

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. B. 589 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1
CABLE: CENTRATOM - TELEX 490892-1

114.SMR/193 - 20

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

INCORPORATION D'OXYGENE ET EVOLUTION DE LA
MICROSTRUCTURE DES COUCHES MINCES DE Si:O:H:F

A. G. DIAS

Universidades de Lisboa
Lisboa, Portugal

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

INCORPORATION D'OXYGENE ET EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DES COUCHES MINCES
DE Si:O:H:F

A. G. Dias

Centro de Física Molecular das Universidades de Lisboa
Complexo I (IST) Av. Rovisco Pais, 1000 Lisboa - PORTUGAL

ABSTRACT

On étudie la structure et composition des couches minces de Si:O:H:F produites par décharge lumineuse de SiH₄-F₂-Ar. L'évolution de la microstructure de ces couches déduit par spectroscopie de diffusion Raman est corrélée avec sa composition obtenue par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et par spectroscopie de transmission dans l'infrarouge. Un modèle qualitatif de l'incorporation de fluor et oxygène dans ces alliages est proposé dans ce travail.

1 - INTRODUCTION

La production d'un nouveau matériau pour la conversion solaire photovoltaïque par décharge lumineuse de mélanges gazeux SiF₄-H₂ a été rapportée en 1978 par Ovshinsky et Madan (1). La présence de fluor et d'hydrogène dans la matrice de silicium a donné à ce matériau (a-Si:H:F) d'excellentes propriétés électroniques en comparaison avec le silicium amorphe hydrogéné (a-Si:H). Dans les conditions de préparation des couches microcristallines de silicium hydrogéné et fluoré une forte contamination en oxygène a été détectée par Mutsukura et al. (2), de telle sorte que seulement dans les couches dopées la phase microcristalline était présente (3).

Dans ce travail on a étudié la composition et structure des couches minces de Si:O:H:F déposées par décharge lumineuse d'un mélange gazeux de SiH₄-F₂-Ar. Mesures de spectroscopie de Raman effectuées sur des échantillons produits avec différents rapports gazeux (r=F₂/SiH₄) ont montré qu'en modifiant ce rapport la structure du matériau change d'une structure complètement amorphe (a-Si:O:H:F) à une structure multiphase constituée par des îlots de silicium microcristallin entourés par le même alliage amorphe. Cette évolution de la microstructure des couches a été corrélée avec sa composition déduite à l'aide de mesures de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford et de spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge.

2 - CONDITIONS DE PREPARATION

Les échantillons étudiés dans ce travail ont été produits dans un dispo-

sitif expérimental déjà décrit (4), qui permet le contrôle des débits gazeux de F₂ et du mélange SiH₄-Ar de façon à balayer le rapport gazeux r=F₂/SiH₄ de 0 à 0.8. Les conditions de déposition des couches, indiquées sur le Tableau I ont été établies, à exception du rapport gazeux r variable dans ce cas, de façon à produire des couches de silicium microcristallin hydrogéné pour r=0.

Tableau I - Conditions de préparation

débit total:	20 sccm	température du substrat:	300° C
pression totale:	3.8 torr	pression de base:	10 ⁻⁵ torr
fréquence r.f.:	12.9 MHz	densité de puissance:	3.4 Wcm ⁻²
r=F ₂ /SiH ₄ :	0 à 0.8	SiH ₄ /Ar:	1:10

Les mesures de spectroscopie Raman ont été faites dans une géométrie de rétrodiffusion à l'aide d'un monochromateur triple en utilisant la raie 5145 Å d'un laser d'argon de puissance inférieur à 70 mW. Les spectres de transmission infrarouge ont été enregistrés dans un spectrophotomètre Perkin Elmer 683 à double faisceau. Les spectres de rétrodiffusion de Rutherford ont été évalués par des particules α avec 1.6 MeV d'énergie détectées à 140° dans un détecteur solide semi-conducteur qui permet une résolution de 15 KeV.

3 - RESULTATS ET DISCUSSION

Dans les couches produites avec un rapport gazeux r=0 on n'a pas trouvé aucune contamination significative d'oxygène (concentration inférieur à 1%), comme on peut déduire du spectre de rétrodiffusion de Rutherford de la Fig. 1-a). Le spectre d'absorption infrarouge de la même couche, donné à la Fig. 2, nous montre seulement les raies 2000 - 2100 cm⁻¹ caractéristiques de la vibration de valence de la liaison Si-H des groupes SiH_x (x = 1,2) (5).

Le spectre de diffusion Raman présente l'aspect bien connu des échantillons de silicium microcristallin avec deux composantes centrées à 505 cm⁻¹ et à 478 cm⁻¹, comme on peut voir dans la Fig. 4. Ces deux composantes de la raie Raman sont attribuées respectivement au phonon optique (K=0) du silicium cristallin (6) et à sa "composante amorphe" ou à des modes de surface des cristallites (7). Les mesures de diffraction par les Rayons X sous incidence rasante effectuées sur l'échantillon r=0 nous a donné une estimation de la taille des cristallites de l'ordre de 85 Å.

Ajoutant du fluor à le mélange gazeux ($r > 0$) donne lieu à la déposition des alliages Si:O:H:F. Les spectres de transmission infrarouge et de rétrodiffusion de Rutherford d'une couche produite avec $r=0.7$ sont donnés aux Fig. 2 et Fig. 1-b), respectivement. Du spectre de la Fig. 1-b) on a évalué le

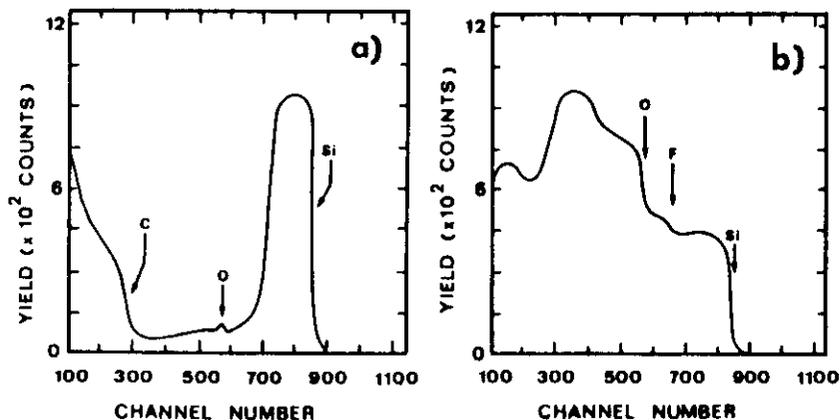


Fig.1 - Spectres de rétrodiffusion de Rutherford des couches produites avec rapports gazeux $r = F_2 / SiH_4$: a) $r = 0$; b) $r = 0.7$.

contenu en oxygène de cette couche (rapport oxygène - silicium de l'ordre de 1.8) associé à la raie principale du spectre d'infrarouge comprise dans la région $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations de valence des liaisons Si-O-Si en configurations SiO_x (8). Le contenu en fluor de cet échantillon (concentration inférieure à 10%) était associé aux raies infrarouges dans la région $900 - 940 \text{ cm}^{-1}$ (9). La croissance de la raie 2100 cm^{-1} dans la région $2000 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ du spectre d'infrarouge nous a donné une indication de la possibilité de la formation des configurations $HSiOSi_2$ dans cette couche (10). L'incorporation d'oxygène dans ces échantillons a été attribuée à l'utilisation de fluor sans pureté électronique. Le mécanisme d'incorporation d'oxygène et fluor dans ces couches sera objet d'une future publication (11).

Les échantillons produits avec des rapports gazeux entre 0.1 et 0.4 sont des alliages amorphes de Si:O:H:F comme on peut déduire des correspondants spectres de diffusion Raman de la Fig. 4. La croissance de la largeur à mi-hauteur de la composante amorphe de la raie Raman et la diminution de sa fréquence central sont indicatives d'une croissante distortion de la matrice de silicium (12), associé à l'incorporation grandissante d'oxygène dans ces couches (voir Fig. 3). L'augmentation du rapport gazeux r de 0.5 à 0.8 est

liée à une diminution du désordre, comme on peut déduire des spectres de ces échantillons qui présente deux composantes respectivement à 500 cm^{-1} et à 465 cm^{-1} .

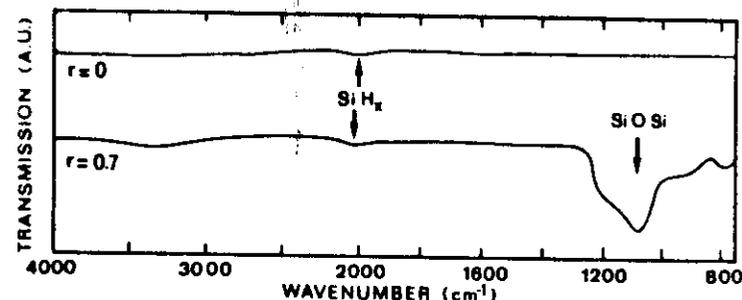


Fig.2 - Spectres de transmission dans l'infrarouge des couches produites avec rapports gazeux $r = 0$ et $r = 0.7$.

Par contre, dans les spectres de diffraction aux rayons X on a trouvé une persistance de la structure amorphe sur ces couches. Les différents résultats obtenus respectivement par spectroscopie Raman et par diffraction aux rayons X ont été déjà rapportés (13) et sont liés à la formation de "clusters" ($\leq 15 \text{ \AA}$) de silicium attribuée à des phénomènes de ségrégation

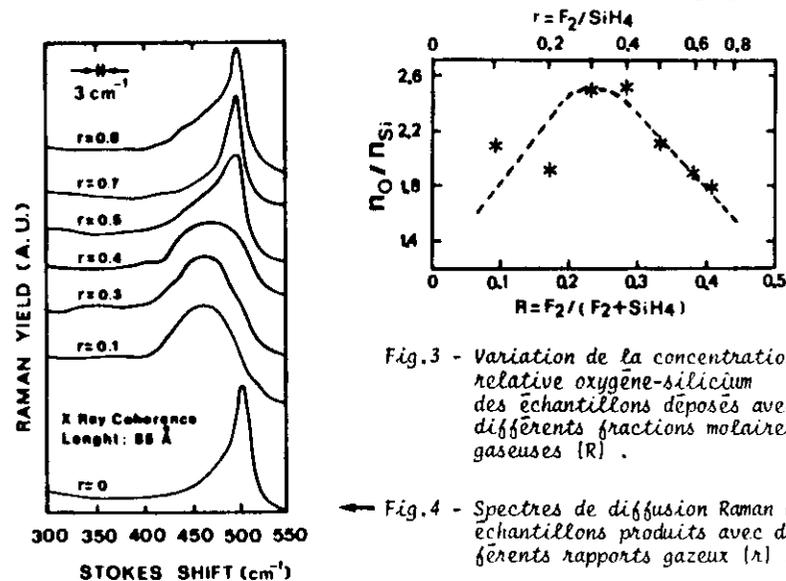


Fig.3 - Variation de la concentration relative oxygène-silicium des échantillons déposés avec différents fractions molaires gazeuses [R].

Fig.4 - Spectres de diffusion Raman des échantillons produits avec différents rapports gazeux [r].

des atomes d'oxygène et fluor dans le tissu amorphe qui entoure ces îlots. Ce modèle est cohérent avec le décroissement de la concentration relative oxygène - silicium obtenue par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford pour les couches produites avec $r \geq 0.5$ (voir Fig. 3).

4 - CONCLUSION

Nous avons obtenu par décharge luminescente d'un mélange gazeux SiH_4 - F_2 -Ar des alliages amorphes/microcristallins de Si:O:H:F. Une corrélation entre la contamination en oxygène des échantillons et la quantité de fluor introduite dans le chambre de dépôt a été observée, de telle sorte qu'on a attribué l'incorporation d'oxygène à l'utilisation de fluor sans pureté électronique.

Pour les faibles concentrations de fluor dans le mélange gazeux les couches obtenues sont des alliages amorphes de Si:O:H:F, tandis que pour les rapports gazeux r plus élevés la structure des couches est une structure multiphase constituée par "clusters" de silicium cristallin noyés dans le même alliage amorphe (14).

REMERCIEMENTS

Nous remercions M. Dr. G. Martinez (SNCI-Grenoble) et M. le Prof. Romão Dias (CQE-Lisboa) respectivement par l'utilisation de l'équipement de spectroscopie Raman et spectroscopie infrarouge.

La collaboration de M. Dr. L. Brunel (CNRS-Grenoble) aux mesures de diffraction de rayons X et de l'équipe du accélérateur du LNETI-Lisboa aux mesures de rétrodiffusion de Rutherford est aussi bien reconnue.

La disponibilité manifestée par MM. Dr. E. Bustarret et Dr. Y. Cros du CNRS-Grenoble et par M. R. C. da Silva aux nombreuses discussions sur l'interprétation des résultats expérimentaux est également bien reconnue.

REFERENCES

- 1 - S. R. Ovshinsky et A. Madan; Nature 276, 482 (1978).
- 2 - N. Mutsukura, M. Ohuchi, S. Satoh et Y. Machi; Thin Solid Films 109, 47 (1983).
- 3 - K. Tanaka et A. Matsuda; JARECT Vol. 6, Y. Hamakawa (ed.), North Holland pag. 161.
- 4 - R. Martins, A. G. Dias et L. Guimarães; J. Non-Cryst. Sol. 57, 9 (1983).
- 5 - H. Wagner et W. Beyer; Sol St. Comm. 48, 585 (1983).
- 6 - Z. Iqbal et S. Věprek; J. Phys. C. 15, 377 (1982).
- 7 - T. Okada, T. Iwaki, K. Yamamoto, H. Kasahara et K. Abe; Sol. St. Comm. 49, 809 (1984).
- 8 - S. S. Chao, G. Lucovsky, D. V. Tsu, S. Y. Lin, P. O. Richard, Y. Takagi, P. Pai, J. E. Keem et J. E. Tyler; Proc. 11th Int. Conf. on Amorph. and Liq. Semic., Rome 1985 (à paraître au J. Non-Cryst. Solids).
- 9 - R. C. da Silva, A. G. Dias, L. Guimarães et M. F. da Silva; Compte-rendus du "2º Simpósio Ibérico de Física da Matéria Condensada", Sevilla 1986.
- 10 - G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler et W. Czubytyj; Phys. Rev. B 28, 3225 (1983).
- 11 - A. G. Dias (à paraître).
- 12 - D. Beeman, R. Tsu et M. F. Thorpe; Phys. Rev. B 32, 874 (1985).
- 13 - E. Bustarret, A. Deneuille, H. Roux-Buisson et L. Brunel; J. Non-Cryst. Sol. 59-60, 205 (1983).
- 14 - A. G. Dias et E. Bustarret; Compte-rendus du "2º Simpósio Ibérico de Física da Matéria Condensada", Sevilla 1986.