc

A $\ln I/I_0$ görbék jellegüket tekintve a hidrogénmentes mintákon mért eredményekhez hasonlóak



Kísérleti eredmények

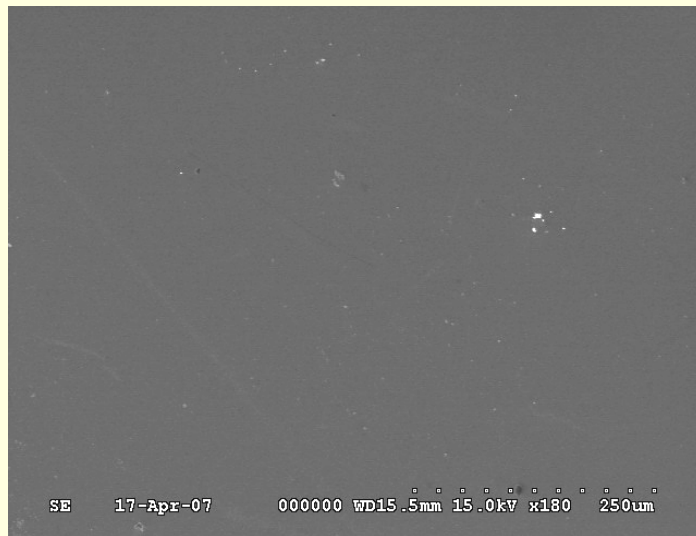
- a minta felületének feldurvulása ellenére van XRD spektrum → a rétegszerkezet degradálódása mégsem olyan drasztikus



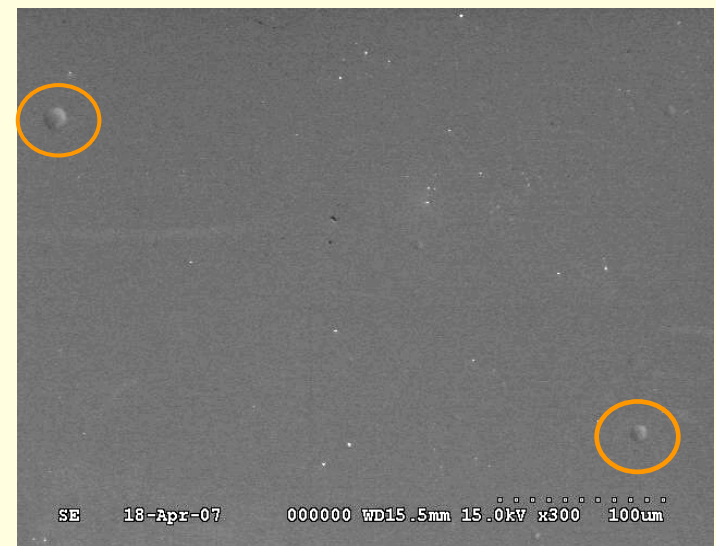
- azonos (350 – 450 °C) hőmérsékleteken rövidebb hőkezelési idők (10 perc) alatt is teljesen hasonló viselkedés figyelhető meg
 - a felület feldurvulása már a hőkezelés első néhány percében megtörténik
 - a további hőkezelések során a már jelentősen lecsökkent hidrogéntartalom melletti diffúziót „látjuk”
 - alacsonyabb hidrogéntartalmú mintákkal csökkenthető a degradáció mértéke
 - az első mérési pont elhagyásával az $\ln I/I_0$ görbék összehasonlíthatóak
 - irodalomból ismert, hogy a H-Si kötés erősebb a H-Ge kötésekénél, vagyis a H-Ge kötés instabilabb a hőkezelésekkel szemben

Alacsony hőmérsékleten végzett hőkezelések

- 150 °C-on 105 perces hőkezelés alatt nem volt megfigyelhető sem buborékképződés a minta felületén, sem az alacsonyszögű röntgendiffrakciós spektrum változása.
- ugyanazon minta másik darabjának hosszabb ideig 150 °C-on történő előhőkezelése/relaxáltatása (22 óra); a minták röntgendiffrakciós spektruma a hőkezelés során most sem változott

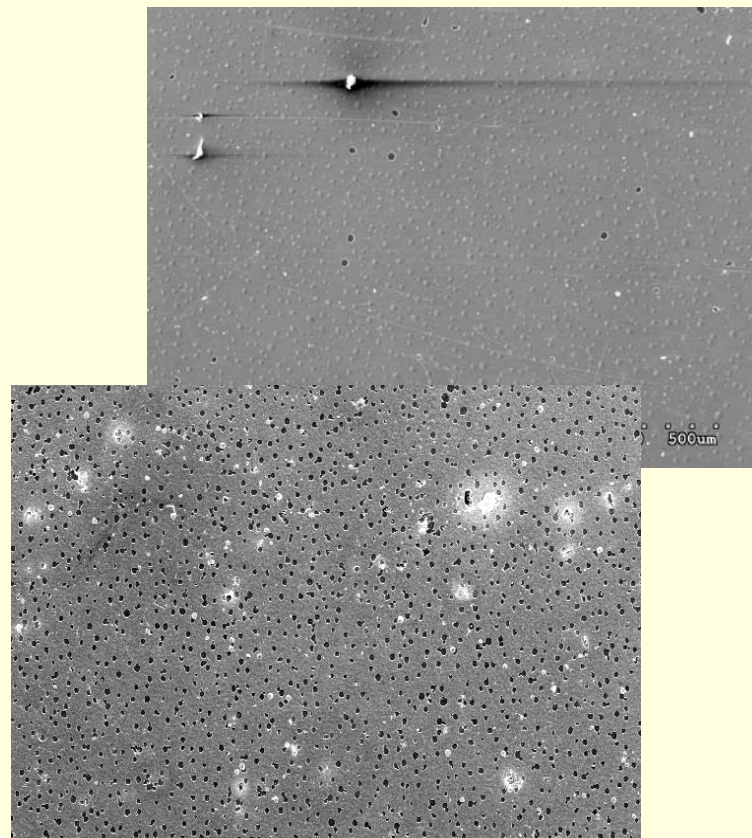
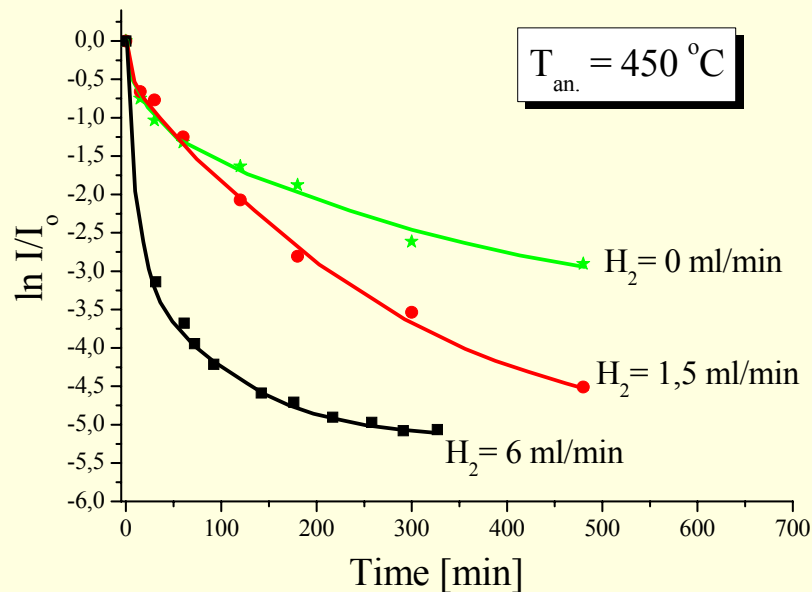


150 °C, 480 perc



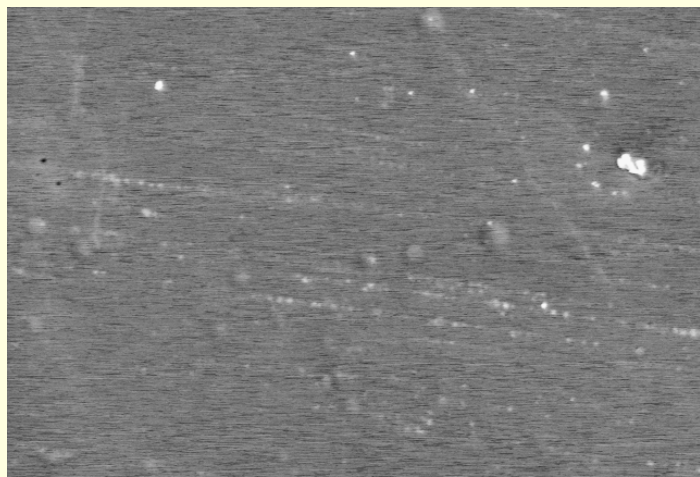
150 °C, 1320 perc

Relaxáció utáni hőkezelések Ar atmoszférában 450 °C-on

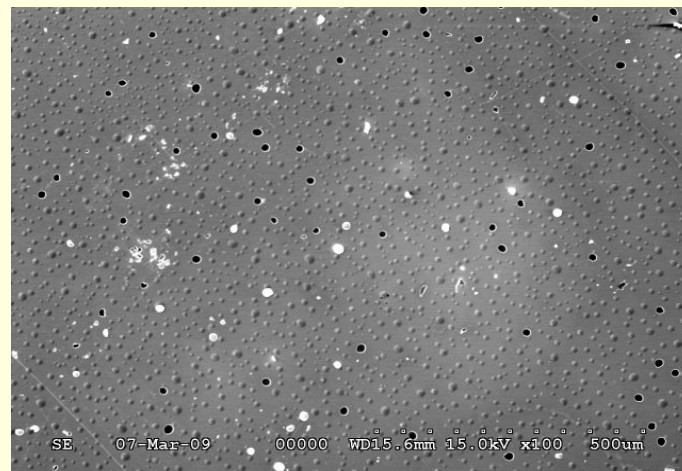


450 °C-on mindkét hidrogénezett mintán jelentős szerkezeti változás volt megfigyelhető → ez a hőmérséklet mindenképpen magas

Relaxáció utáni hőkezelések Ar atmoszférában 400 °C-on



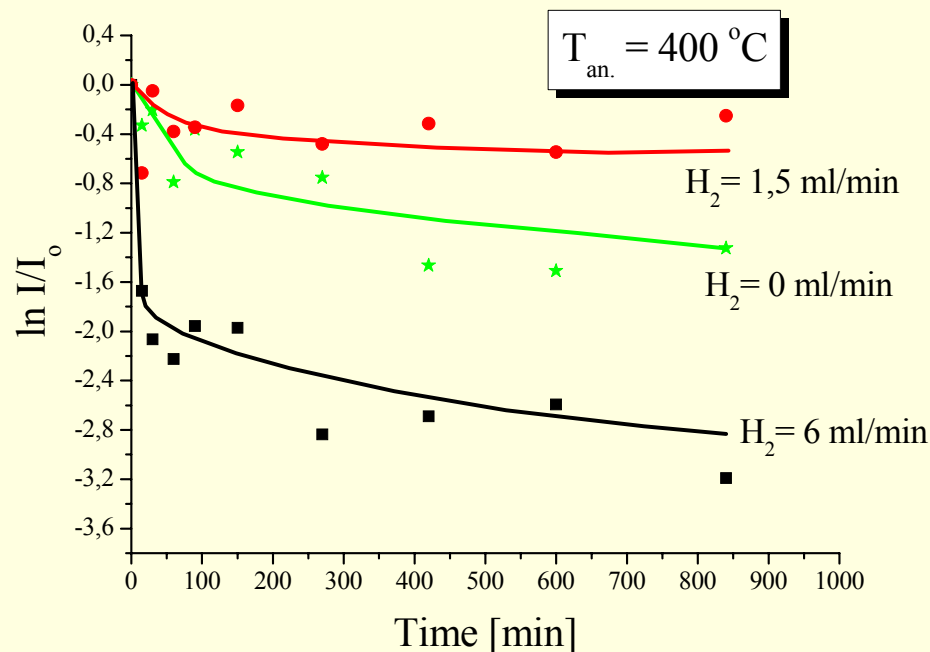
$H_2 = 1.5$ ml/perc



$H_2 = 6$ ml/perc

- 6 ml/perc H_2 tartalommal készült minták nem alkalmasak diffúziós vizsgálatra
- 1.5 ml/perc H_2 tartalommal készült mintáknál nincs kráterképződés, buborékok viszont megfigyelhetők

Relaxáció utáni hőkezelések Ar atmoszférában 400 °C-on



⇒ „a hidrogénezett mintákban a Si és Ge rétegek diffúziós keveredése lassúbb,,

- Meg kell határozni a H_2 koncentrációját ill. azt, hogy milyen formában van jelen a rétegszerkezetben (atomos vagy molekuláris)
- 1.5 ml/perc áramlási értéknél kisebb „koncentrációjú” mintákat készíteni

- ERDA - *Elastic recoil detection analysis* (rugalmasan meglökött magok analízise, $1.6 \text{ MeV } ^4\text{He}^+$) – 40 nm *a*-Si és Ge rétegek;

Hidrogén koncentráció meghatározására egy gyors és „roncsolásmentes” módszer.

- FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy* (Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia) – 40 nm *a*-Si és Ge rétegek; multiréteg ($\lambda = 3 \text{ nm}$, 25 biréteg);

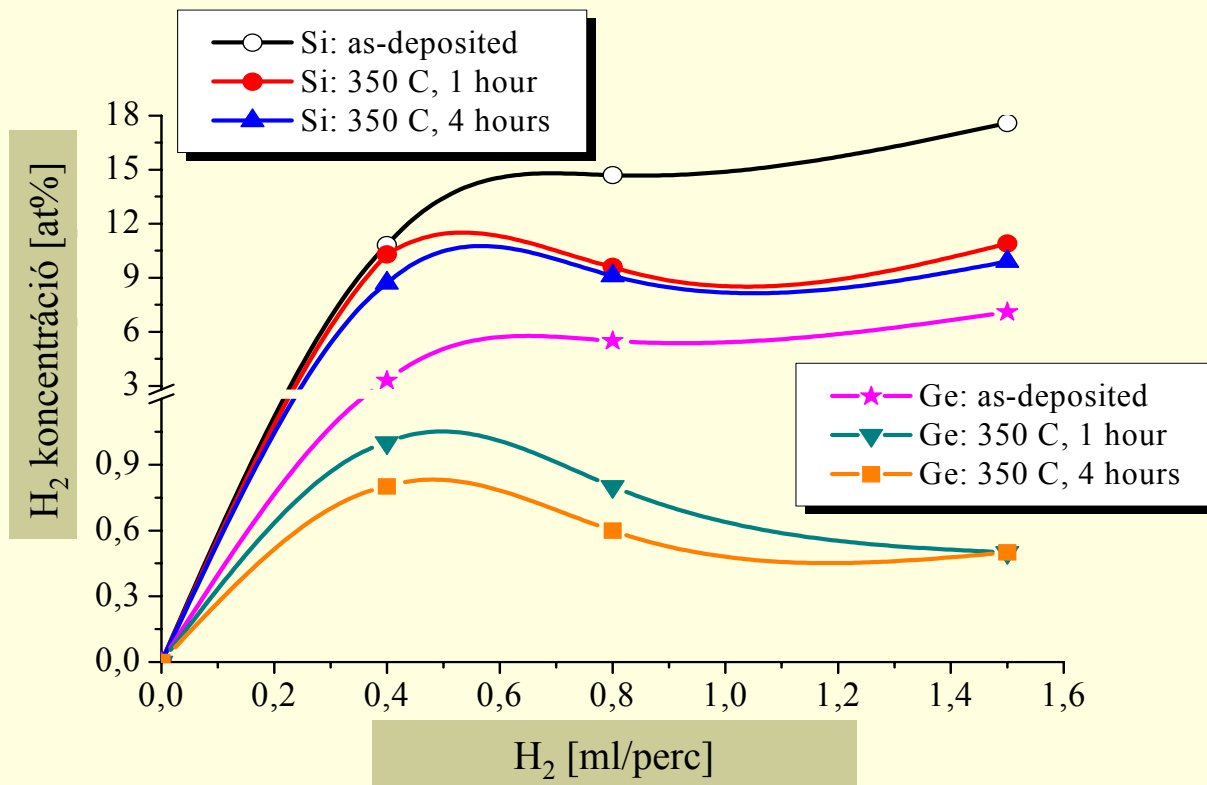
A rétegekbe beépült hidrogén koncentrációjára és kötési állapotára ad információt.

Mintakészítés: 0.4, 0.8 és 1.5 ml/perc H_2 áramlási értéknél

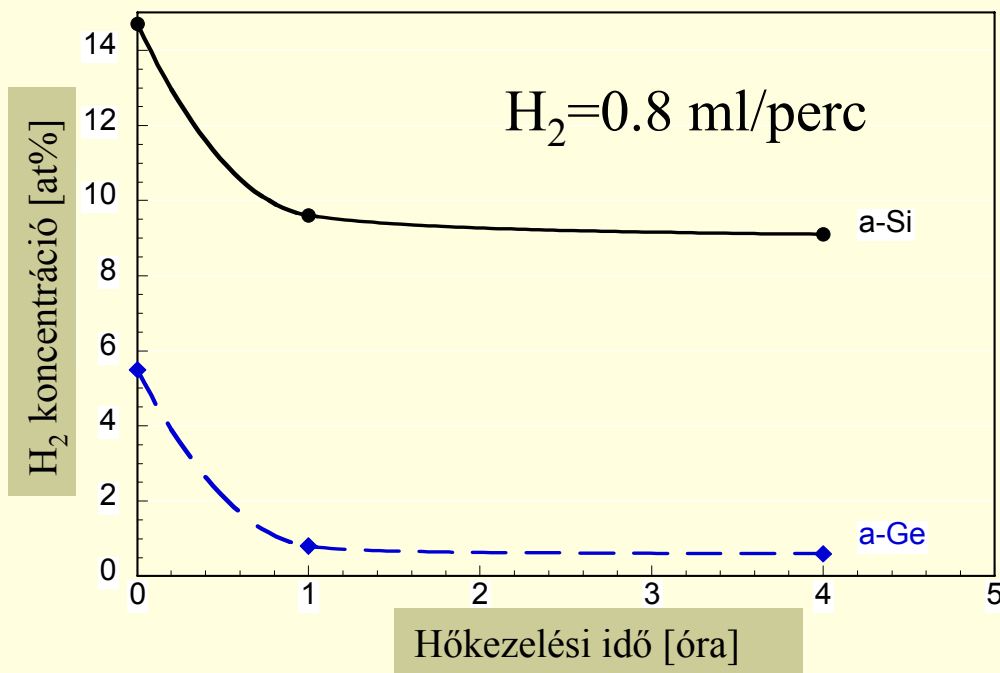
Hőkezelések: argon atmoszférában 350 és 400 °C-on 1, 4 és 10 óráig

Hidrogén koncentráció meghatározása (ERDA)

Hőkezelés: - 350 °C
- 1 és 4 óra



Hidrogén koncentráció meghatározása

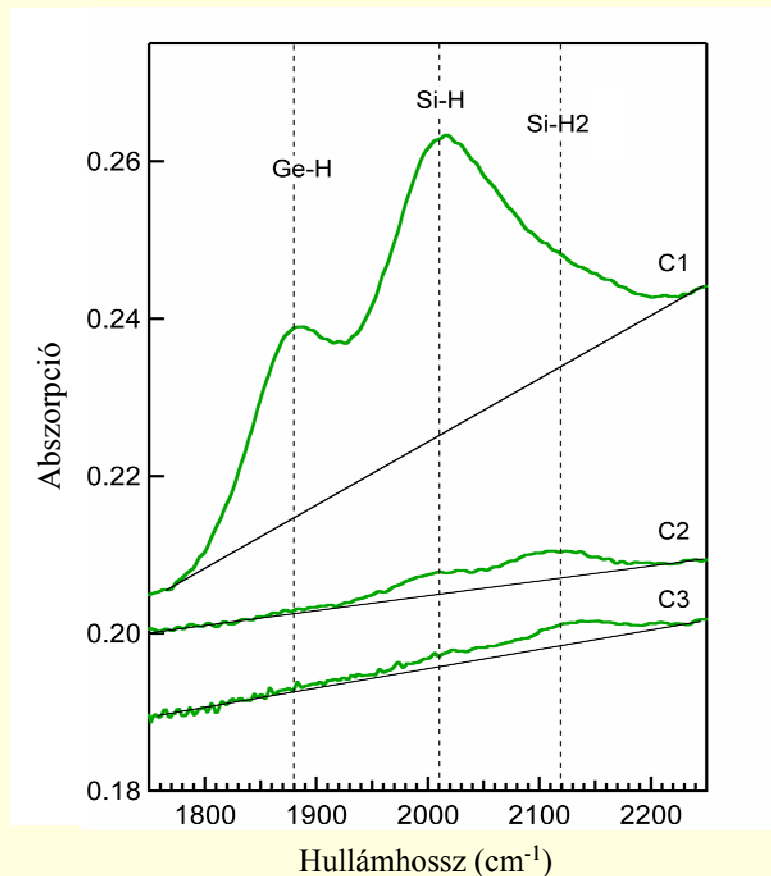


Si réteg: 14.7% $\rightarrow$ 9.6% 1 óra
után $\Rightarrow$ 34.7%-os csökkenés

Ge réteg: 5.5% $\rightarrow$ 0.8% 1 óra
után $\Rightarrow$ 85.5%-os csökkenés

$\Rightarrow$ Korábbi feltételezéssel egyezően a
hidrogén elsősorban a Ge-H
kötésekből távozik

α -Si/Ge multiréteg, $H_2 = 1.5$ ml/perc



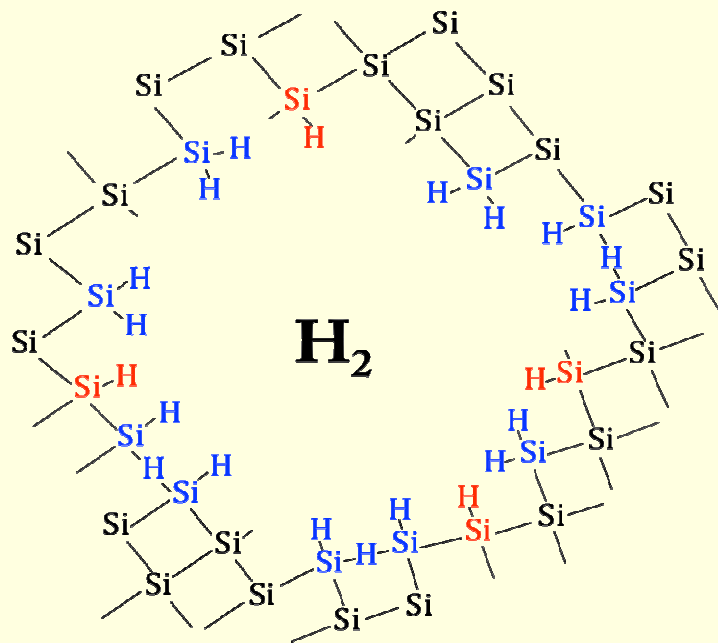
C1 – hőkezeletlen

C2 – hőkezelés 350 °C-on 1 óra

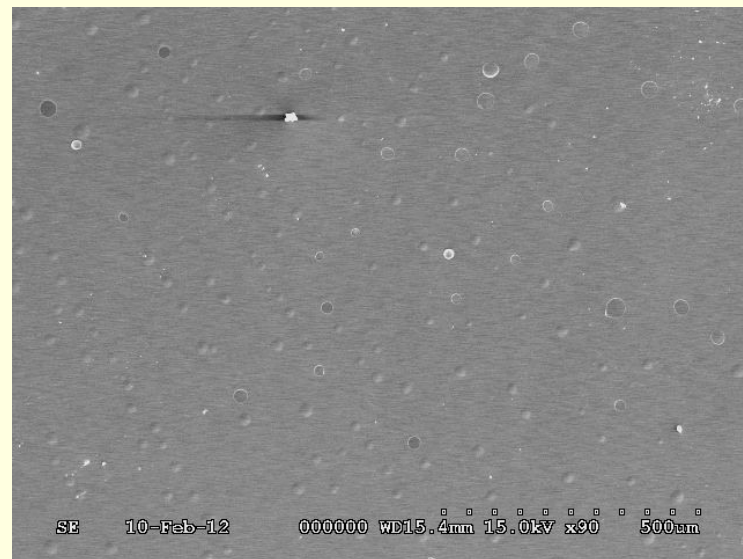
C3 – hőkezelés 350 °C-on 4 óra

Buborékok és kráterek képződése

Alacsonyszögű röntgendiffrakciós [2] és Raman [3,4] mérésekkel kimutatták, hogy az amorf mintákban számos nano-üreg képződik.



Hőkezelés hatására felszakadó H-Si(Ge) kötések révén a nano-üregek „megtelnek” molekuláris (H_2) hidrogénnel.



[2] S. Acco et. al, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 4415-4427

[3] H. Tóth et. al, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 10076-10083

[4] J. Müllerová, et. al, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5667-5671

- ERDA → a Si réteg a Ge-hoz képest több hidrogént köt meg a készítés során;
→ a hidrogén elsősorban a Ge-H kötésekől távozik (Si rétegben 34.7%-os, Ge rétegben 85.5%-os csökkenés)
- FTIR → a hidrogén Si(Ge)-H és Si-H₂ kötésekben van jelen a rétegekben;
→ hőkezelés során az amorf rendszerben meglévő nano-üregekben felgyülemlik a Si(Ge)-H kötések felszakadásával létrejövő molekuláris (H₂) hidrogén;
- XRD → „a hidrogénezett mintákban a Si és Ge rétegek diffúziós keveredése lassúbb,,

Beke Dezső

Erdélyi Zoltán

Cesare Frigeri

Serényi Miklós

Nemcsics Ákos

Nguyen Quoc Khanh

Kamarás Katalin