

ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
На правах рукопису

МЕЛЬНИК ВІКТОР ВІКТОРОВИЧ

Прим. № \_\_\_\_\_  
УДК 538.953, 538.911,  
536.4.032.2, 53.043, 53.096

### ДИСЕРТАЦІЯ

ВПЛИВ ОЛОВА НА ФОРМУВАННЯ НАНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ В  
ПЛІВКОВИХ СПЛАВАХ  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  ТА ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ a-Si/Sn.

01.04.07 – Фізика твердого тіла  
Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико–математичних  
наук (доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ В.В. Мельник

Науковий керівник:  
Доктор фіз.-мат. наук,  
старший науковий співробітник  
Неймаш Володимир Борисович

Київ – 2018

## АНОТАЦІЯ

**Мельник В.В. Вплив олова на формування нанокристалів кремнію в плівкових сплавах  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  та шаруватих структурах a-Si/Sn - Рукопис.**

*Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут фізики Національної Академії Наук України. – Київ, 2018.*

Дисертаційна робота присвячена вивченню процесів індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію і механізмів формування нанокристалів кремнію в плівкових сплавах  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  та шаруватих структурах a-Si/Sn. Вивчено вплив домішки олова на кристалізацію аморфного кремнію методом комбінаційного розсіювання світла. Досліджено мікроструктуру плівкового сплаву  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  з використанням скануючої електронної мікроскопії, рентгенівського флуоресцентного аналізу та Оже-спектроскопії з пошаровим іонним травленням. Встановлено, що при перевищенні концентрації олова 1,5 ат.% олово виділяється у металічні мікро-кластери в аморфній матриці кремнію. Аморфний кремній починає кристалізуватись навколо кластерів олова при температурах вище 300 °C утворюючи нанокристали з домінантним розміром від 2 нм до 8 нм, залежно від концентрації олова, температури і тривалості додаткових термообробок. Об'ємна частка кристалічної фази також корелює з концентрацією олова та режимами термообробок і може досягати 80%. Продемонстровано, що фронт кристалізації поширюється від мікро-кластерів металевго олова вглиб об'єму аморфного кремнію.

Експериментально продемонстрована можливість отримання за допомогою індукованої металом кристалізації у плівкових шаруватих структурах a-Si/Sn/a-Si нанокристалів кремнію з домінантними розмірами в діапазоні одиниць нанометрів. Встановлено, що утворення нанокристалів відбувається при температурі рідкого стану олова. Частка кристалічної фази і розміри нанокристалів ростуть корельовано температурі.

Виявлено суттєве прискорення індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію в структурах a-Si/Sn/a-Si при розігріві його лазерним випромінюванням потужністю понад  $10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, порівняно з розігрівом без дії світла. Продemonстровано можливість використання випромінювання постійного лазера одночасно для створення умов індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію та вимірювання за допомогою комбінаційного розсіяння світла розмірів нанокристалів, що утворюються, і частки займаного ними об'єму.

Експериментально визначено та проаналізовано залежності розмірів та концентрації нанокристалів Si від потужності лазерних імпульсів тривалістю 10 нс та 150 мкс з довжиною хвилі 535 нм та 1070 нм в плівкових структурах a-Si/Sn/a-Si. Показано можливість ефективної індукованої оловом трансформації кремнію із аморфної фази в кристалічну за час порядку 10 нс в шарах a-Si товщиною 200 нм під дією імпульсу лазерного світла. Виявлено два етапи індукованої металом кристалізації: тривалий інкубаційний період формування кристалічних зародків та етап їх швидкого зростання за час порядку 10 нс.

Запропоновано механізм індукованої оловом кристалізації через циклічне утворення і розпад пересиченого розчину кремнію в олові евтектичного шару на межі розділу аморфного кремнію та металевого олова. Розроблена його математична модель. Використання цього механізму дає принципову фізичну можливість створення технології плавного управління розмірами нанокристалів в інтервалі 1-10 нм при переході кремнію із аморфного у кристалічний стан.

**Ключові слова:** кремній, олово, нанокристалічний кремній, аморфний кремній, тонкі плівки, кристалізація, сплав Si:Sn, індукована металом кристалізація.

## SUMMARY

**V.V. Melnyk. Tin influence on silicon nanocrystals formation in films of  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys and a-Si/Sn layered structures - Manuscript.**

*Thesis for the degree of candidate of physical and mathematical sciences, specialty 01.04.07 - solid state physics. - Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine. - Kyiv, 2018.*

The thesis is devoted to the investigation of the metal induced crystallization process of amorphous silicon and mechanisms of silicon nanocrystals formation in films of  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys and a-Si/Sn layered structures. The influence of tin impurity on amorphous silicon crystallization was investigated using the methods of Raman scattering. The microstructure of  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys films was investigated using Auger spectroscopy at ion etching, scanning electron microscopy and X-ray fluorescence microanalysis. It has been found that Tin stands out in metallic microclusters in amorphous silicon matrix if Tin concentration is more than 1,5 at.%. Amorphous silicon crystallization starts at temperatures above 300 °C. The dominant sizes of created nanocrystals are from 2 nm to 8 nm and correlated with the tin content, temperature and duration of additional heat treatment. The aggregate volume of nanocrystals in the deposited film grows correlated with the tin content and may reach 80%. It has been shown propagation of crystallization front from Tin microclusters into amorphous silicon.

The possibility to get silicon nanocrystals with dominant size in range of nanometer units using metal induced crystallization in layered film structures a-Si/Sn/a-Si has been shown experimentally. It has been found that nanocrystals formation occurs at temperature of liquid tin state. The aggregate volume of nanocrystals and average nanocrystals size grows correlated with the temperature growing.

The essential acceleration of metal induced crystallization of amorphous silicon acceleration has been found for a-Si/Sn/a-Si film structures while heating it

by laser irradiation with power over  $10^4 \text{ W/sm}^2$ , comparing to heating film without illumination. The possibility to use constant laser irradiation for creating condition for metal induced crystallization of silicon and for measuring the aggregate volume of nanocrystals and average nanocrystals size by Raman spectra simultaneously has been shown.

The aggregate volume of nanocrystals and average nanocrystals size dependency on laser impulse power for impulse durations 10 ns and 150  $\mu\text{s}$  in a-Si/Sn/a-Si film structures have been defined and analyzed. The effective transformation of silicon from amorphous phase to crystalline phase by metal induced crystallization under laser irradiation has been shown. This transformation occurred inside 200 nm silicon layers by 10 ns. Two stages for metal induced crystallization were founded: long time consuming incubation period for crystalline nucleus formation ( $\sim 10 \text{ ns}$ ) and fast stage of nucleus growing.

The crystallization mechanism involving an interfacial molten Si:Sn layer has been suggested. His mathematical model was developed. This mechanism allows creating technology to control nanocrystals size in range 1-10 nm while amorphous silicon transforms into crystalline silicon.

**Keywords:** silicon, tin, nanocrystalline silicon, amorphous silicon, thin films, crystallization, Si:Sn alloy, metal induced crystallization

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Статті в міжнародних наукових виданнях:**

1. V.B. Neimash, V.V. Melnyk, L.L. Fedorenko, P.YE. Shepeliavyi, V.V. Strilchuck, A.S. Nikolenko, M.V. Isaev, A.G. Kuzmich. Tin-induced crystallization of amorphous silicon assisted by a pulsed laser irradiation // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2017. - V. 20, N 4. - P. 396-405.
2. V.B. Neimash, V.V. Melnyk, L.L. Fedorenko, P.YE. Shepeliavyi, V.V. Strilchuck, A.S. Nikolenko, M.V. Isaev, A.G. Kuzmich. Індукована оловом кристалізація аморфного кремнію при імпульсному лазерному опроміненні // *Укаїнський фізичний журнал* – 2017. - Vol. 62, N 9. - P.806-817
3. V. Neimash, P. Shepelyavyi, G. Dovbeshko, A. O. Goushcha, M. Isaiev, V. Melnyk, O. Didukh, A. Kuzmich. Nanocrystals Growth Control during Laser Annealing of Sn:( $\alpha$ -Si) Composites // *Journal of Nanomaterials*. – 2016. – V.2016
4. В.Б. Неймаш, Г.І. Довбешко, П.Є. Шепелявий, М.А. Данько, В.В. Мельник, А.Г. Кузьмич, М. Ісаєв. Комбінаційне розсіювання світла в процесі індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію // *Укаїнський фізичний журнал*. – 2016. Т. 61, № 2.
5. V.Neimash, A.O.Goushcha, P.Shepeliavyi, V.Yukhymchuk, V.Melnyk, A.Kuzmich. Self-sustained cyclic tin induced crystallization of amorphous silicon. // *Journal of Material Research*. – 2015. - V. 30, I. 20. - P. 3116-3124. (2015)
6. V.B. Neimash, A.O. Goushcha, P.E. Shepeliavyi, V.O. Yukhymchuk, V.A. Dan'ko, V.V. Melnyk, A.G. Kuzmich. Механізм Індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію // *Укаїнський фізичний журнал*. – 2014. - Vol. 59, N 12. - P.1168-1176
7. V.B. Neimash, V.M. Poroshin, P.Ye. Shepeliavyi, V.O. Yukhymchuk, V.V. Melnyk, V.A. Makara, A.G. Kuzmich. Tin doping effect on crystallization of amorphous silicon obtained by vapor deposition in vacuum // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2013. - V.16, N4, P. 331-335.

8. V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavyi, V. Yukhymchuk, V. Melnyk, A. Kuzmich, V. Makara, A. Goushcha. Tin Induced a-Si Crystallization in Thin Films of Si-Sn Alloys // Journal of Applied Physics. -2013.-V.113. №12. P.213104-1 – 21314-6.

### **Матеріали наукових конференцій:**

1. В.Б. Неймаш, В.В. Мельник, Л.Л. Федоренко, А.С. Ніколенко, П.Є. Шепелявий, В.В. Стрільчук, М.В. Ісаєв, А.Г. Кузьмич. ІНДУКОВАНА ОЛОВОМ НАНОКРИСТАЛІЗАЦІЯ АМОΡФНОГО КРЕМНІЮ ПРИ ІМПУЛЬСНОМУ ЛАЗЕРНОМУ ОПРОМІНЕННІ. V Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» 17-19 травня 2018 р. м.Кременчук. ТЕЗИ ДОПОВІДЕЙ. С.74.
2. В.Б. Неймаш, А.С. Ніколенко, П.Є. Шепелявий, В.В. Стрільчук, П.М. Литвинчук, В.В. Мельник, І.В. Ольховик. Лазерна стимуляція індукованої оловом нанокристалізації аморфного кремнію. // Тези VIII-ї Української наукової конференції з фізики напівпровідників, Ужгород. 2–4 жовтня 2018 року. С. 216-217.
3. І. Ольховик, В. Мельник, В. Неймаш. Індукована оловом кристалізація аморфного кремнію під лазерним опроміненням // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2017": Тези доповідей. Львів - 2017
4. В.В. Мельник, В.Б. Неймаш, П.Є. Шепелявий. Індукована Оловом нанокристалізація плівок аморфного кремнію при лазерному опроміненні // IX International conference «Topical problems of semiconductor physics» : Тези доповідей. – Трускавець – 2016.
5. В.В. Мельник, В.Б. Неймаш, П.Є. Шепелявий. Індукована Оловом нанокристалізація плівок аморфного кремнію при лазерному опроміненні // IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» : Тези доповідей. – Кременчук – 2016.
6. В.В. Мельник, В.Б. Неймаш, П.Є. Шепелявий. Індукована оловом нанокристалізація аморфного кремнію при лазерному опроміненні // Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «ЛАШКАРЬОВСЬКІ ЧИТАННЯ – 2016», Тези доповідей. – Київ: 2016.

7. В.В. Мельник, В.Б. Неймаш, А.Г. Кузьмич. Стимульована оловом нанокристалізації тонких плівок кремнію // «НАУКА ХХІ СТОРІЧЧЯ: СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ФІЗИКИ»: Тези доповідей. – Київ – 2015.
8. В.Б. Неймаш, В.В. Мельник, О. Гуца та ін. Евтектичний механізм низькотемпературного формування плівкового нанокремнію // III Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» : Тези доповідей. – Кременчук – 2014.
9. Vlad Neimash, Vladimir Poroshin, Petro Shepelyaviy, Volodymyr Yukhymchuk, Viktor Melnyk, Andrey Kuzmich. TIN INDUCED a-Si CRYSTALLIZATION in Si-Sn ALLOYS THIN FILMS // Nanostructured Materials and Nanotechnology. - 2013.



## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....</b>	<b>11</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>12</b>
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>22</b>
1.1. Вплив домішки олова на властивості кремнію.....	22
1.2. Металами індукована кристалізація аморфних напівпровідників.....	24
1.3. Особливості оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію...	28
Висновки до розділу 1. Постановка задачі дослідження.....	33
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ І ОБРОБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ.....</b>	<b>36</b>
2.1. Об'єкти досліджень та підготовка експериментальних зразків.....	36
2.2. Методи досліджень тонких плівок кремнію.....	36
2.2.1. Спектроскопія комбінаційного розсіяння світла та методика аналізу фазового складу тонкоплівкового кремнію.....	36
2.2.2. Дослідження вмісту та розподілу домішок у тонкоплівковому кремнії методом Оже-електронної спектроскопії.....	42
2.2.3. Рентгенівський флуоресцентний аналіз.....	43
2.2.4. Електронна мікроскопія.....	43
<b>РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ КРЕМНІЮ З ОЛОВОМ.....</b>	<b>44</b>
3.1 Експеримент.....	44
3.2 Результати та обговорення.....	45
3.3. Механізм сприяння переходу кремнію із аморфного в кристалічний стан оловом .....	57
Висновки до розділу 3.....	60
<b>РОЗДІЛ 4. ІНДУКОВАНА ОЛОВОМ КРИСТАЛІЗАЦІЯ КРЕМНІЮ В ПЛАНАРНИХ СТРУКТУРАХ a-Si/Sn.....</b>	<b>62</b>
4.1. Експеримент.....	63
4.2. Результати та обговорення.....	64
4.3. Теоретична модель індукованої оловом кристалізації a-Si.....	71

	10
Висновки до розділу 4.....	75
<b>РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ПРОЦЕСИ ОЛОВОМ ІНДУКОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ.....</b>	<b>76</b>
5.1. Вплив світла неперервного лазера на МІК в а-Si/Sn.....	76
5.1.1. Експеримент.....	76
5.1.2. Результати та обговорення.....	78
5.2. Вплив імпульсного лазерного опромінення на МІК в шаруватих структурах а-Si/Sn.....	88
5.2.1. Експеримент.....	88
5.2.2. Результати та обговорення.....	91
5.2.2.1. Дослідження впливу інтенсивності опромінення при $\lambda = 1.07$ мкм, $\tau_p = 150$ мкс.....	93
5.2.2.2. Дослідження впливу інтенсивності опромінення при $\lambda = 1.07$ мкм, $\tau_p = 10$ нс.....	95
5.2.2.3. Дослідження впливу інтенсивності опромінення при $\lambda = 535$ нм, $\tau_p = 10$ нс .....	98
Висновки до розділу 5.....	106
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>107</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>108</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

CE	—	сонячний елемент
a-Si	—	аморфний кремній
nc-Si	—	нанокристалічний кремній
c-Si	—	монокристалічний кремній
ТО	—	термообробка
РД	—	радіаційні дефекти
МІК, МІС	—	металом індукована кристалізація
ПЕМ	—	просвічуюча електронна мікроскопія
КРС	—	комбінаційне розсіювання світла
СЕМ	—	скануюча електронна мікроскопія
mc-Si	—	мікрокристалічний кремній
a-Si:H	—	аморфний гідрогенізований кремній
a-Si/Al	—	двошарова структура «аморфний кремній – алюміній»
a-Si:Sn	—	аморфний кремній, легований оловом
BSG	—	борсилікатне скло

## ВСТУП

### Актуальність теми

Інтерес до процесів фазової трансформації кремнію із аморфного у кристалічний стан зумовлено розвитком технологій управління властивостями твердих тіл та зростаючою потребою в приладах фотоелектричного перетворення енергії Сонця. Кремній залишається головним матеріалом сучасної і перспективної твердотільної електроніки. Зокрема, сонячні елементи (СЕ) на основі кремнію займають понад 80% сучасного ринку засобів сонячної енергетики. Їх розвиток йде по двом основним напрямам. Перший це – збільшення ефективності перетворення енергії світла Сонця в електричну, тобто збільшення коефіцієнту корисної дії СЕ. Другий – зменшення собівартості виготовлення СЕ і врешті вартості сонячної електроенергії.

Для традиційних напівпровідникових СЕ на одному р-п переході існують принципові фізичні обмеження ефективності. Вони зумовлені втратами тих компонент сонячного спектру, енергії яких не співпадають з шириною забороненої зони  $E_C$  напівпровідника. Кванти світла, які мають енергію  $h\nu$  менше  $E_C$ , втрачаються бо такий напівпровідник є для них прозорим і не поглинає їх. Кванти з  $h\nu > E_C$  весь надлишок енергії  $E_C - h\nu$  віддають у тепло внаслідок електрон-фононної взаємодії. Тому навіть за умов повної відсутності технічних втрат енергії (відбиття світла поверхнею СЕ, рекомбінація носіїв заряду на дефектах кристалічної структури, втрати на контактах метал-напівпровідник і т.д.) теоретична межа ефективності внутрішнього фотоефекту сонячного світла для СЕ навіть на монокристалах кремнію найвищої очистки і досконалості становить лише 26%. Сучасний рівень технологій монокристалічного кремнієвого приладобудування вже дозволяє промислове виробництво СЕ з ефективністю 20-22%. Але

подальший їх розвиток принципово не може дати більше 4% приросту ефективності.

В напрямку зниження собівартості найбільший прогрес досягнуто завдяки розробці СЕ на тонких плівках гідрогенізованого аморфного кремнію. Хоча теоретична межа їх ефективності не перевищує 12%, собівартість їх виготовлення на порядок менша порівняно із СЕ навіть на полікристалічному кремнії. Однак вони змогли скласти конкуренцію лише на ринку СЕ короткострокового використання, тому що під дією світла гідрогенезований аморфний кремній є нестабільним. Тому ефективність СЕ на його основі зменшується майже на 40% вже за рік експлуатації.

Принципово нові перспективи для сонячної енергетики відкриває нанокристалічний кремній. Завдяки розмірним ефектам при переході організації матерії від аморфної до кристалічної фази речовини властивості кремнію зазнають фундаментальних змін. Кремній стає квазіпрямозонним напівпровідником, здатним поглинати світло як і аморфний на 2 порядки ефективніше ніж моно- чи полікристалічний, але залишається набагато менш чутливим до впливу світла ніж аморфний. В інтервалі розмірів 1-10 нм кристал кремнію набуває властивостей квантової точки – ширина його забороненої зони змінюється від 1,7 еВ до 1,1 еВ. Це принципово дозволяє реалізувати ідею СЕ третього покоління – ізоморфну багатошарову гетероструктуру із кількох послідовних за напрямом світла р-п переходів, кожен із яких трансформує в електрику свою частину сонячного спектру. Теоретична межа ефективності таких СЕ – 87%.

Проблема полягає в тому, що сучасні технології не дозволяють достатньо точно керувати розміром нанокристалів в актуальному для квантово-розмірних ефектів діапазоні 1-10 нм. Наприклад, в основному нині методі виготовлення плівкового кремнію осадженням із газо-плазмової фази на початкових етапах формуються кристали достатньо малі за розміром, але їх замало порівняно з аморфною матрицею. По мірі накопичення вони ростуть паралельно з утворенням нових, формуючи безперервний ряд

розмірів до мікрометрових включно. А це унеможливорює просторове розділення шарів нанокристалів з різним розміром, необхідне для побудови СЕ у вигляді каскаду р-п переходів з різною шириною забороненої зони. Саме нагальна практична потреба в технологіях контролю якості плівкового нанокремнію для СЕ зумовлює актуальність наукових досліджень фізичних факторів впливу на процеси утворення, росту та накопичення нанометрових кристалів в ході кристалізації аморфного кремнію.

Серед ефективних факторів впливу на властивості кремнію особливе місце займає легування домішкою олова. Олово, будучи елементом ізовалентним кремнію, не створює в його забороненій зоні енергетичних рівнів і тому не впливає на його електричні та рекомбінаційні властивості. В той же час, атоми олова мають ковалентний радіус значно більший ніж кремнію і тому створюють значні деформаційні напруження у його кристалічній ґратці. Ці напруження впливають на процеси радіаційного і термічного дефектоутворення і дозволяють суттєво покращити радіаційну стійкість і термічну стабільність параметрів кремнію та відповідно електронних приладів на його основі. Стосовно здатності олова впливати на кристалізаційні процеси в кремнії відомо значно менше.

В Інституті фізики НАН України в 2011 році було вперше виявлено утворення і термічно стимульований ріст нанокристалів кремнію в плівковому сплаві кремній-олово. Характерно, що легування невеликою кількістю олова приводить до формування в аморфній матриці кремнію нанокристалів розміром саме одиниці нанометрів вже при температурі 300 °С, що відкриває принципову перспективу використання гнучких полімерних підкладок і рулонних технологій виробництва плівкового нанокремнію. Відомі на той час механізми впливу інших металів не могли пояснити спостережувані ефекти. Що і послужило початковим поштовхом для проведення досліджень з метою поглиблення знань про фізичну природу впливу олова на кристалізацію аморфного кремнію, результати яких відображені у даній дисертації.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота виконувалась в лабораторії радіаційних технологій Інституту фізики Національної академії наук України в рамках наукових тем № 1.4. В/155 “Розробка фізичних принципів радіаційних технологій модифікації властивостей кремнієвих кристалічних, аморфних та композитних матеріалів.”, номер державної реєстрації 0111U000480, № 1.4. В/176 “Фізичні принципи технологій модифікації властивостей аморфного і кристалічного кремнію за допомогою легування елементами IV групи та іонізуючої радіації.”, номер державної реєстрації 0114U002481 та № 1.4. В/187 “Термо-радіаційна модифікація мікроструктури кремнію з ізовалентними домішками.”, номер державної реєстрації 0117U004440.

### **Мета роботи і завдання досліджень**

**Метою роботи** було встановлення механізму впливу олова на термічну кристалізацію аморфного кремнію у плівкових сплавах  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  та шаруватих структурах a-Si/Sn та оцінка можливості його використання для управління розмірами нанокристалів.

Для досягнення мети роботи поставлено наступні завдання:

1. Дослідити вплив легування оловом аморфного кремнію на утворення та еволюцію нанокристалів, а також дослідити вплив термообробок на мікроструктуру і розподіл домішок в аморфних сплавах кремній-олово з метою визначити придатність атомів олова до ролі зародків для формування нанокристалів під час термічної кристалізації аморфного кремнію.
2. Дослідити залежності розміру та частки об'єму нанокристалів, що утворюються в наслідок індукованої оловом кристалізації a-Si в шаруватих структурах Si/Sn/Si, від їх архітектури та умов теплових обробок. Встановити головні фізичні фактори, які визначають процеси трансформації кремнію із аморфного у кристалічний стан за участю олова.

3. Дослідити вплив головних параметрів світла лазерів імпульсної та неперервної дії на формування нанокристалів кремнію в шаруватих структурах Si/Sn, Si/Sn/Si при різних умовах тепловідводу з метою оцінки перспектив застосування лазерного випромінювання для контролю якості аморфно-кристалічних нанокомпозитів на основі кремнію в процесі їх виробництва.

**Об'єкт дослідження** – плівкові сплави  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  та плівкові шаруваті структури a-Si/Sn та механізм впливу олова на термічну кристалізацію аморфного кремнію.

**Предмет дослідження** – індукована оловом кристалізація аморфного кремнію з утворенням нанокристалів кремнію.

**Методи дослідження:** сканувальна електронна мікроскопія; спектроскопія комбінаційного розсіювання світла; Оже-електронна спектроскопія; рентгенівський флуоресцентний аналіз

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що вперше було отримано такі результати:

1. Показано, що легування аморфного кремнію оловом в концентраціях вище 2,0 ат.% викликає утворення нанокристалів кремнію розміром порядку одиниць нанометрів в процесі формування сплаву кремній – олово при осадженні із газової фази і при термообробках в області 300-500 °С.
2. Вперше продемонстровано утворення і дендритам подібне поширення аморфно-кристалічної фази кремнію від інтерфейсу a-Si/Sn вглиб об'єму аморфного кремнію.
3. Експериментально продемонстрована можливість одержання за допомогою індукованої металом кристалізації у плівкових структурах a-Si/Sn нанокристалів кремнію з домінантними розмірами 2 - 8 нм, які займають до 80% об'єму матеріалу .
4. Експериментально виявлено прискорення індукованої оловом кристалізації аморфного Si при розігріві його лазерним випромінювання порівняно з



розігрівом без дії світла. Це може свідчити про значну роль фотоіонізації та фото-збудження атомів кремнію у процесах індукованої металом кристалізації.

5. Встановлено: вплив лазерного випромінювання на оловом індуковану кристалізацію аморфного кремнію має пороговий характер по інтенсивності та двостадійний характер по часу. На стадії росту зародків при надпорогових інтенсивностях основна частина атомів кремнію переходить із аморфного у нанокристалічний стан за час порядку 10 наносекунд.

### **Практичне значення отриманих результатів**

1. Експериментально продемонстрована можливість одержання за допомогою оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію у плівкових структурах  $\alpha$ -Si/Sn нанокристалів кремнію з домінантними розмірами порядку одиниць нанометрів відкриває перспективу виготовлення плівок прямозонного нанокристалічного кремнію з керованою шириною забороненої зони в якості дешевої і екологічної альтернативи напівпровідникам  $A_{III}B_V$ .
2. Продемонстрована в роботі можливість застосування безперервного лазерного випромінювання одночасно для створення температурних умов індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію, для вимірювання за допомогою КРС температури об'єкту обробки, розміру нанокристалів, що утворюються, і частки займаного ними об'єму може бути принциповою основою для нової технології контролю якості плівкового нанокристалічного кремнію із заданою шириною забороненої зони в процесі його виготовлення, зокрема, для сонячних елементів каскадного типу.

### **Особистий внесок здобувача** полягає в

участі у виготовленні досліджуваних зразків, в проведенні їх термообробок та вимірів їх оптичних і мікроструктурних характеристик. Здобувачем теоретично проаналізовано результати експериментальних досліджень з використанням математичних методів та спеціалізованого програмного забезпечення, а саме: проведено аналіз спектрів комбінаційного розсіяння світла для якісної та кількісної оцінки фазового складу

досліджуваних зразків. Здобувач брав активну участь в обговоренні результатів експериментальних досліджень, аналізі запропонованого на їх основі механізму кристалізації аморфного кремнію та підготовці матеріалів для подальшої публікації результатів досліджень у вигляді наукових статей і виступів на наукових конференціях.

### **Апробація результатів дисертації**

Матеріали дисертаційної роботи представлені у вигляді доповідей на міжнародних наукових конференціях:

- VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, Ужгород. 2018.
- V Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» Кременчук 2018.
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2017", Львів, 2017
- IX International conference «Topical problems of semiconductor physics», Трускавець, 2016
- IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», Кременчук, 2016
- «НАУКА ХХІ СТОРІЧЧЯ: СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ФІЗИКИ», Київ, 2015
- III Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», Кременчук, 2014.

### **Публікації**

За матеріалами дисертації опубліковано 17 наукових робіт, у тому числі 8 статей у фахових міжнародних наукових журналах та 9 тез доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

## Структура та обсяг роботи

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку цитованої літератури. Вона викладена на 118 сторінках та містить 39 рисунків, 6 таблиць і список літературних джерел (102 найменування).

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, загальні положення, формулюється мета та ставляться задачі для її досягнення, описуються використані методи дослідження плівкових напівпровідникових матеріалів, відзначається наукова новизна та практичне значення отриманих результатів досліджень.

У **першому** розділі дано короткий огляд основних літературних даних про вплив олова на властивості кремнію у різних структурних станах. Особливу увагу приділено розгляду наслідків і механізмів дії металами індукованої кристалізації аморфних напівпровідників. Також описані особливості оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію.

У **другому** розділі коротко описані застосовані в роботі методи досліджень (виготовлення плівкових сплавів Si-Sn та планарних структур Si/Sn/Si; електронна мікроскопія; комбінаційне розсіювання світла; Оже-електронна спектроскопія; рентгенівський флуорисцентний аналіз). Викладені методики обробки експериментальних даних.

У **третьому** розділі представлені результати дослідження впливу легування оловом та термообробок на мікроструктуру плівкових сплавів кремній-олово, на розподіл в них домішок, на утворення та еволюцію нанокристалів кремнію. Запропоновано новий фізичний механізм МІК аморфного кремнію як циклічного процесу утворення і розпаду розчину кремнію в олові.

У **четвертому** розділі описано просторовий перерозподіл елементного складу та формування і ріст нанокристалів Si в шаруватих структурах Si/Sn/Si під час їх осадження із газової фази та подальших термообробок. Представлено теоретичну модель механізму МІК аморфного кремнію як

циклічного процесу утворення і розпаду розчину кремнію в олові евтектичного шару на інтерфейсі  $\alpha$ -Si/Sn.

У п'ятому розділі викладено результати експериментальних досліджень впливу різних видів лазерного опромінювання на індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію у шаруватих структурах Si/Sn та Si/Sn/Si. Виконано теоретичні оцінки просторового та часового розподілу температур в полі дії лазерного променя різної тривалості та довжини хвилі.

## ГОЛОВНІ ПОЛОЖЕННЯ, ЩО ВИНОСЯТЬСЯ НА ЗАХИСТ:

1. Дисперсно розчинені в аморфному кремнії атоми олова не впливають помітним чином на його термічну кристалізацію. Значне зниження температури початку кристалізації сплаву Si-Sn відбувається лише за наявності мікроскопічних крапель металевих олова, що утворюються при перевищенні концентрації межі розчинності олова в аморфному кремнії (~1,5 ат.%). Це може означати малу ефективність олова в процесах гетерогенної кристалізації аморфного кремнію.

2. Стимулюючий вплив олова на кристалізацію аморфного кремнію здійснюється через циклічне чередування процесів утворення і розпаду розчину кремнію в олові евтектичного шару на інтерфейсі аморфний кремній – металеве олово. Рушійною силою такого «перекачування» кремнію із аморфного у кристалічний стан є різниця їх вільних енергій.

3. Циклічне повторення процесів розчинення аморфного і осадження наночастинок кристалічного кремнію в кремній-оловяній евтектиці на інтерфейсі a-Si/Sn за адіабатичних умов може продовжуватися до повного переходу аморфної фази кремнію у нанокристалічну. Мала розчинність кремнію в олові при температурах 230-400°C служить фізичним обмеженням росту кристалів кремнію величиною 2-10 нм. Ці дві обставини можуть бути принциповою основою для розробки нових технологій виробництва плівкового нанокремнію із заданою шириною забороненої зони шляхом контролю розмірів нанокристалів в процесі їх формування.

4. Оптичне лазерне випромінювання потужністю понад  $10^4 \text{ Вт/см}^2$  суттєво прискорює оловом індуквану кристалізацію аморфного кремнію при температурах вище точки плавлення олова. Причиною цього може бути зниження енергії розчинення аморфного кремнію в олові за рахунок фото-збудження та фотоіонізації його валентних електронів.

## РОЗДІЛ 1. Огляд літератури

### 1.1. Вплив домішки олова на властивості кремнію.

Легування домішкою олова є ефективним засобом впливу на фізичні властивості кремнію. Будучи ізовалентним кремнію елементом IV групи олово не створює енергетичних рівнів в забороненій зоні Si [1]. Тому легування оловом в межах розчинності не впливає на вихідні структурні, електричні, оптичні та рекомбінаційні характеристики кристалів Si. В той же час присутність атомів Sn в Si суттєво сповільнює деградацію цих характеристик під дією дефектоутворюючих впливів. Зокрема, при теплових обробках [2-4] і при опроміненні іонізуючою радіацією [4-7]. При чому олово впливає на самі процеси утворення дефектів структури кремнію, які потім стають причиною деградації параметрів кремнію. Наприклад, атоми домішки олова у кристалічному кремнії значно сповільнюють накопичення вторинних радіаційних дефектів (РД), які зумовлюють поступовий вихід з ладу електронної апаратури космічних апаратів та інших приладів, що працюють в полях підвищеної ядерної радіації [8]. Причина тому – атоми олова діють як конкурентний сток (пастка) для первинних радіаційних вакансій, виключаючи їх із процесів утворення вторинних РД. Механізм дії стоку – деформаційна взаємодія між атомом олова, яка стискає ґратку кремнію бо має більший ковалентний радіус, та кремнієвою вакансією, яку утворила радіація, що навпаки розрихлює ґратку. У випадку формування термодонорів (нанопреципітатів домішки кисню в кремнії) атоми олова гальмують їх накопичення відіграючи роль конкурентних зародків твердофазної преципітації очевидно за рахунок маси вчетверо більшої від маси кремнію.

Обидві ці властивості атомів олова у кремнії (точковий центр деформаційних напружень та масивний зародок преципітації) в принципі здатні впливати на процеси переходу кремнію із аморфного у кристалічний

стан. Однак, ця сторона впливу олова на кремній досі залишалася мало вивченою.

Відомо, що введення домішки Sn в аморфний Si суттєво зменшує його оптичну ширину забороненої зони ( $E_g$ ) [9-11]. При цьому змінюються й інші характеристики даного матеріалу. Зокрема, автори робіт [11, 12] показали, що при малих концентраціях Sn електропровідність цього сплаву має енергію активації близько  $E_g/2$ . А з ростом вмісту Sn в інтервалі значень від 1 до 2 ат.% спостерігається перехід електропровідності до стрибкового механізму. Відомо, що плівковий сплав  $Si_{1-x}Sn_x$  поглинає світло за прямозонним механізмом [13]. В той же час в роботі [14] було показано, що додавання до цього сплаву іншої ізовалентної домішки – вуглецю, змінює механізм поглинання на непрямоzonний. Атоми олова в аморфному Si можуть знаходитися в положенні заміщення тетрагональної [15] або не тетрагональної [11] конфігурації з утворенням регулярної сітки або без неї. Можливе й утворення преципітатів атомів Sn в аморфній матриці Si [12, 16]. Олово належить до числа металів, здатних індукувати перехід кремнію із аморфного в кристалічний стан внаслідок ефектів на межі розділу метал/кремній [17]. Це відбувається при відносно низькотемпературних термообробках бінарних структур з тонких плівок аморфного Si і металічного олова, нанесених на скляну підкладку [18]. Однак у роботі [19] з аналізу спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) вперше показано здатність олова, введенного у об'єм аморфного кремнію в ролі домішки, суттєво прискорювати його кристалізацію вже в процесі формування тонких плівок a-Si методом термічного розпилення у вакуумі. Для кращого розуміння, як це може бути пов'язано з металом стимульованою кристалізацією аморфних напівпровідників, розглянемо це явище більш детально.

## 1.2 Металами індукована кристалізація аморфних напівпровідників

У 1969 році, Окі та ін. [20] встановили, що аморфний Ge (a-Ge) кристалізується при несподівано низьких температурах, якщо він знаходиться в контактi з металами, такими як Al, Ag, Au, Cu. Незабаром після цього Bosnell і Voisay опублікували роботу, в якій показали, що таке зменшення температури кристалізації при контактi з металом має місце і для аморфного Si [21]. В обох дослідженнях аморфні напівпровідники (і метали) були отримані шляхом осадження після термічного випаровування у вакуумі, а для детектування кристалізації досліджували дифракцію електронів. Пізніше більш докладно цей ефект досліджували Herd і співавтори [22] та Ottaviani [23-25] з використанням електронної мікроскопії. Цей ефект отримав назву «metal-contact-induced crystallization» [22]. У наш час цей ефект зазвичай називають «metal-induced crystallization» (MIC) («металом індукована кристалізація» – дослівний переклад).

Встановлено, що процес MIC пов'язаний з перемішуванням напівпровідника і металу, тому що в металі виявляли невеликі кристаліти Si або Ge [22-25]. Зазначалося, що важливу роль у цих процесах відіграє високий коефіцієнт дифузії на інтерфейсі метал/напівпровідник.

Brodsky і Turnbull [26] припускали, що MIC проявляється внаслідок утворення низькотемпературної евтектики розплаву, що виникає коли один з двох компонентів (напівпровідник) є аморфним.

Дослідження MIC сильно просунулися вперед на початку 1990-х років завдяки застосуванню просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ). За допомогою ПЕМ з високою роздільною здатністю були досліджені процеси MIC у шаруватих структурах метал/напівпровідник, таких як c-Al/ a-Si [27], c-Ag/ a-Ge [28], і c-Ag/ a-Si [29]. Було показано, що процес MIC не спричиняє формування рідкої фази: це повністю твердотільний процес [29-31]. Крім того, при MIC в таких системах не було виявлено жодних (метастабільних) сполук метал-напівпровідник [29-31]. Металом індукована кристалізація досліджувалась також у системах Ni/a-Si [32, 33]. Був зроблений висновок,



що в такій системі МІС проходить у два кроки. Спочатку утворюється тверда фаза силіциду ( $\text{NiSi}_2$ ), який згодом мігрує в плівку  $\text{a-Si}$  з утворенням кристалічної фази кремнію [32, 33].

Відповідно МІС-процеси можна розділити на дві категорії: А та Б. Категорія А - це МІС в простих металевих напівпровідникових подвійних системах евтектики (наприклад,  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$  і  $\text{Bi}$  з  $\text{a-Si}$  або  $\text{a-Ge}$ ). Температура МІС в таких системах, як правило, низька. Категорія Б – це МІС у подвійних системах напівпровідників з перехідними металами, що утворюють силіциди з  $\text{a-Si}$  або  $\text{a-Ge}$  (наприклад,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ). Температура МІС в таких системах, як правило, досить висока.

В кінці 1990-х років, були виділені два пов'язані процеси, такі як «metal-induced layer exchange (MILE)» (дослівний переклад - металом-індукований обмін шарами [34-36] та «metal-induced lateral crystallization (MILC)» (металом індукована латеральна кристалізація) [37-39]. Було виявлено, що при МІС у, наприклад, двошаровій структурі  $\text{c-Al/a-Si}$ , тонкі шари  $\text{Al}$  і  $\text{Si}$  обмінювались місцями [34]. В результаті, при відносно низькій температурі на місці шару алюмінію виникав майже суцільний шар кристалічного кремнію.

На рис.1.1 (А) показано схематичне зображення механізму індукованої алюмінієм кристалізації аморфного кремнію у двошаровій структурі  $\text{c-Al/a-Si}$  [40]. Спочатку границі зерен алюмінію «змочуються» кремнієм. За критичної товщини "змочуючого" шару аморфного кремнію при температурі вище  $140^\circ\text{C}$  у цьому шарі починається кристалізація, причому кристалічні зерна кремнію утворюються вздовж границі зерен (кристалів) «збоку» від монокристалів алюмінію. На рис.1.1 (В) показано еволюцію МІС на границі зерна алюмінію для структури  $100\text{ нм-c-Al}/150\text{ нм-a-Si}$ . На рис.1.2 (С) приведено зображення ПЕМ (вигляд в розрізі), де видно початок утворення кристалів  $\text{Si}$  при температурі  $150^\circ\text{C}$  [41]. На рис.1.1 (D) - зображення ПЕМ (у поперечному перерізі) двошарової структури  $150\text{-нм-a-Si}/100\text{-нм-c-Al}$ . Показано зростання зародків кристалічного кремнію при нагріванні до

240 °C. При нагріванні до 280 °C, шари Si та Al практично обмінялися місцями: має місце MILE [42]. Такий процес MILE може бути дуже корисним для низькотемпературного виробництва напівпровідникових приладів, зокрема, для тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів на гнучких полімерних підкладках.

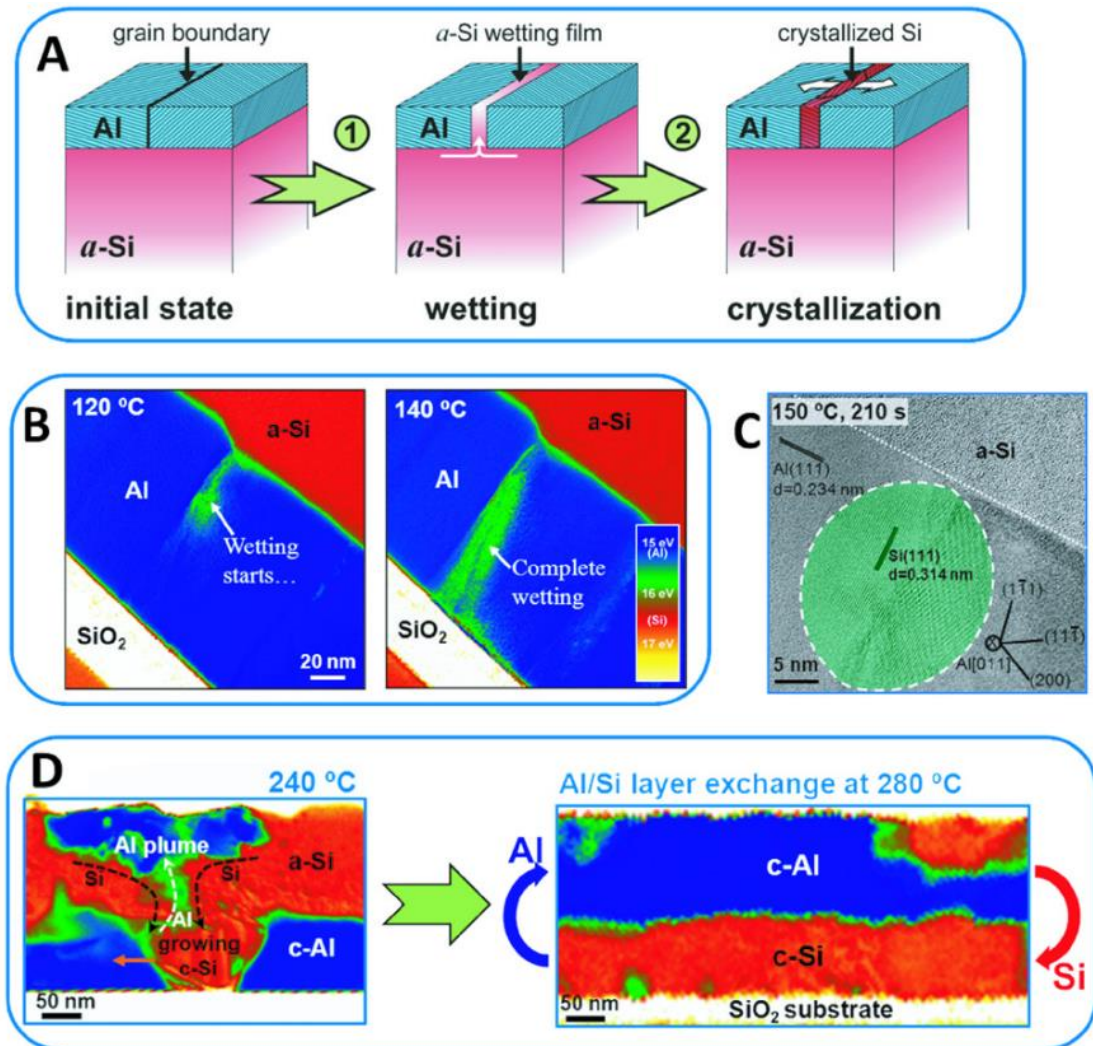


Рис. 1.1 Результати досліджень індукованої алюмінієм кристалізації різними авторами [40-42].

У MILC спочатку утворюється сполука напівпровідника з металом (наприклад, силіцид) у зоні інтерфейсу напівпровідникового аморфного шару (наприклад, a-Si), а потім утворюються кристали. При відпалі було виявлено, що кристалічна складова напівпровідника росте не тільки в області інтерфейсу метал/напівпровідник, але й за межами області. (рис.1.2 А - Е).

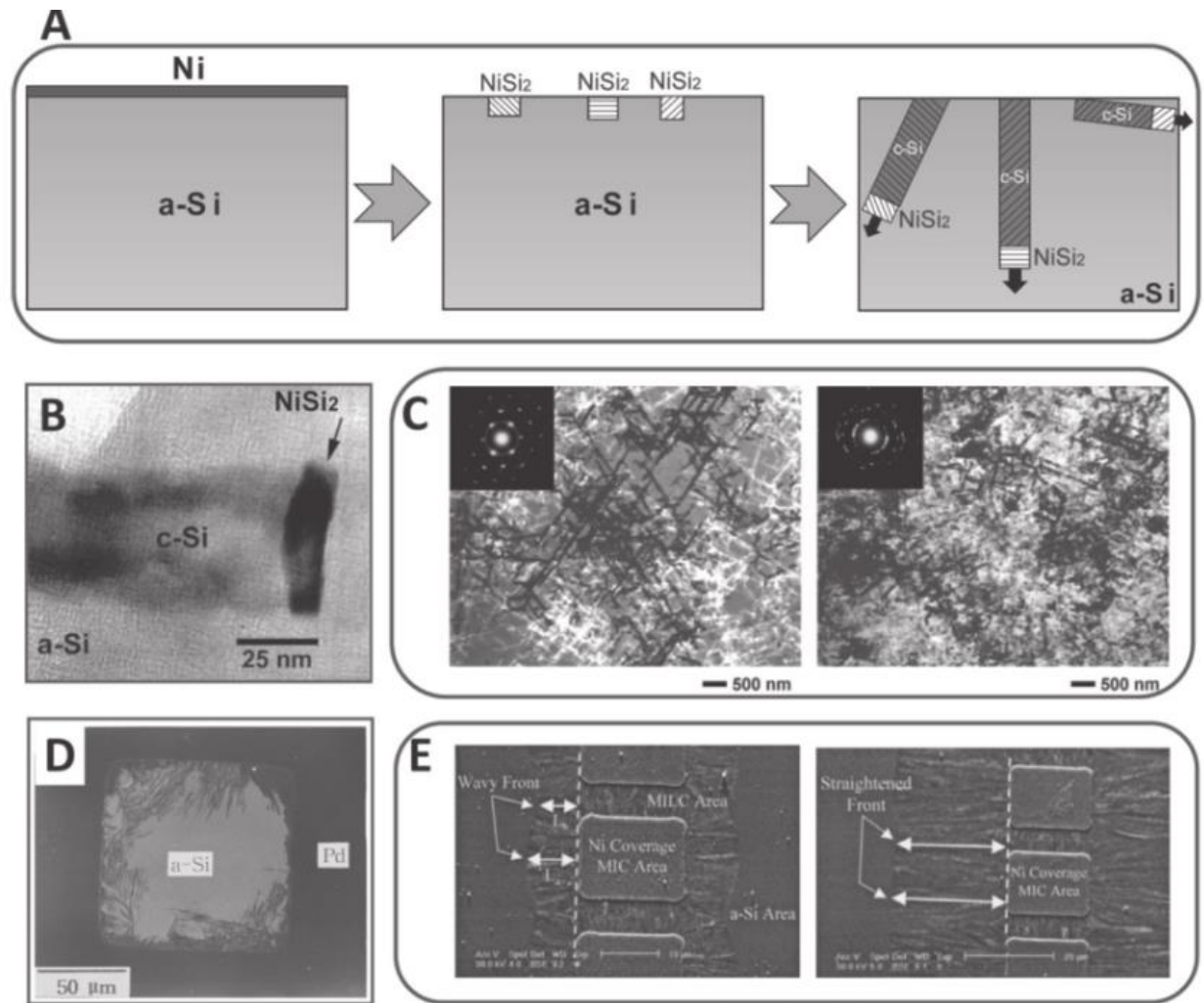


Рис. 1.2 Результати досліджень індукованої нікелем та паладієм кристалізації різними авторами [37, 39, 43].

На рис.1.2 (A) приведено схематичне зображення механізму індукованої нікелем кристалізації Si у двошаровій структурі c-Ni/a-Si. Спочатку при нагріванні на інтерфейсі Ni/Si утворюється NiSi<sub>2</sub>. Потім на границі поділу NiSi<sub>2</sub>/a-Si утворюються зародки кристалічного кремнію. NiSi<sub>2</sub>, мігруючи у товщину плівки, залишає за собою кристалічний слід.

На рис.1.2 (B) показано ПЕМ зображення мігруючого NiSi<sub>2</sub>, що залишає за собою кристалічний слід [43]. На рис.1.2 (C) - ПЕМ зображення індукованої нікелем кристалізації при термообробці 400 °C протягом 10 хв (зліва) та 30 хв (справа). Було отримано голкоподібні кристали кремнію у аморфній матриці [43]. На рис.1.2 (D) наведено зображення із оптичного мікроскопа індукованої Pd (товщина шару 4 нм) латеральної кристалізації

плівки a-Si (150 нм) після відпалу при 500 °C протягом 5 годин (оптичний мікроскоп) [37]. На рис.1.2 (Е) - індукована Ni (товщина шару 5 нм) латеральна кристалізація плівки a-Si (100 нм) після відпалу при 500 °C протягом 7 годин (ліворуч) і 21 години (праворуч) (орієнтація зображень мікроскопії зображення) [39].

Термодинаміка та кінетика процесів MIC та MILE були систематично досліджені починаючи з 2003 року [40-56]. Кінетика MIC та MILE описується на основі кількісної оцінки кінетики дифузії в шаруватих системах метал/напівпровідник за допомогою вимірювань профілю розподілу елементів по глибині за допомогою Оже-електронної спектроскопії (AES) [40, 42, 47]. Дослідження спрямовані на застосування МІК для виготовлення СЕ ведуться починаючи з 2000 року. Наприклад, тонкоплівкові сонячні батареї c-Si з ефективністю біля 8% були розроблені на основі індукованої алюмінієм кристалізації аморфного кремнію [57].

Принциповим недоліком використання алюмінієм індукованої кристалізації є те, що алюміній в кремнії є акцептором з великою розчинністю. Це значно ускладнює створення якісного інверсного шару для СЕ. Використання більшості інших металів для побудови СЕ через МІК аморфного кремнію теж проблематично через їх високу рекомбінаційну активність відносно нерівноважних носіїв заряду. Особливе місце в цьому відношенні займає олово. Це ізовалентний кремнію метал, які не створює жодних енергетичних рівнів у забороненій зоні кремнію і, відповідно, є електрично- і рекомбінаційно-нейтральним в кремнії.

### **1.3. Особливості оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію**

Олово є представником групи металів (разом з Al і Au), які формують евтектику під час MIC. Сплав Sn-Si має низьку евтектичну температуру 232 °C [58], порівняно з іншими членами групи. Jeon [58] вивчав систему Sn-Si з метою вирощування Si-нанодротів і зазначив, що Sn є сприятливим каталізатором для низькотемпературного синтезу Si-нанодротів.

Деталі його експерименту є такими. Sn плівки товщиною 500 нм наносяться на підкладки з боросилікатного скла (BSG) шляхом осадження парів термо-резистивно випаруваного олова. Поверх шару Sn осаджували кремнієву плівку товщиною 500 нм, для випаровування якого використовувався електронний пучок. Вихідними матеріалами були гранульовані чисті кремнієвий порошок (99.999%) та Sn (чистотою 99.99%). Тиск  $5 \times 10^{-6}$  Торр зберігався протягом всього осадження. Воно проводилось при температурі навколишнього середовища, і в усіх випадках відстань субстрату до джерела залишалася постійною (10 см). Потім ці двошарові структури відпалювали в печі на повітрі при різних температурах протягом 1 години. Після чого при кімнатній температурі були записані рентгенівські дифракційні картини.

Спектри рентгенівської дифракції після відпалу при різних температурах від 300 °C до 500 °C кожену годину представлені на рис. 1.3.

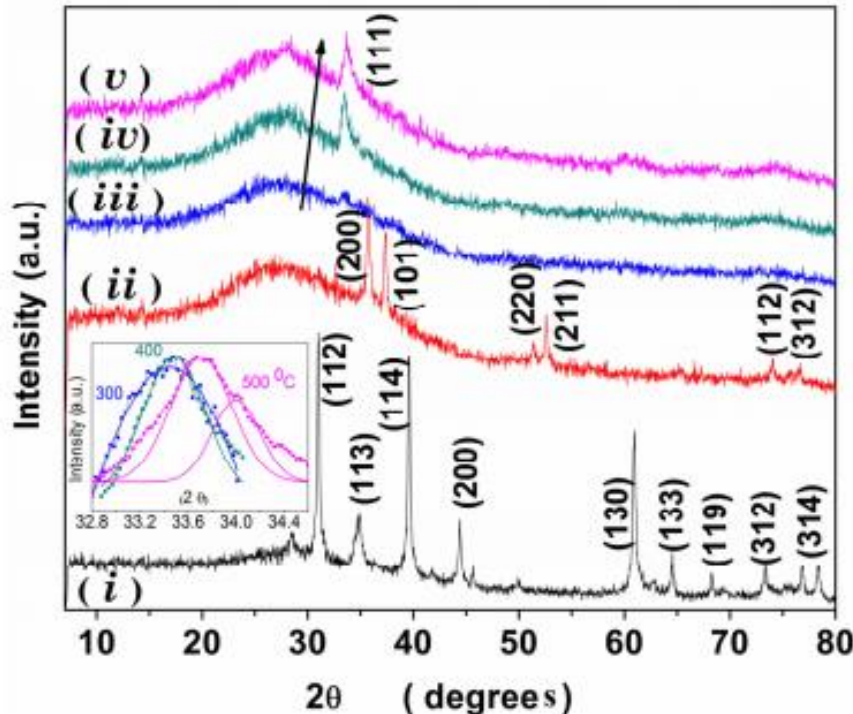


Рис. 1.3. Спектр рентгенівської дифракції плівок BSG/Sn після 15 годин відпалу (*i*), спектр вихідної структури BSG/Sn/a-Si до відпалу (*ii*) та відпаленої при 300°C (*iii*), 400°C (*iv*) та 500°C (*v*) [18].

Видно, що Sn добре кристалізується. Ідентифікується також і орторомбічна фаза  $\text{SnO}_2$  (піки індексуються відповідно до файлу PCPDF № 781063), що природно після відпалу на повітрі. В спектрі структури BSG/Sn/a-Si, спостерігається широкий дифузний горб a-Si біля  $2\theta = 27^\circ$  та кілька різких дифракційних піків, які можуть бути віднесені до площин (200), (101), (220), (211), (112) та (312) тетрагональної фази металевого Sn (піки індексуються відповідно до файлу PCPDF № 23456). При цьому немає ніяких доказів наявності кристалічного Si.

Після відпалу цієї шаруватої структури при  $300^\circ\text{C}$  протягом 1 години, відбувається дуже цікаве перетворення структури плівок. Всі піки, викликані металевим Sn, повністю зникають, рентгенівська дифракційна картина нагадує спектр плівки аморфного кремнію, за винятком дуже дифузного піку при  $2\theta = 33,58^\circ$ , що відповідає площині (111) алмазної кубічної форми Si. Інтенсивність цього піку зростає зі збільшенням температури відпалу до  $500^\circ\text{C}$ , як показано на рис. 1.3. Це вказує на те, що ступінь кристалізації Si поліпшується за рахунок підвищення температури відпалу. Проте в спектрі немає ніяких проявів кристалічного олова. Причиною цього є, мабуть, його окислення. Пік кремнію при  $2\theta = 33,58^\circ$ , алмазного кубічного кремнію (PCPDF-файл № 23345), зміщується на  $0,45^\circ$ , що може обумовлюватися деформацією плівки. Очевидно, a-Si починає кристалізуватися вже при  $300^\circ\text{C}$ , контактуючи з Sn металом. Показово, що не має доказів наявності силіцидів у системі Sn-Si навіть після відпалу при  $500^\circ\text{C}$ .

Деконволюція піку при  $2\theta = 33,58^\circ$  гауссовою функцією дозволяє краще зрозуміти механізм кристалізації a-Si. Результати показані на вставці рис. 1.3 для зразків, відпалених при 300, 400 та  $500^\circ\text{C}$ . Видно, що пік можна розбити на два піки, центровані при  $33,7^\circ$  та  $34^\circ$ . Деконтуровані вершини, встановлені за допомогою гауссової функції, показано на вставці на рис. 1.3. Центрований при  $2\theta = 34^\circ$  пік відповідає площині (113) орторомбічної фази  $\text{SnO}_2$  (PCPDF-файл № 781063). Враховуючи вплив фази  $\text{SnO}_2$  відпалених при  $500^\circ\text{C}$  зразків, розмір кристаліту оцінюється як 18 нм. Середній розмір



нанокристалів, розрахований за рівнянням Шеррера [59], збільшується від 5 нм до 14 нм з підвищенням температури відпалу від 300 до 400 °С.

Кристалографічну еволюцію фази c-Si, яка простежувалась шляхом вивчення залежності розміру кристалітів Sn і Si від температури відпалу, показано на рис. 1.4. Цікавою є область температур 200-300 °С, де кристаліти кремнію мають рівноважні розміри менше 10 нм, тобто попадають в зону дії квантово-розмірних ефектів. При чому подальший ріст їх розміру фізично обмежений, що дає принципову змогу подолати проблему неконтрольованого росту нанокристалів з часом їх накопичення, властиву існуючим технологіям. Як зазначалося вище, плівковий матеріал із таких нанокристалів кремнію є надзвичайно перспективним для виготовлення СЕ на квантових точках.

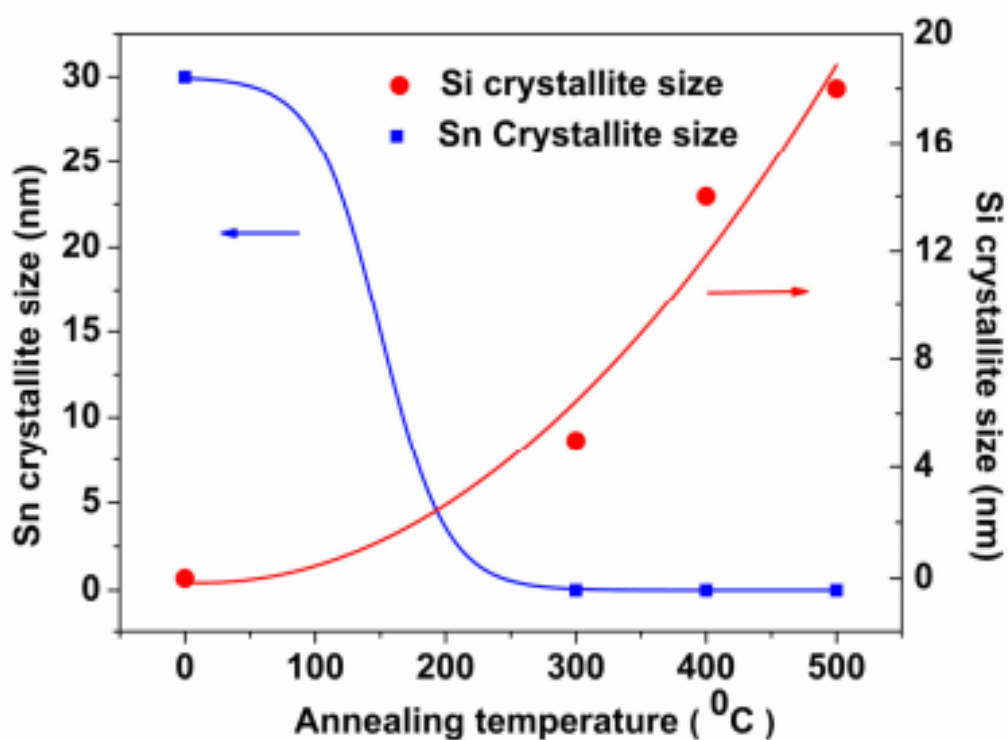


Рис. 1.4. Залежність зміни розмірів кристалітів Sn і Si від температури відпалу [18]

Експериментальним підтвердженням можливості виготовлення кристалів кремнію масштабу одиниць нанометрів за допомогою МІК можуть служити

результати роботи [19]. В ній досліджено вплив домішки олова на структуру і оптичні властивості тонких плівок аморфного кремнію. Легування кремнію оловом здійснювалося шляхом додавання 1 вагового відсотку олова у кремній, що термічно розпилювався у вакуумі для осадження плівки аморфного кремнію на кварцевих підкладках при температурі 300 °С. Методом комбінаційного розсіювання світла (КРС) встановлено, що додавання олова приводить до формування нанокристалів з домінантним розміром 3 нм в плівці аморфного кремнію вже в процесі її осадження. Подальший відпал такого аморфно-кристалічного композиту при температурах 350-750 °С веде до збільшення розміру нанокристалів у півтора рази. Контрольні плівки без олова є чисто аморфними. А при відпалах в згаданому інтервалі температур в них відбувається лише збільшення ступеню ближнього порядку. Легування оловом приводить і до суттєвого зсуву краю фундаментального оптичного поглинання такого матеріалу порівняно з чисто аморфним. Що свідчить про зменшення ширини забороненої зони.

Більш детальне дослідження впливу легування оловом кремнієвих плівок виготовлених методом термічного розпилення обох компонент на їх морфологічні та структурні властивості проведено у роботі [60]. Встановлено, що сформовані  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  плівки, з  $0.01 \leq x \leq 0.05$  у вагових відсотках, являють собою аморфно-кристалічний композит. Співвідношення об'ємів кристалічної та аморфної фаз в сформованих плівках залежить від інтегральної концентрації домішки олова і температури відпалу зразків. Зокрема, для не відпалених плівок з  $x=0.01$  доля кристалічної фази становить 85 %. Домінуючий розмір нанокристалів кремнію у аморфній матриці плівки становить  $\simeq 3.5$  нм. Мікроструктура поверхні плівок характеризується наявністю зернистого рельєфу квазісферичної форми. Розмір зерен суттєво залежить від вмісту олова і може сягати  $\sim 100$  нм. Встановлено, що ступінь однорідності розподілу домішок по товщині плівки залежить від швидкості її росту.



Виготовлені в таких же умовах (але без домішки олова) плівки мають подібний розподіл технологічних домішок, але є чисто аморфними. Зернистість рельєфу поверхні для них не спостерігається.

Результати роботи свідчать про здатність домішки олова в кремнієвих плівках ефективно стимулювати утворення нанокристалів кремнію в аморфній матриці в процесі їх осадження. На думку авторів, отримані цим методом плівки являють собою структурно однорідний наноккомпозит, що може становити інтерес для використання у фотоелектричних перетворювачах енергії.

Таким чином, як і у випадку планарних шаруватих структур Si/Sn олово у вигляді легуючої домішки може сприяти кристалізації аморфного кремнію при значно нижчих температурах. Характерно, що її результатом є формування в аморфній матриці кристалів з розмірами порядку одиниць нанометрів. Це свідчить про принципову можливість використання явища оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію для розробки нових технологій виробництва нанокремнію для приладів фотоелектричного перетворення енергії. Однак на момент початку досліджень, результати яких висвітлені в даній дисертації, в науковій літературі було накопичено занадто мало інформації про конкретні фізичні механізми МК за участю олова. Без розуміння цих механізмів важко сподіватись на створення зазначених технологій.

### **Висновки до розділу 1. Постановка задачі дослідження**

Аналіз літературних даних свідчить, що:

1. Нанокристалічний кремній є перспективним матеріалом для сонячних елементів та інших оптоелектронних приладів на квантових точках. Але існуючі технології його виготовлення не дозволяють в достатній мірі контролювати розміри нанокристалів та їх просторовий розподіл;
2. Металом індукована кристалізація дозволяє суттєво знизити початкову температуру процесу формування кристалічної фази в аморфному

кремнії. Цим створюються фізичні умови для обмеження росту розмірів кристалів в діапазоні одиниць нанометрів, де проявляються властивості кремнієвих наноточок;

3. Серед металів, придатних до МІК аморфного кремнію особливе місце належить олову. На відміну від більшості інших металів олово не створює енергетичних рівнів у забороненій зоні кремнію і тому не впливає на його електричні і рекомбінаційні параметри. Це є важливою обставиною, що значно полегшує використання олова у технологіях виготовлення електронних приладів на основі кремнію;
4. Існуючі експериментальні дані свідчать, що за участю олова можливе утворення нанокристалів як в планарних шаруватих структурах a-Si/Sn, так і в аморфних сплавах Si-Sn. Але не вдається пояснити за допомогою відомих для інших металів механізмів МІК як це відбувається;
5. Використання оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію в технологіях виготовлення і контролю якості плівкового нанокремнію потребує розуміння фізичних механізмів МІК за участю олова та факторів ефективного впливу на неї, зокрема лазерного випромінювання.

Тому в даній роботі вирішувалися наступні наукові задачі:

1. Дослідити вплив ступені легування оловом аморфного кремнію на утворення та еволюцію нанокристалів в аморфних сплавах кремній-олово, а також дослідити вплив термообробок на мікроструктуру цих сплавів і розподіл домішок в них з метою визначити придатність атомів олова до функції зародків для формування нанокристалів під час термічної кристалізації аморфного кремнію;
2. Дослідити залежності розміру та частки об'єму нанокристалів, що утворюються при кристалізації a-Si в шаруватих структурах Si/Sn/Si, від їх архітектури та умов теплових обробок. Встановити головні фізичні фактори, які визначають процеси трансформації кремнію із аморфного у кристалічний стан за участю олова;

3. Дослідити вплив потужності, тривалості дії та довжини хвилі лазерного світла імпульсної та неперервної дії на формування нанокристалів кремнію в шаруватих структурах Si/Sn, Si/Sn/Si при різних умовах теплопровідності з метою оцінки перспектив застосування лазерного випромінювання для контролю якості аморфно-кристалічних нанокompозитів на основі кремнію.

## **РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ І ОБРОБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ**

### **2.1 Об'єкти досліджень та підготовка експериментальних зразків**

У дисертаційній роботі досліджено зразки тонких плівок сплаву кремнію з оловом та тонко-плівкових планарних структур Sn/Si, Si/Sn, Si/Sn/Si на підкладках з боросилікатного скла, плавленого кварцу та монокристалічного кремнію. Зразки були отримані методом осадження на підкладки термічновипаруваних з танталової ринвочки у вакуумі порошоків Si та Sn або їх суміші. Процес осадження плівок здійснювався в установці вакуумного напилення УВН-2М-1 при залишковому тиску  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст.. Температура підкладок на момент початку осадження плівок становила  $T_s = 150\text{--}300$  °С. Товщина плівок вимірювалася за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4. Діапазон використаних товщин становив 50 – 300 нм. Для зміни фазового складу сформованих плівок кремнію зразки піддавалися відпалу в атмосфері аргону або сухого азоту в діапазоні температур від 300 °С до 550 °С.

### **2.2 Методи досліджень тонких плівок кремнію**

#### **2.2.1 Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла та методика аналізу фазового складу тонкоплівкового кремнію**

Для кристалів з розмірами в декілька нанометрів, відбувається обмеження фононів в усіх трьох вимірах. Відомо, що комбінаційне розсіювання світла (КРС) є чутливим до досконалості кристалу і локального оточення атомів та дає інформацію про симетрію кристалів і розмірні ефекти. При дослідженні кремнію з орієнтацією (100) в геометрії «на відбивання» в спектрах КРС першого порядку проявляється тільки розсіювання на повздовжніх оптичних LO фононах центра зони Брилюєна.

Для нанокристалів Si вже не проявляється трансляційна симетрія, що призводить до релаксації закону збереження імпульсу в центрі зони Брилюєна. Вплив такої релаксації на оптичні фонони першого порядку в спектрах КРС широко використовується для характеристики розмірних ефектів в нанокристалах. Для оцінки розмірів нанокристалів по спектрам КРС розглядають частотне зміщення, розширення та асиметрію смуги, в порівнянні із смугою від об'ємного кристалу. По величині цих параметрів смуги можна оцінити середні розміри нанокристалів. У роботах [61, 62] було теоретично встановлено кореляцію між розмірами нанокристалів та параметрами смуги. Зменшення об'єму трансляційної інваріантності, обумовлене межами нанокристалу, призводить до порушення закону збереження імпульсу, який строго виконується лише для кристалів великого об'єму та високої якості. В результаті знімається заборона на прояв у оптичних спектрах першого порядку коливних мод, які відповідають умові  $q \neq 0$  ( $q$ -хвильовий вектор фононів). При цьому в залежності від виду фононних дисперсійних гілок досліджуваних матеріалів, лінії КРС можуть розширюватися, а їх максимуми зміщуватися по частоті.

В більшості експериментальних робіт для аналізу спектрів КРС нанокристалічних Si використовують модель просторової кореляції фононів [61, 62]. В ній фонон з хвильовим вектором  $\vec{q}$  в нескінченному кристалі описується періодичною функцією, яка може бути представлена у вигляді:

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot e^{-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}}, \quad (2.1)$$

де  $u(\vec{q}_0, \vec{r})$  – функція з періодом ґратки.

Для nc-Si, що мають форму близьку до сфери діаметром  $L$ , фонон виявляється локалізованим. Така локалізація фононів в найпростішому випадку призводить до необхідності заміни хвильової функції  $\Phi(\vec{q}_0, \vec{r})$  на нову «обмежену» хвильову функцію  $\Psi(\vec{q}_0, \vec{r})$  у вигляді:

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = A \exp \left\{ -\frac{r^2}{2} / \left( \frac{L}{2} \right)^2 \right\} \Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot u(\vec{q}_0, \vec{r}), \quad (2.2)$$

де

$$|\Psi|^2 = A^2 \exp \left\{ -r^2 / \frac{L^2}{4} \right\}. \quad (2.3)$$

Таким чином, хвильова функція  $\Phi(\vec{q}_0, \vec{r})$  локалізується в області  $|\vec{r}| < L$  у вигляді квазірозподілу із шириною  $\sqrt{\ln 2} \cdot L$ .

Функцію (2.2) можна розкласти в ряд Фур'є:

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3 q C(\vec{q}_0, \vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad (2.4)$$

де коефіцієнти  $C(\vec{q}_0, \vec{q})$  мають вигляд:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = -\frac{A \cdot L}{(2\pi)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{L}{2} \right)^2 (q - q_0)^2 \right\}. \quad (2.5)$$

З (2.4) бачимо, що власні функції фононів «зважені» за допомогою коефіцієнтів (2.5), які включають Гаусовий множник. Це значить, що матричний елемент фононного переходу  $|\langle \vec{q}_0 | \hat{u} | \vec{q} \rangle|^2$  має значення відмінні від нуля при  $\vec{q}_0 \neq \vec{q}$ :

$$|\langle \vec{q}_0 | \hat{u} | \vec{q} \rangle|^2 = |\langle \vec{q}_0 | \hat{u} | \vec{q} \rangle| C(\vec{q}_0, \vec{q}), \quad (2.6)$$

де  $\hat{u}$  – оператор фонон-фононної взаємодії.

З (2.6) слідує, що в процесі локалізації фонону дійсно відбувається порушення правил відбору при  $\vec{q} \neq 0$ . На рис. 2.1 наведено розрахункові залежності між зсувом  $\Delta\omega$  смуги КРС, її ширини  $\Gamma$  на піввисоті та розмірами нанокристалів  $L(\text{\AA})$  [61]. Ширина смуги на пів висоті складається із суми власної ширини  $\Gamma_0$  від фонону центра зони Брилюєна і ширини  $\Gamma_1$ , яка обумовлена дисперсією фононів і не залежить від температури:

$$\Gamma^2(T) = \Gamma_0^2 \left( 1 + \frac{2}{e^x - 1} \right)^2 + \Gamma_1^2, \quad (2.7)$$

де  $x = \frac{\hbar\omega_c}{2kT}$ ,  $\omega_c = 522 \text{ см}^{-1}$  – частота смуги оптичних фононів кристалічного Si.

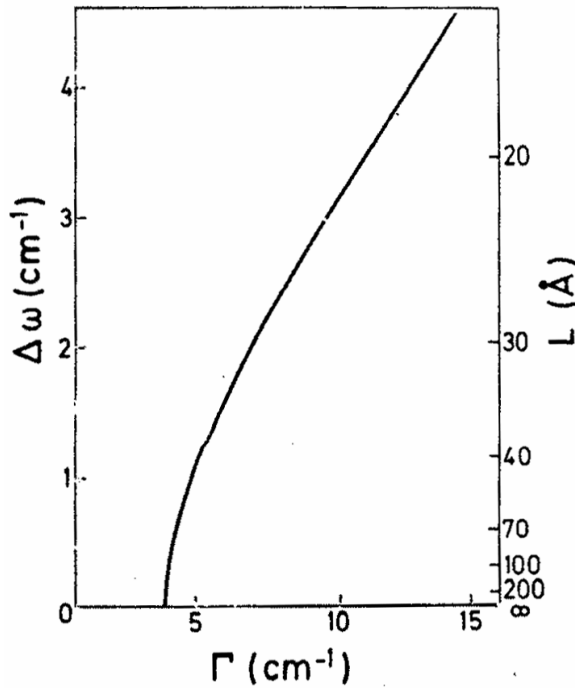


Рис. 2.1. Розрахункові залежності між зсувом  $\Delta\omega$  смуги КРС, її шириною  $\Gamma$  на піввисоті та розміром нанокристалу  $L$  (Å) для трьох різних форм nc-Si [61].

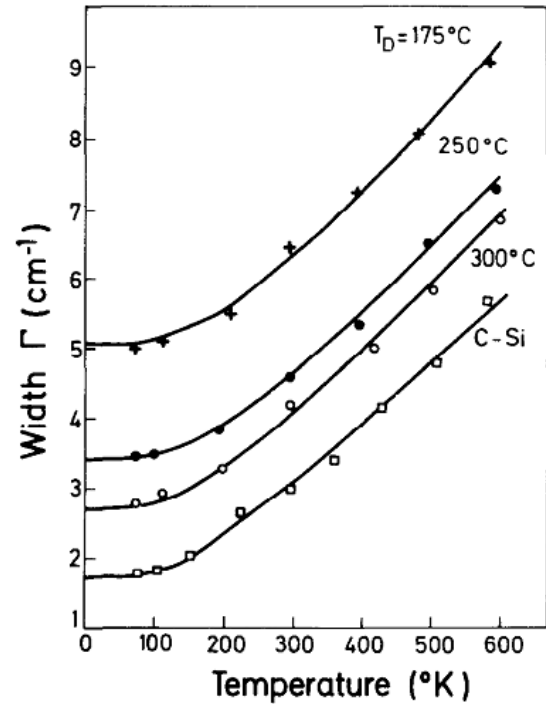


Рис. 2.2. Ширина  $\Gamma$  на пів висоті раманівської лінії при різних температурах для кристалічного Si та трьох зразків  $\mu\text{-Si}$ . Суцільні лінії представляють результати наближення (2.7) [61].

Також у роботі [61] досліджено залежність ширини раманівської лінії при різних температурах для кристалічного кремнію та трьох мікрокристалічних зразків отриманих при різних температурах осадження  $T_D$  (див. рис. 2.2). Суцільні лінії представляють результати наближення (7), параметри  $\Gamma_0$  та  $\Gamma_1$  представлені в табл. 2.1.

**Значення параметрів  $\Gamma_0$  та  $\Gamma_1$  при різних температурах осадження [61]**

Зразок	$\Gamma_1, \text{см}^{-1}$	$\Gamma_0, \text{см}^{-1}$	$\Gamma_0 / \Gamma_{0 \text{ cryst}}$
c-Si	0	1,7	1
mc-Si, $T_D = 300^\circ\text{C}$	1,8	2,0	1,18
mc-Si, $T_D = 250^\circ\text{C}$	2,7	2,1	1,24
mc-Si, $T_D = 175^\circ\text{C}$	4,4	2,5	1,47

Як було показано у роботах [63-65], при нагріві зразка лазерним випромінюванням відбувається не тільки збільшення ширини на піввисоті LO моди кристалічного кремнію, а й зміщення її положення у низькочастотну область (див. рис. 2.3). Тому при знятті спектрів КРС зі зразків тонкоплівкового кремнію необхідно вибрати такі умови, при яких нагрівання зразка буде мінімальним. З цією метою стараються забезпечити гарний тепловідвід та підбирають мінімальну потужність лазерного випромінювання, при якій можливо зареєструвати спектр. У роботі [63] показано, що використання лазерного випромінювання потужністю до  $10 \text{ мВт/мкм}^2$  забезпечує отримання спектрів КРС, низькочастотний зсув яких внаслідок нагрівання зразка є мінімальним.

Сpektри КРС вимірювалися при кімнатній температурі при збудженні випромінюванням  $\text{Ar}^+$  (довжина хвилі 488 нм) лазеру та на  $\text{Ar}^+ + \text{Kr}$  (на довжині хвилі 514.5 нм) двопроменевому спектрометрі Horiba Jobin Yvon T64000, а також 633 нм на спектрометрі Renishaw. З метою усунення нагрівання зразків в процесі вимірювання лазерним випромінюванням його потужність вибиралася мінімальною, при якій можна було зареєструвати спектр КРС і при довготривалій дії лазерного променя на зразок, з останнім не відбувалося структурних змін, які було б видно в мікроскоп або приводило до частотної зміни смуги, тощо.



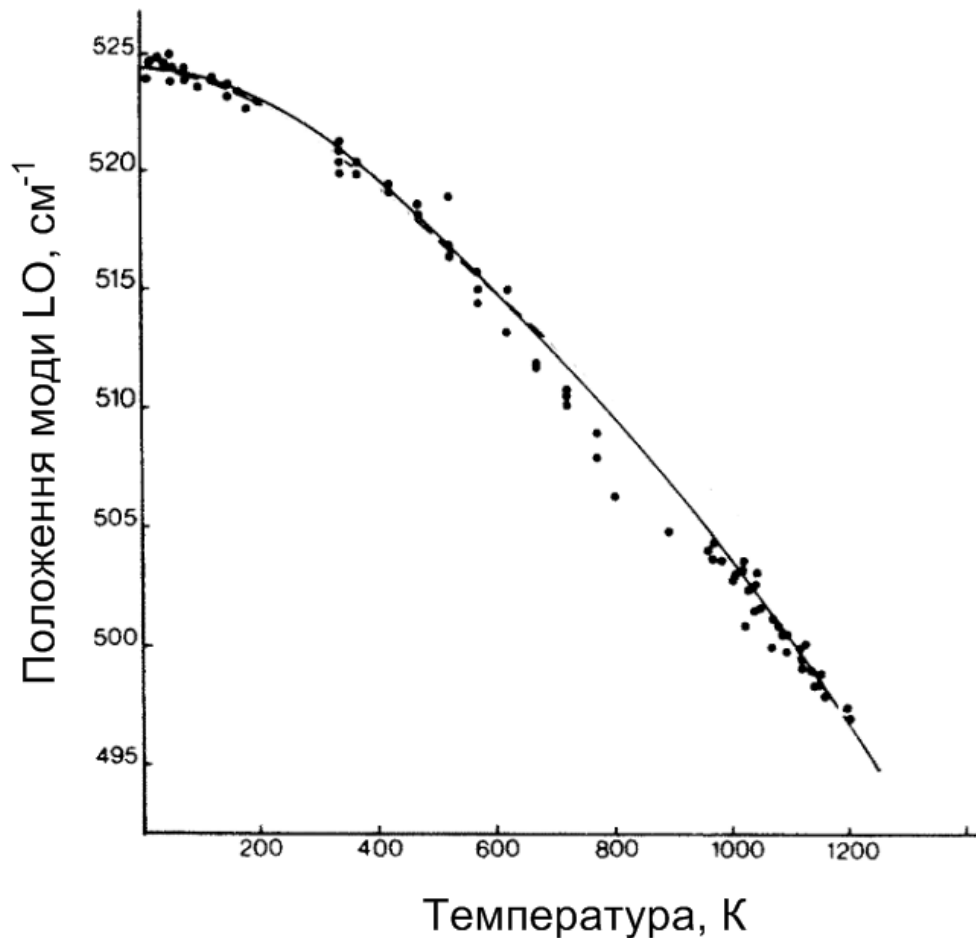


Рис. 2.3. Температурна залежність положення LO моди спектра КРС для кристалічного кремнію. Точки відповідають експериментально отриманим даним, а суцільна лінія отримана теоретично [62].

З частотного положення смуг та інтенсивності Стоксової та анти-Стоксової компонент, було оцінено значення температури зразків згідно наступного рівняння:  $n(w_S)I_S = (n(w_{AS}) + 1)I_{AS}$ , де  $I_S$  та  $I_{AS}$  є інтенсивності Стоксової та анти-Стоксової компонент,  $n(w) = 1 / (\exp(hw/2\pi k_B T) - 1)$  є Бозе-Енштейна термічний фактор,  $T$  є температура досліджуваного зразка,  $k_B$  – стала Больцмана. Обчислене значення температури зразків при збудженні спектрів лазерним випромінюванням з потужністю 5 мВт/мкм<sup>2</sup> склало  $\sim 45$  °С. Вищенаведений аналіз показує, що температура при такому вимірюванні спектрів є не великою, що не викликає частотний зсув смуг КРС. Однак при більших потужностях лазеру збудження у використаних

установках КРС можна досягти локального розігріву зразку в місці виміру до температур біля 1000 °С. Ми використовували це для дослідження МІК в процесі вимірювання КРС. Більш детально методика цих експериментів описана у 5-му розділі.

Глибина досліджуваного шару змінюється в залежності від довжини хвилі збуджуючого світла і може бути оцінена по формулі [65]:

$$L \approx 1/2\alpha, \quad (2.18)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання світла для даного матеріалу.

Для випромінювання з  $\lambda=488\text{нм}$  для аморфної та нанокристалічної фази кремнію  $\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ , тому глибина проникнення збуджуючого КРС світла складає  $\sim 50 \text{ нм}$ . Тому використання випромінювання з  $\lambda=488 \text{ нм}$  дозволило забезпечити відсутність внеску в спектр КРС розсіювання від підкладки. Особливо це актуально при формуванні нанокристалів, які зумовлюють смугу КРС з частотою досить близькою до смуги об'ємного кристалічного кремнію підкладки.

### **2.2.2 Дослідження вмісту та розподілу домішок у тонкоплівковому кремнії методом Оже-електронної спектроскопії**

Оже-електронна спектроскопія є один із найбільш поширених методів аналізу елементного складу приповерхневої області різних матеріалів [67]. Оже-спектр дає надійну кількісну інформацію про склад поверхневих шарів.

У даній роботі дослідження вмісту та розподілу домішок по товщині плівок проводилися за допомогою Оже-мікроаналізатора JAMP-9500F, межа чутливості якого становить 0,1 ат. %. Застосування методу зовнішніх еталонів для кількісного аналізу забезпечило точність вимірів не гірше  $\pm 1 \text{ ат.}\%$ . Оже-мікроаналізатор JAMP-9500F обладнаний енергодисперсійним рентгівським спектрометром INCA PentaFETx3 (OxfordInstruments, Великобританія), що дозволяє отримувати зображення поверхні зразка, використовуючи режим вторинних електронів. Діаметр зонда в режимі оже-аналізу становив  $\sim 10\text{мкм}$ .

### 2.2.3 Рентгенівський флуоресцентний аналіз

Хімічний склад поверхневого шару плівок досліджувався рентгенівським мікрозондовим аналізатором CAMEBAX SX50. Рентгенівський мікроаналіз виконують за допомогою електронно-зондового мікроаналізатора по рентгенівському спектру досліджуваної ділянки зразка. Цей метод є комбінацією рентгеноспектрального аналізу і растрової електронної мікроскопії. Він знаходить застосування там, де потрібно визначити склад зразка в мікрооб'ємах або його топографію. При цьому можна вирішувати наступні завдання: дослідження поверхні зламу; якісний і кількісний аналіз хімічного складу для ідентифікації різних фаз включень; аналіз розподілу елементів, включаючи дослідження дифузійних зон. Тонкий пучок рентгенівського випромінювання потрапляє на поверхню досліджуваного зразка, причому його енергії достатньою для іонізації однієї з внутрішніх оболонок атома, наприклад К, виникає первинна дірка, яка миттєво (за  $10^{-14} - 10^{-16}$  с) заповнюється електроном, що перейшов з іншої оболонки атома, наприклад М. В результаті чого виникає вторинна дірка. В результаті такої взаємодії виникають різні сигнали, що містять певну інформацію про зразок. До числа цих сигналів належить рентгенівське випромінювання і Оже-електрони. Аналіз складу матеріалів за їх флуоресцентним рентгенівським випромінюванням виконується за відносною інтенсивністю ліній, яка вимірюється з високою точністю рентгенівською спектральною апаратурою.

### 2.2.4 Електронна мікроскопія

Рельєф поверхні плівок досліджувався скануючим електронним мікроскопом (СЕМ) марки JSM-840 в режимах збільшення від 10 000 до 30 000 разів з прискорюючою напругою від 10 до 25кВ.

### **РОЗДІЛ 3. Дослідження мікроструктури плівкових сплавів кремнію з ОЛОВОМ.**

Дослідження процесів трансформації кремнію з аморфного стану в кристалічний актуально в зв'язку з потребами розвитку технологій виробництва матеріалів для фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. Зокрема нанокристалічних тонких плівок кремнію [68-72].

В роботі [19] з аналізу спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС) вперше показано здатність олова, введенного у об'єм аморфного кремнію в ролі домішки, суттєво прискорювати його кристалізацію вже в процесі формування тонких плівок Si методом термічного розпилення у вакуумі. Однак розподіл концентрації домішки Sn по товщині плівки сплаву Si-Sn, виготовленій таким способом, може бути дуже неоднорідним. Зокрема, у роботі [60] встановлено, що у поверхневому шарі товщиною 20-30 нм концентрація Sn може бути у 5-6 разів більшою ніж в основному об'ємі плівки товщиною 300-500 нм. Це ускладнює інтерпретацію механізмів впливу домішки Sn на кристалізацію аморфного Si за допомогою комбінаційного розсіювання світла. Адже випромінювання лазера в зеленій області спектру, що використовувалося для збудження КРС в роботах [19, 60] повністю поглинається у поверхневому шарі товщиною 30-35 нм прямозонного (аморфного та нанокристалічного) кремнію. Тому метою даної частини дисертаційної роботи було дослідження впливу різних концентрацій Sn на фазовий стан сплаву Si-Sn, з контрольованим розподілом Sn в доступному для методу КРС шарі Si-Sn плівок.

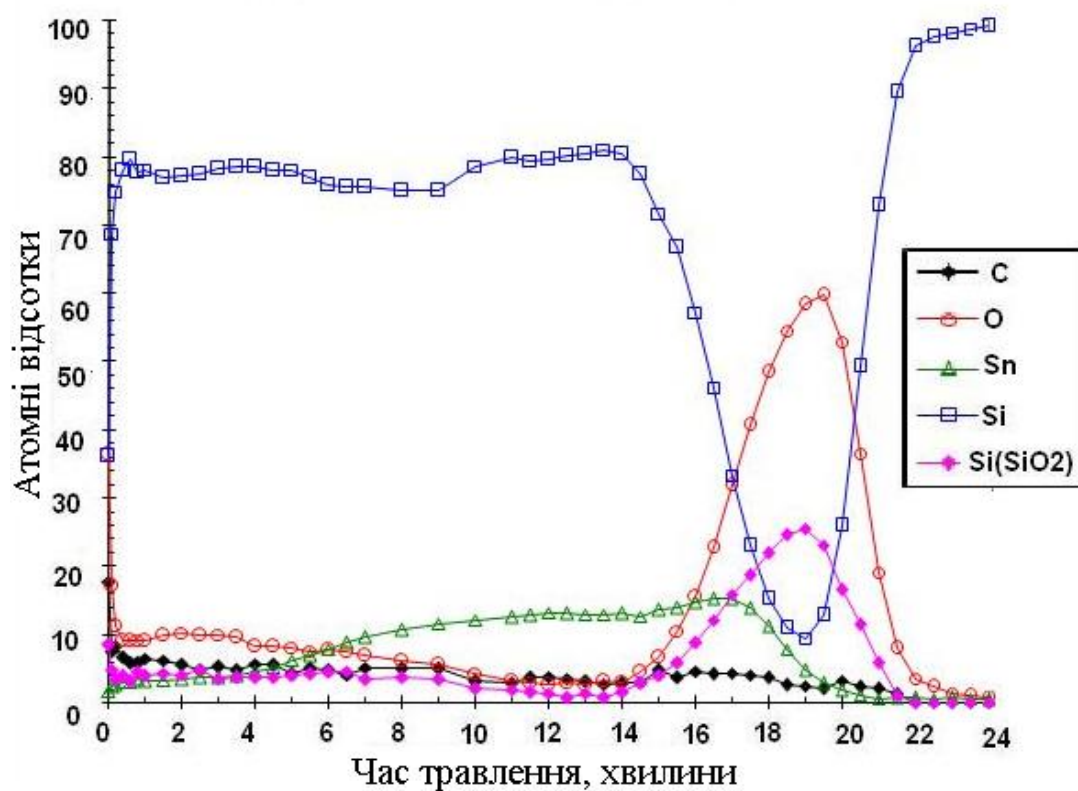
#### **3.1 Експеримент**

Плівки Si-Sn сплаву виготовлялися шляхом осадження на підкладку парів кремнію та олова, створених термічним випаровуванням у вакуумі суміші порошків Si та Sn. Порошок кремнію виготовлявся подрібненням

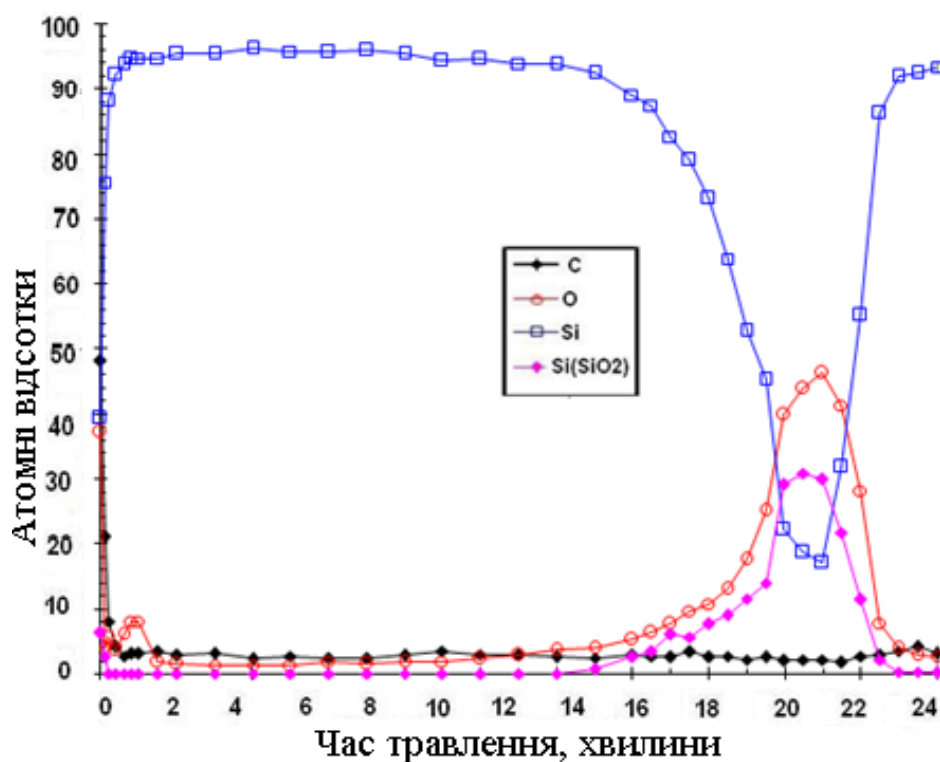
монокристалу Si електронної чистоти марки КЕФ-1, який ретельно перемішувався з порошком олова марки ПО-1 (вміст Sn – 99.92%) у різних вагових співвідношеннях. Вміст Sn в сумішах варіювався в діапазоні 0.1-30 вагових відсотків. Випаровування сумішей здійснювалося з резистивних танталових нагрівачів в установці вакуумного напилення УВН-2М-1 при залишковому тиску  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст.. Як підкладки було використано промислові поліровані пластини монокристалічного кремнію, боросилікатного скла та оптично чистого плавленого кварцу. Плівки формувалися зі швидкістю 10-20 нм/с на підкладках, температура яких становила 300 °С. Така швидкість осадження плівок забезпечує однорідний профіль концентрації Sn в поверхневому шарі товщиною 100 нм [60]. Товщини сформованих плівок, визначені за допомогою інтерферометра МІІІ-4, лежали в діапазоні від 250 нм до 800 нм. Стан поверхні плівок досліджувався скануючим електронним мікроскопом JSM-840. Хімічний склад поверхневого шару плівок досліджувався рентгенівським мікрозондовим аналізатором CAMEBAX SX50. Профіль розподілу домішок по товщині плівок досліджувався в процесі їх іонного травлення за допомогою Оже-мікрозонду Riber Las 2000 з чутливістю 0,2 атомних відсотка і швидкістю травлення 20 нм/хв. Раманівські спектри плівок реєструвалися на спектрометрі Jobin Yvon T64000. Для збудження спектрів використовувалося випромінювання Ar-Kr<sup>+</sup>-лазера з довжиною хвилі 514.5 нм.

### 3.2 Результати та обговорення

На рис. 3.1 показано характерний профіль концентрації домішок у товщі плівок сплаву Si-Sn (*a*) та контрольного аморфного кремнію без олова (*б*), вирощених зазначеним вище способом на підкладці монокристалічного кремнію з шаром SiO<sub>2</sub>.



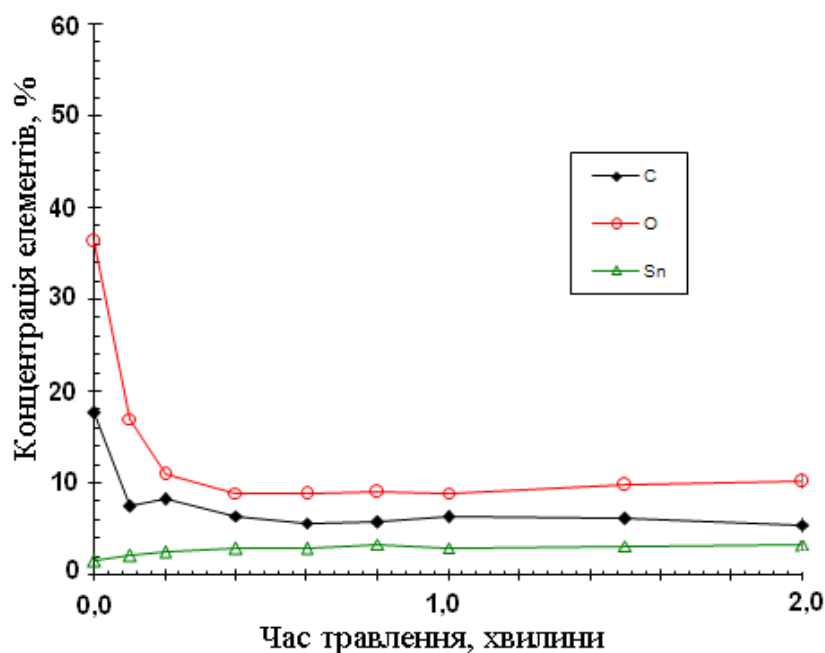
а)



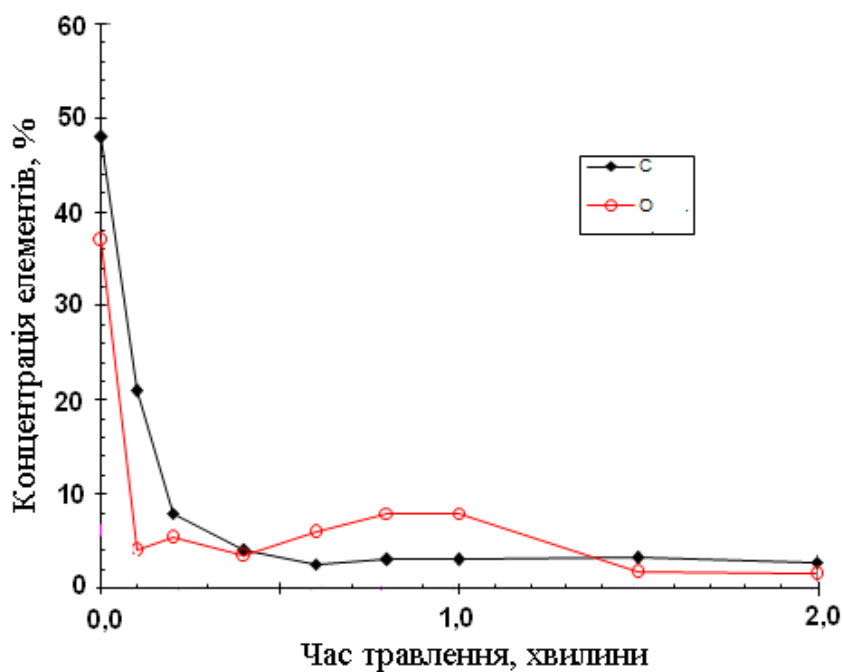
б)

Рис. 3.1. Профіль розподілу елементів: (а) – у сплаві Si-Sn з інтегральним вмістом Sn 5 атомних %; (б) – у контрольній плівці аморфного Si без Sn.

Видно, що плівки містять технологічні домішки вуглецю та кисню. Характер їх концентраційного розподілу у поверхневому шарі показано на рис. 3.2. Він приблизно однаковий в обох матеріалах. Якісно аналогічні профілі спостерігаються і в плівках сплавів з іншим вмістом олова.



а)



б)

Рис. 3.2. Профіль розподілу елементів у поверхневому шарі плівки, легованої оловом – (а) і контрольної плівки – (б).

Фазова структура зразків аналізувалась по спектрах комбінаційного розсіяння (КРС), які реєструвалися при кімнатній температурі. Для збудження спектрів використовувалося випромінювання Ar-Kr<sup>+</sup>-лазера з довжиною хвилі 514.5 нм. На рис. 3.3 показано, як змінюються спектри КРС з ростом вмісту олова.

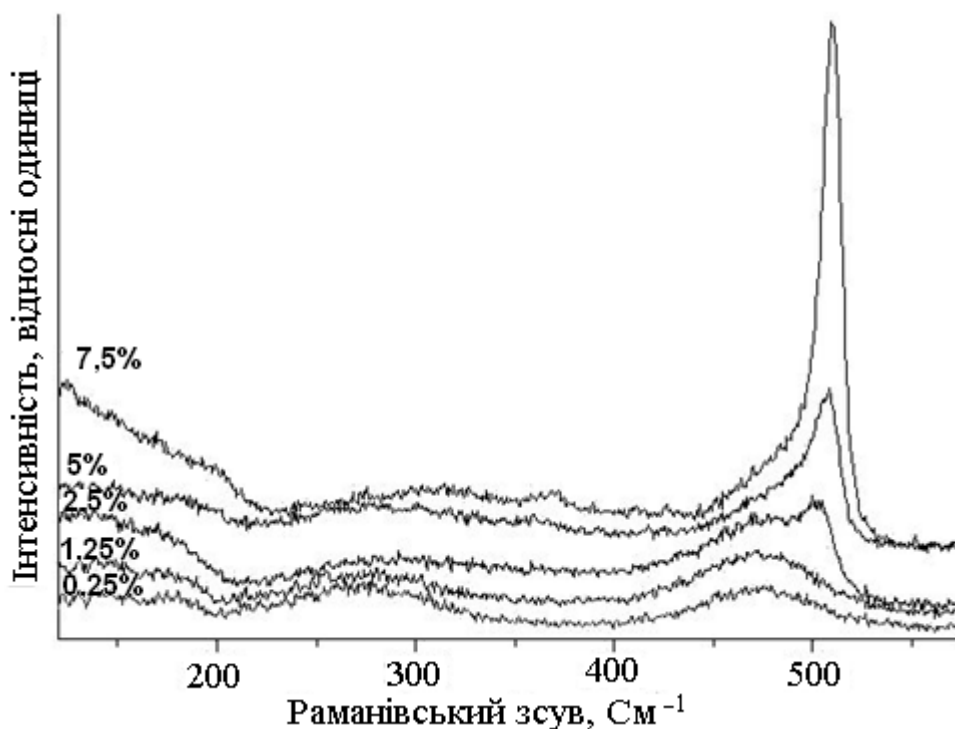


Рис. 3.3. Спектри КРС сплавів Si:Sn з інтегральним вмістом Sn 0,25-7,5 ат.%

Широка полоса в області ( $470\text{ см}^{-1}$ ) відповідає аморфному стану кремнію. Вузька смуга в області ( $515\text{ см}^{-1}$ ) відповідає кремнію в кристалічному стані. Її амплітуда визначається часткою об'єму матеріалу, що займає кристалічна фаза, а частотне положення піку – домінантним розміром кристалітів [61, 62, 73]. Видно, що з ростом концентрації Sn смуга, що відповідає кристалічній фазі значно зростає по амплітуді і дещо зсувається у височастотний бік. Тобто, олово стимулює кристалізацію кремнію збільшуючи кількість кристалів, але незначно змінює їх домінантний розмір.



Для оцінки об'ємної частки кристалічної фази та розміру нанокристалів було використано методику, описану у розділі 2. Зокрема формулу з роботи [73]:

$$X_c = \frac{I_c / I_a}{y + I_c / I_a} \quad (3.1)$$

де  $I_c$ ,  $I_a$  - інтегральні інтенсивності смуг розсіювання кристалічної та аморфної компонент,  $y$  - відношення перерізу розсіювання нанокристалічного та аморфного кремнію.

$$y(L) = 0.1 + \exp(-L/25) \quad (3.2)$$

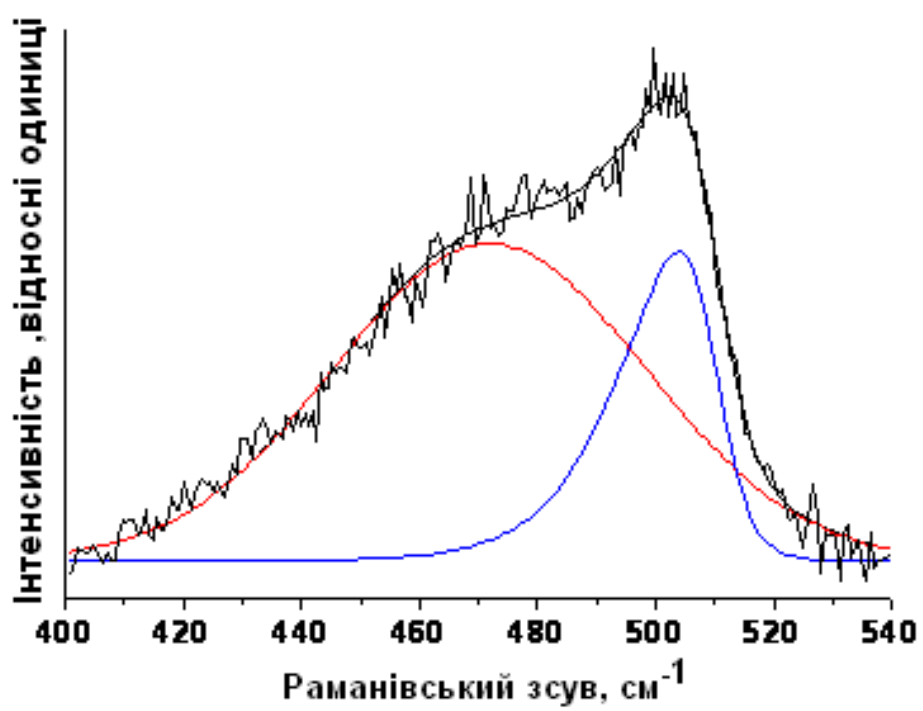
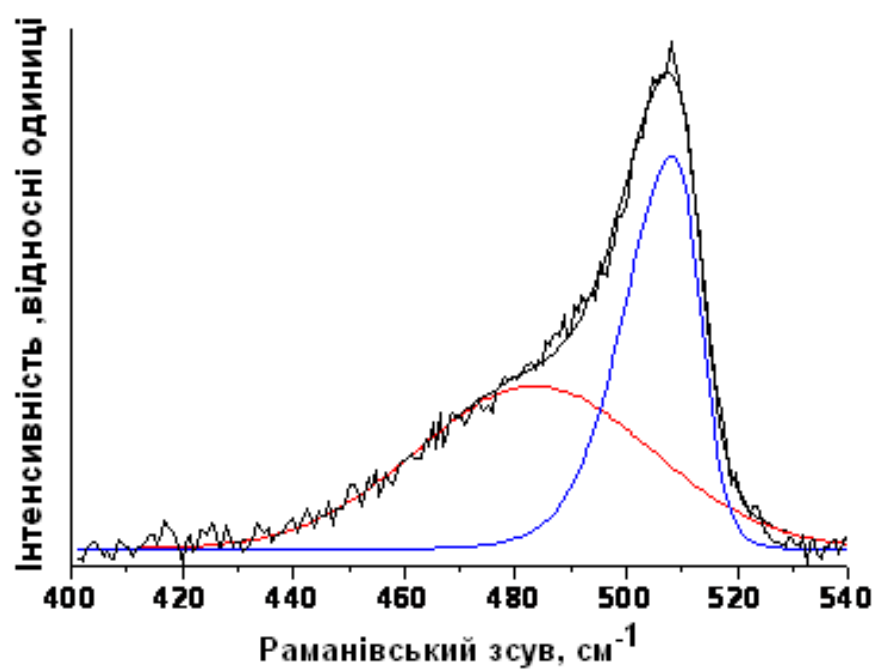
$L$  - середній розмір кристалів (в нанометрах), який можна оцінити можна оцінити за формулою [61, 62]:

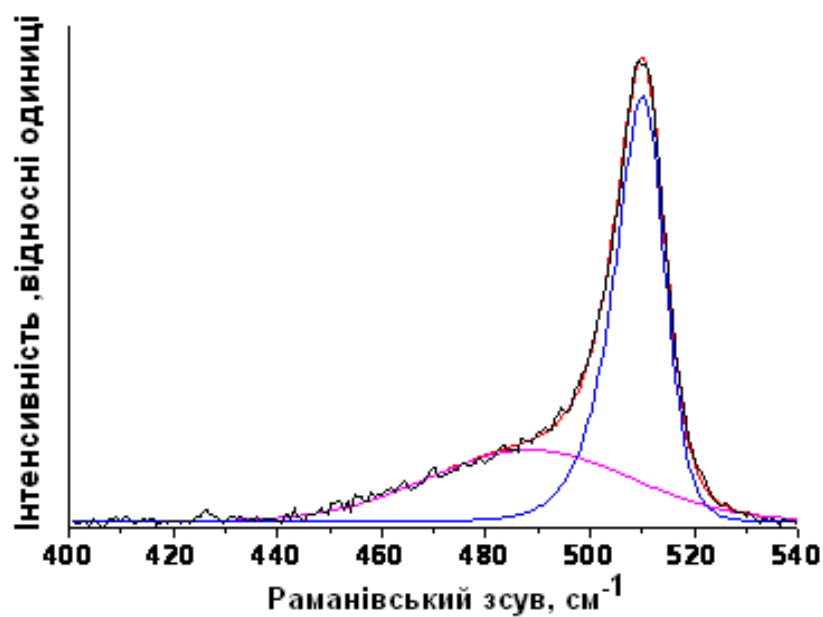
$$I(\nu) = \int \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \frac{d^3 q}{(\nu - \nu(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (3.3)$$

де ( $\Gamma_0$  - напівширина фононої смуги монокристалічного Si,  $\nu(q)$  - дисперсійні залежності для ТО (LO) коливань. Розклад спектру в області від 400 до 540  $\text{см}^{-1}$  на гаусову компоненту, характерну для аморфного кремнію, та асиметричну компоненту, що описується формулою (3) і відповідає нанокристалічній фазі, дозволив оцінити частку кожної з них.

На рис. 3.4 показано такий розклад на компоненти для сплавів, що містять 2,5; 5,0 і 7,5 ат.% олова. В таблиці 3.1 приведено результати відповідних розрахунків.

З приведених результатів експериментів та розрахунків видно, що домішка олова починає помітним чином стимулювати формування кристалічної фази в плівках аморфного сплаву з кремнієм в діапазоні концентрацій 1,25 – 2,5 ат.%. Це співпадає з концентраційною областю переходу електропровідності в сплавах Si:Sn до стрибкового механізму [12, 13]. Збільшення концентрації Sn з 2,5 до 7,5 ат.% веде до збільшення кристалічної частки об'єму з 25 до 61%. В той час, як домінантний розмір нанокристалів зростає лише з 2,3 нм до 3,0 нм.

*a)**б)*



в)

Рис. 3.4. Розклад спектрів КРС в області 400-540 нм на аморфну і кристалічну компоненти для сплавів з вмістом Sn в ат.% : а - 2,5; б – 5,0; в – 7,5.

Таблиця 3.1.

**Результати оцінки розмірів кристалів та об'ємного вмісту кристалічної фази для зразків із вмістом Sn: 2,5-7,5 ат.%.**

$N_0 / N_{Sn}$	$I_c$	$I_a$	$I_c/I_a$	$L, \text{ нм}$	$X_c$
1 (2,5 ат.%)	25.7	75.7	0.34	2.3	0.25
2 (5% ат.%)	45.6	54.4	0.84	2.7	0.46
3 (7,5 ат.%)	61.0	39.1	1.56	3.0	0.61

На рис. 3.5 - 3.6 показані електронно-мікроскопічні зображення поверхні плівки сплаву з вмістом олова 5 ат. %.

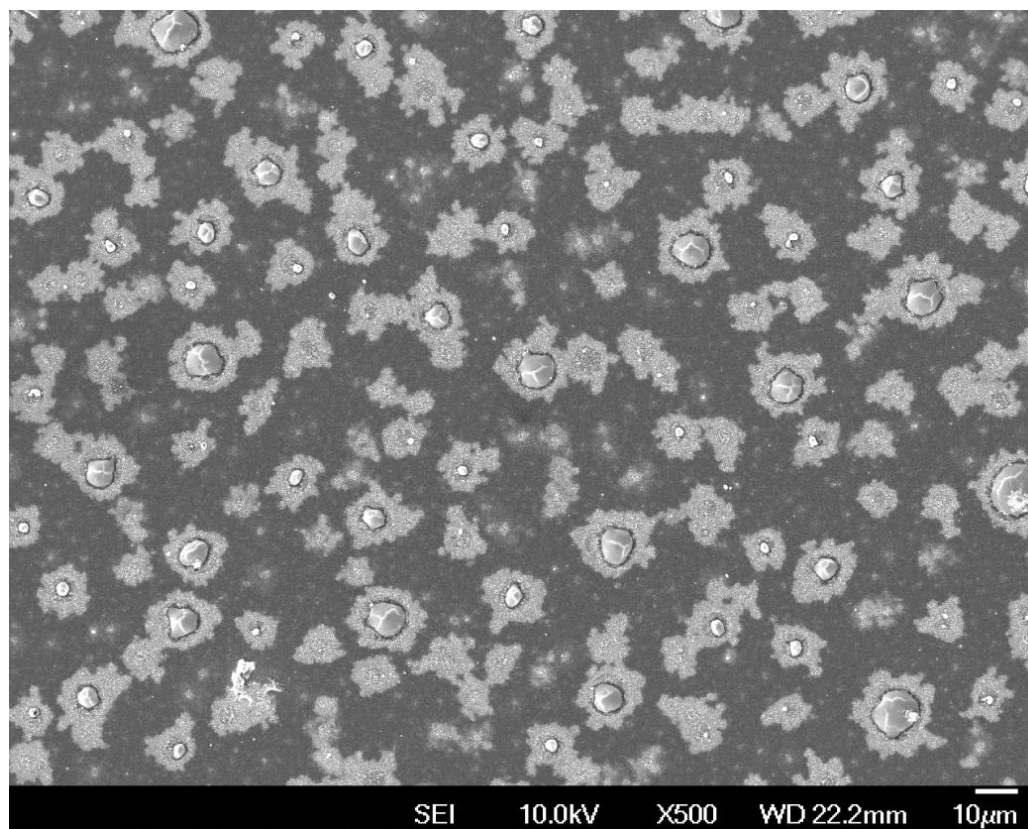


Рис. 3.5. СЕМ-зображення поверхні кремнієвої плівки з вмістом олова 5 ат.%.

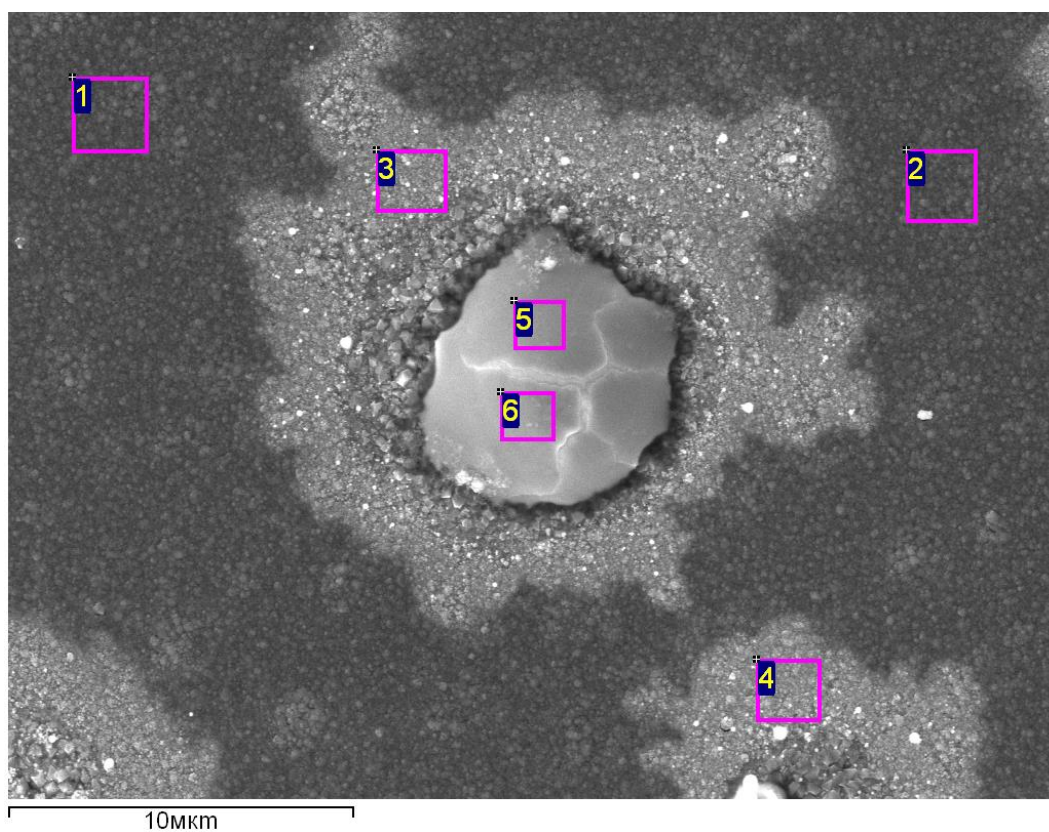


Рис. 3.6. Детальне СЕМ-зображення квазісферичного утворення на поверхні кремнієвої плівки з вмістом олова 5 ат.%.

На СЕМ зображенні видно квазісферичні утворення, оточені дендритоподібними ореолами. Спостерігаються також і невеликі ореоли без видимих сфер у центрі. Нумеровані квадрати на рис.3.6 – це місця дії рентгенівського мікрозонду, а у табл. 3.2 результати аналізу елементного складу в цих квадратах. Видно, що квазісферичне утворення в центрі являє собою краплю металевого олова, покриту окисною плівкою зверху. Вміст олова в ореолах вдвічі вище ніж зовні.

*Таблиця 3.2.*

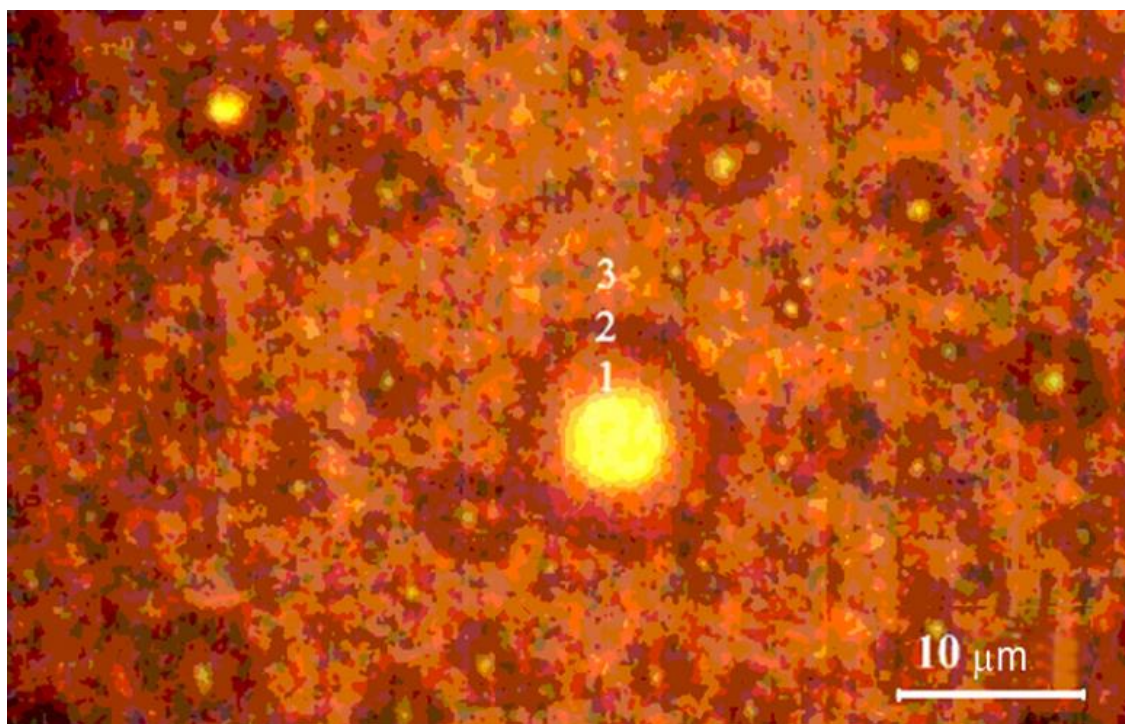
**Результати аналізу елементного складу поверхні плівок Si:Sn в різних точках.**

№ спектра	C	O	Si	Sn
1	3.57	15.59	76.79	4.06
2	3.99	14.75	77.00	4.25
3	3.21	10.80	78.24	7.74
4	3.35	9.56	78.77	8.32
5	4.95	51.45	8.96	34.65
6	5.58	49.62	7.54	37.27

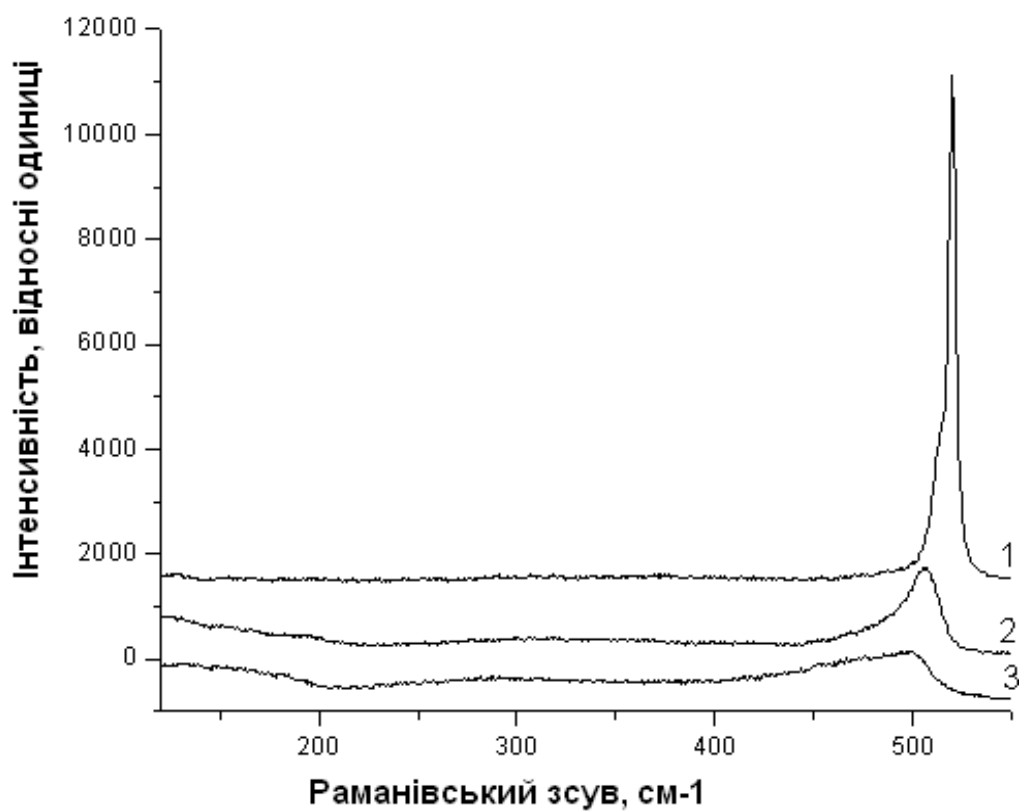
Всі результати в атомних %.

На рис. 3.7-б приведено виміряні у позначених на рис. 3.7-а цифрами місцях спектри КРС. Видно, що амплітуда полоси в області  $500-525\text{ см}^{-1}$ , зумовленої кристалічною фазою, зростає при наближенні до олов'яної краплі. За методикою розкладання спектрів на аморфну і кристалічні складові КРС, описаною вище, при аналізі спектрів на рис.3.7-б одержано кількісні оцінки кристалічної фази кремнію в околі олов'яної краплини. Результати показано у табл. 3.3.





a)



б)

Рис. 3.7. Зображення квазі-сферичного утворення на поверхні кремнієвої плівки, отримане в оптичному мікроскопі (а). Цифрами 1-3 позначені місця вимірювань раманівських спектрів Раманівські спектри (б).

Таблиця 3.3.

Результати оцінки розмірів кристалів та об'ємного вмісту кристалічної фази для областей плівки, виділених на рис.7-а.

	$I_c$	$I_a$	$I_c/I_a$	$L$ , нм	$X_c$
1	23.7	5.8	4.09	4.5	0.8
2	59.8	40.21	1.49	2.7	0.6
3	28.8	71.2	0.40	2.3	0.28

З таблиці видно, що розмір кристалів Si і відносна частка, займаного ними об'єму, поступово зменшуються з 4,5 нм до 2,3 нм та з 80% до 28% відповідно поблизу поверхні краплини і на периферії ореолу. Тобто розмір нанокристалів та частка, займаного ними об'єму зменшуються з відстанню від поверхні металевої краплі в бік периферійної частини ореолу. Це означає, що область кристалізації поширюється від межі розділу метал – аморфний сплав Si:Sn в глиб аморфної матриці.

Слід зазначити, що на поверхні сплавів з вмістом олова 0,25 і 1,25 ат.% (аморфних по КРС) краплі олова не спостерігаються. Тобто кристалізація кремнію відбувається лише в тих плівках, де існують краплі металевого олова. Вона

Цей результат погоджується з даними роботи [18], де було показано, що відпал за температури 300-500 °C планарної плівкової структури «аморфний Si на кристалічному Sn» приводить до кристалізації Si на межі цих плівок. Утворення полікристалічних плівок кремнію на металевих підкладках шляхом формування спільного евтектичного шару при обміні атомами сусідніх плівок металу і Si розглянуто в роботі [17]. Воно пояснюється «механізмом обміну шарів». Згідно якого, рушійною силою індукованої металом кристалізації є зменшення вільної енергії кремнію при переході із

аморфної у кристалічну фазу. Електронний скринінг на межі з металами послаблює ковалентні зв'язки кремнію. Це сприяє взаємній дифузії атомів металу та кремнію [74] і утворенню евтектичного шару. Серед металів, що формують евтектику з кремнієм знаходиться і олово. Сусідні шари Si та Sn при температурах вище точки евтектики ( $232\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) не знаходяться в тепловій рівновазі. Кремній розчиняється в евтектиці і дифундує до інтерфейсу з чистим Sn. Цей інтерфейс вважається місцем більш імовірного утворення зародків кристалізації і подальшого росту кристалів Si. Тепло, що виділяється при кристалізації, поширюється швидше ніж дифундують атоми. І це розглядається як причина виникнення нових зародків у сусідніх ділянках. Зародки нового покоління також призводять до локального підвищення температури. Цей процес повторюється багато разів, призводячи до фрактального формування нових кристалів Si в об'ємі Sn [17].

Пряме застосування цього механізму для інтерпретації наших результатів не дозволяє пояснити дендритну форму областей кристалізації навколо крапель олова і рух області кристалізації кремнію не в глиб металевої краплі олова, а навпаки від інтерфейсу Si/Sn в бік матриці аморфного Si. Тому нами запропоновано наступне пояснення.

Рідку евтектику Si/Sn при  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  можна розглядати як розчин кремнію в олові. Розчинення поверхні  $\alpha\text{-Si}$  в Sn викликає локальне зниження температури і продовжується лише доти, поки розчин не досягне насичення. Після цього починається розпад розчину – в ньому утворюються нанокристали Si. Максимальний розмір яких залежить від температури розпаду (на рис. 1.4 літогляду показана залежність розміру кристалітів Si в евтектиці від температури, отримана в [18]).

Максимальна розчинність олова у кристалічному кремнії становить порядок  $10^{19}\text{ см}^{-3}$  навіть при температурах близько плавлення. Тому на поверхні кристалів кремнію, що ростуть в евтектиці Sn-Si в області температур  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , відбувається майже повна сегрегація олова. Воно повертається в евтектику. Розчин знову стає ненасиченим і розчинення



аморфного кремнію відновлюється вже в наступному його шарі. Далі процес повторюється. Сегрегація Sn фронтом кристалізації Si утворює відповідний шар концентраційного переохолодження розчину. А флуктуації його товщини зумовлюють характерну дендритну форму зони кристалізації. З рис. 1.4 видно, що розміри нанокристалів, отриманих в наших експериментах (2,3-4,5 нм) попадають в область 200-300 °С. Це повністю співпадає з реальним режимом охолодження плівкових сплавів на підкладках, попередньо розігрітих до 300 °С.

### **3.4. Механізм сприяння переходу кремнію із аморфного в кристалічний стан оловом**

Розглянемо детально фізичний механізм процесу часткової кристалізації аморфного кремнію за участю рідкого металевого Sn запропонований нами у роботі [76] і деталізований в [77]. На рис. 3.8а) схематично зображено переріз межі розділу між аморфним кремнієм та оловом. Світлі менші кружечки відповідають атомам кремнію, а темні крупніші – атомам рідкого олова.

Внаслідок електронного скринінгу (екранування зв'язків між атомами Si вільними електронами металу, що полегшує розчинення Si в Sn [76]) та дифузії атоми кремнію і олова “перетинають” межу розділу Si/Sn частково перемішуючись (рис. 3.8, б). В результаті утворюється шар евтектики, який є розчином кремнію в олові. Відомо, що розчинення аморфного кремнію відбувається з поглинанням тепла. Тому по мірі збагачення розчину кремнієм його температура знижується і на певному етапі він стає пересиченим. Внаслідок цього розчинені атоми кремнію випадають в осад, тобто об'єднуються в групи вже з кристалічною структурою (упорядковані групи сірих (або забарвлених червоним) кружечків на рис. 3.8, в). В подальшому вони не розчиняються, бо енергія міжатомарного зв'язку в кристалічній фазі значно більша, ніж в аморфній. Кількість таких груп збільшується і вони зростають в розмірах (рис. 3.8, г-е). В реальних структурах їм відповідають нанокристали, які реєструвалися в спектрах КРС (рис. 3.3, спектри 2, 3, 5).

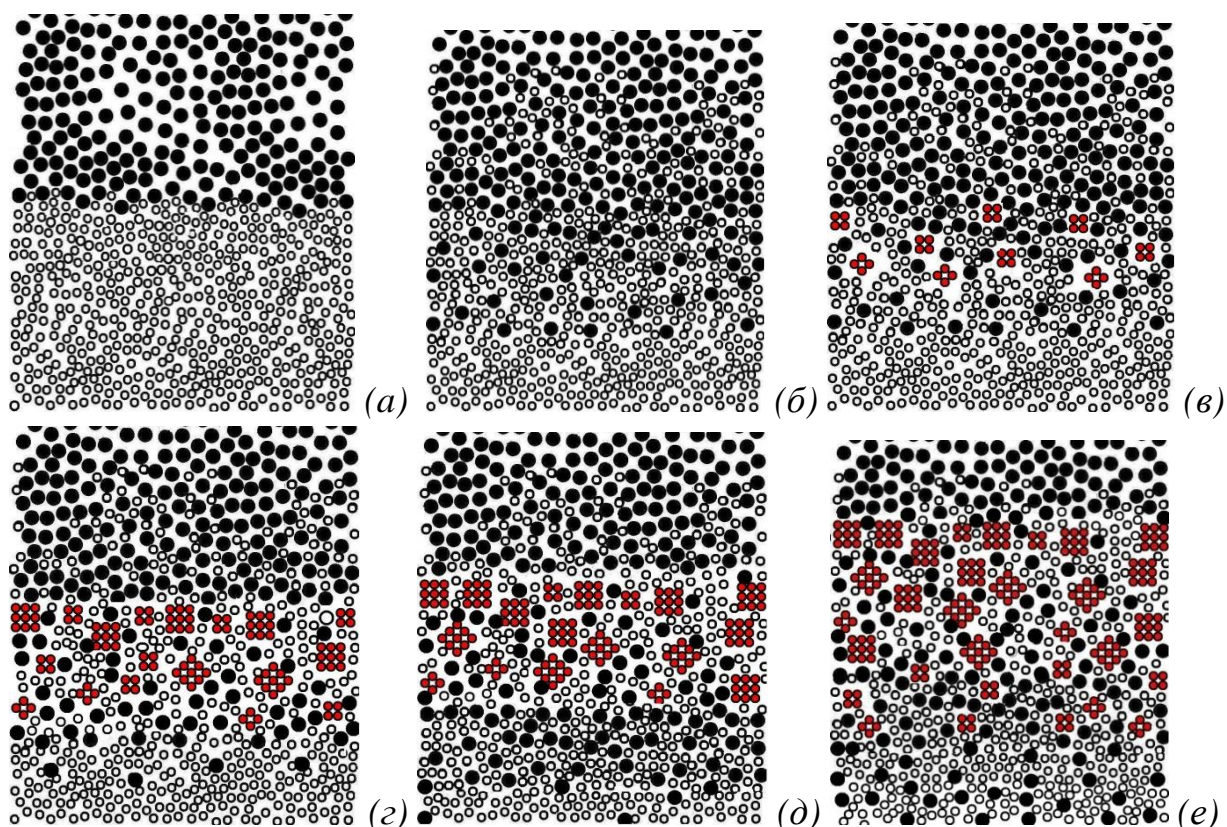


Рис. 3.8. Схематичне зображення змін з часом стану інтерфейсу між аморфним кремнієм і рідким оловом у моделі, що пояснює процес трансформації a-Si в nc-Si через розчин в олові.

Кристалізація кремнію в рідкому олові ініціює два процеси, що повертають систему у попередній стан. Перший, це сегрегація олова на поверхні кристалів кремнію, які ростуть. Відомо, що гранична розчинність олова в кристалічному кремнію мала ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) [75,78,79], тому розчинені атоми кремнію, що преципітують у вигляді нанокристалу, витискають з нього атоми олова назовні назад у евтектику, роблячи розчин знову ненасиченим. Другий процес – це виділення тепла кристалізації при формуванні нанокристалів. Воно викликає підвищення температури і також зменшує насиченість розчину кремнію в олові. А це відновлює процес розчинення аморфного кремнію. Далі процес циклічно повторюється, приводячи до росту нових нанокристалів і розширення зони кристалізації в аморфний кремній навколо краплі Sn. Накопичення нанокристалів під час

розчинення аморфного кремнію забезпечується тим, що їх розчинність в олові значно менша ніж розчинність аморфного кремнію. Дійсно, відсутність кристалічної симетрії в а-Si і значна кількість обірваних зв'язків зумовлює зменшення в ньому порівняно з кристалічним Si сумарної енергії міжатомних зв'язків, яку потрібно витратити для розчинення.

На рис. 3.9, показана діаграма фазових станів системи Sn-Si за даними роботи [75]. Точка евтектики, тобто найменша температура співіснування компонент у рідкій фазі для сплаву Sn:Si майже збігається з температурою плавлення Sn (232 °C). З діаграми видно, що при зниженні температури розчину Sn:Si до точки евтектики розчинність Si зменшується до дуже малих значень.

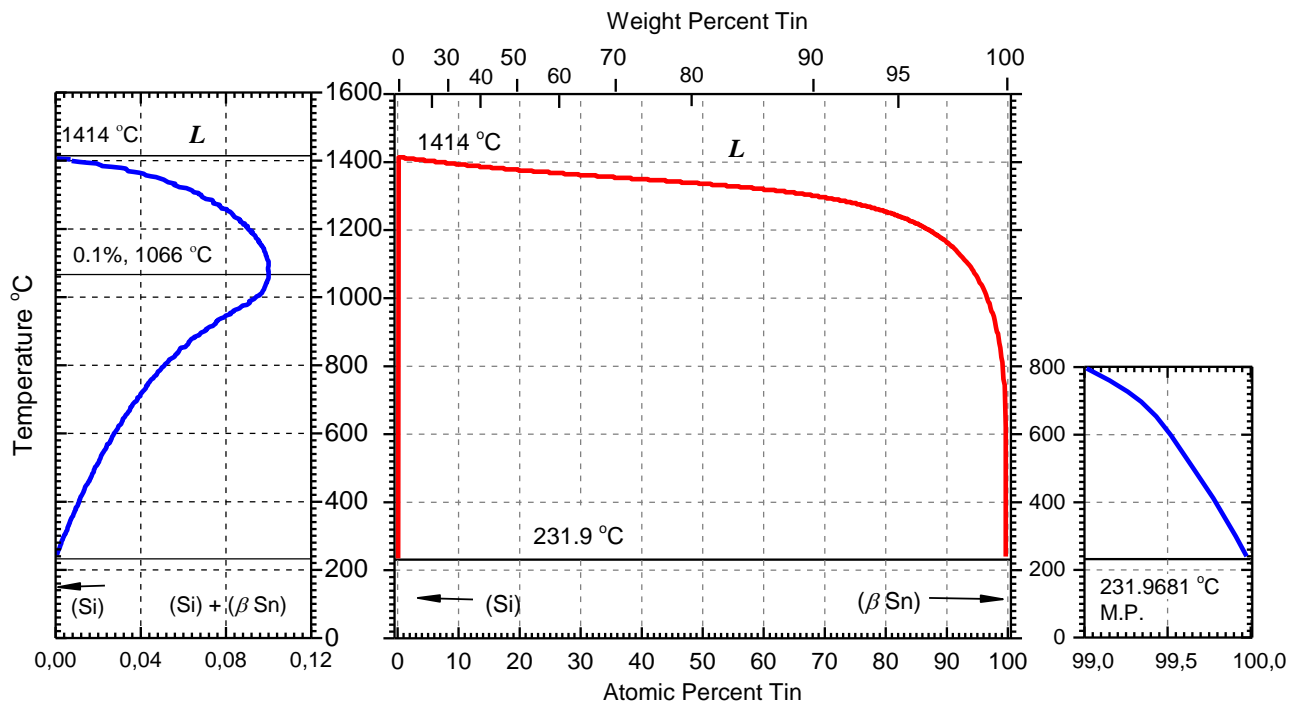


Рис. 3.9. Діаграма фазових станів системи Si-Sn за даними [75].

Тобто для початку кристалізації Si при температурах 300-400 °C достатньо навіть незначного розчинення аморфного Si. Найменші порушення рівноваги «температура-концентрація» в евтектичному шарі на інтерфейсі Sn-Si викликають або преципітацію розчинених атомів Si в нанокристали (при зменшенні температури чи пересиченні по Si), або додаткове розчинення а-Si (при збільшенні температури чи концентрації олова в розчині).

Кристалізація і розчинення змінюють температуру евтектики в напрямку протилежному тому, що їх викликав. Тобто повертають систему до рівноваги. За умови відсутності додаткових джерел або каналів відводу енергії це зумовлює циклічність процесів розчинення  $\alpha$ -Si і формування  $\alpha$ -Si в шарі евтектики, свого роду автоколивання її стану. Тому для опису системи " $\alpha$ -Si – Sn" може бути використане адіабатичне наближення (яке передбачає відсутність обміну теплом із зовнішнім середовищем), при якому шар евтектики Sn-Si разом із нерівноважними потоками атомів кремнію та олова із суміжних з евтектикою областей, діятиме як автоколивальна система до повного вичерпання одного із компонентів. В наслідок малої розчинності олова у кристалічному кремнії і відповідно малих його «витрат» результатом такої «самогенерації» нанокристалів є повний перехід Si із аморфного у кристалічний стан і витіснення олова на поверхню нанокристалічної плівки. Рушійною силою цих процесів є не тільки різниця вільних енергій кристалічного і аморфного стану Si, але й різниця потенціалів Гібса розчинення  $\alpha$ -Si та  $\alpha$ -Si у рідкому Sn. Більш детальний аналіз термодинаміки зазначеного механізму надано у наступному розділі.

### Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що максимальна розчинність олова в аморфному кремнії становить величину в інтервалі 1,5 – 2,0 ат.%. При більших концентраціях надлишок олова в сплаві виділяється у вигляді металевих мікроскопічних крапель розміром до 10 мкм.

2. Показано, що легування оловом в концентраціях вище максимальної розчинності викликає формування нанокристалів кремнію розміром порядку одиниць нанометрів в процесі формування сплаву кремній – олово при осадженні із газової фази .

3. Вперше продемонстровано утворення і дендритам подібне поширення аморфно-кристалічної фази кремнію від інтерфейсу  $\alpha$ -Si/Sn вглиб

об'єму аморфного кремнію, що не вкладається в рамки раніше відомих механізмів МІК.

4. Запропоновано фізичний механізм оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію в результаті циклічного процесу утворення і розпаду пересиченого розчину кремнію в олові евтектичного шару на межі розділу аморфного кремнію та металевого олова.

5. Використання цього механізму дає принципову фізичну можливість створення технології плавного управління розмірами нанокристалів в інтервалі 1-10 нм при переході кремнію із аморфного у кристалічний стан.

## РОЗДІЛ 4. ІНДУКОВАНА ОЛОВОМ КРИСТАЛІЗАЦІЯ КРЕМНІЮ В ПЛАНАРНИХ СТРУКТУРАХ a-Si/Sn

Як показано у попередньому розділі, вплив концентрації олова на мікроструктуру плівкових сплавів Si:Sn має пороговий характер. При концентраціях олова нижче ~1.5-2.0 атомних % сплав є чисто аморфним. При більш високих концентраціях Sn в сплавах з'являються кристали кремнію розміром 2-4 нм. Частка займаного ними об'єму пропорційна концентрації олова при однаковій тривалості дії температур вище точки плавлення.

Перевищення зазначеного порогу концентрації олова у сплаві Si-Sn супроводжується утворенням в ньому крапель металевих олова [76]. Це може означати перевищення межі розчинності Sn у аморфному Si і пояснити відомий раніше перехід електропровідності від активаційного до стрибкового типу саме при таких концентраціях олова у кремнії [11, 13]. Кількісний збіг порогів впливу концентрації олова на ці три процеси (кристалізація Si, утворення металевих крапель Sn і зміна типу електропровідності) може бути ознакою того, що саме краплі металевих олова є причиною кристалізації аморфного Si, легованого оловом. Така гіпотеза добре узгоджується з даними про кристалізацію a-Si при термообробках планарної сендвіч-структури Si/Sn [18, 58]. У розвиток ідеї про роль шару евтектики на межі метал-аморфний кремній, приведеної в роботі [17], ми [76] запропонували гіпотезу про механізм індукованої оловом трансформації Si із аморфного у кристалічний стан через циклічний процес утворення та розпаду розчину Si у мікроскопічних рідких краплях Sn, що знаходяться в об'ємі аморфного кремнію.

Метою досліджень, описаних у даному розділі є експериментальна перевірка вище приведеної гіпотези. Ідея перевірки полягає у моделюванні запропонованого механізму шляхом формування макроскопічного аналога

краплі олова в середині плівки аморфного кремнію з подальшим дослідженням його впливу на мікроструктуру оточуючого Si в процесі ТО.

#### 4.1 Експеримент

Модельна крапля олова у вигляді планарної структури, схема якої зображена на рис. 4.1, була виготовлена термічним випаровуванням у вакуумі окремо Si (монокристал електронної чистоти) та Sn (99,92%).

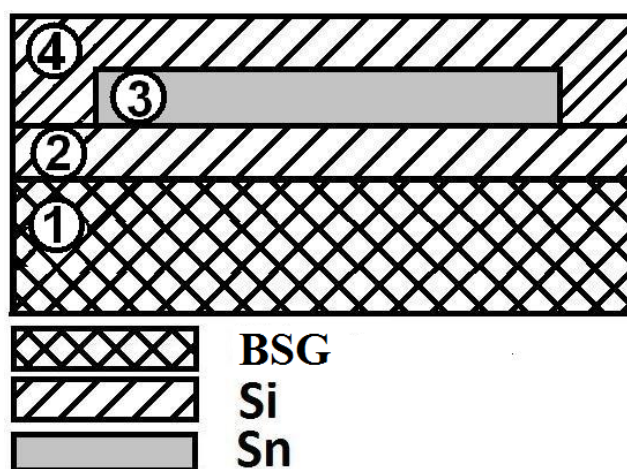


Рис. 4.1. Схема планарної структури для моделювання механізму кристалізації аморфного сплаву Si-Sn. 1 – підкладка з боросилікатного скла; 2 – нижній шар a-Si; 3 – метал Sn; 4 – верхній шар a-Si.

Формування структури відбувалося у три кроки. Перший крок – на підкладку (1) з боро-силікатного скла (BSG) розміром  $(76 \times 76)$  мм<sup>2</sup>, температура якої становила  $\sim 150$  °C, осаджувався шар аморфного кремнію (2) товщиною 100 нм. Другий крок – в тій же вакуумній камері поверх шару 2 через відповідну маску формувалася шар металевго олова (3) також товщиною 100 нм, розміром  $(60 \times 60)$  мм<sup>2</sup>. Третій крок – поверх шарів 2 і 3 формувалася другий шар аморфного Si (4) також товщиною 100 нм і площею  $(76 \times 76)$  мм<sup>2</sup>. Всі три кроки здійснювалися у вакумній камері при залишковому тиску  $10^{-3}$  Па шляхом послідовного використання 3-х різних випаровувачів. Жодні додаткові ТО не застосовувалися. Таким чином



виготовлявся фрагмент плівки металевого олова, оточений з усіх боків плівкою аморфного кремнію. В певній мірі цю структуру можливо розглядати, як аналог мікрокраплі олова в аморфному Si у запропонованій в попередньому розділі моделі, яка пояснює механізм індукованої легуванням оловом кристалізації аморфного кремнію.

Співвідношення аморфної і кристалічної складових фазового стану Si, а також домінантний розмір кристалітів Si в аморфній матриці були визначені з аналізу спектрів комбінаційного розсіювання (КРС) при кімнатній температурі, збуджених аргоновим лазером на довжині хвилі 514.5 нм (Jobin Yvon T-64000). Діаметр світлової плями збудження змінювали в діапазоні від 3 до 300 мкм. Концентраційний профіль розподілу хімічних елементів по товщині плівок досліджені методом Оже-спектроскопії при іонному травленні (Riber Las 2000). Скануюча електронна мікроскопія застосована для вивчення топології поверхні структури (JSM-840).

## 4.2 Результати та обговорення

На рис. 4.2 показано спектри КРС, виміряні в різних частинах досліджуваної структури BSG/Si/Sn/Si після її виготовлення (1 і 2) та після 30 хв. термообробки у вакуумі при 300 °C (3) та 400 °C (4 і 5). Спектри 1 і 4 зареєстровані на периферійній частині поверхні структури, де відсутній шар олова. Спектри 2, 3 і 5 – на центральній частині структури над шаром олова. Видно, що спектри 1 і 4 з широкою смугою з максимумом в області 470  $\text{cm}^{-1}$  майже збігаються. Вони відповідають чисто аморфному стану Si. Це означає, що у відсутності Sn в зоні вимірювання КРС фазовий стан a-Si не змінюється після термообробки при температурах до 400 °C включно. На відміну від цього спектри 2, 3 і 5, зареєстровані у вищевказаному зразку над шаром олова, містять додатково гострий пік при 505, 512 і 515  $\text{cm}^{-1}$  відповідно, який відповідає кристалічній фазі Si. Тобто структура матеріалу в цій частині зразку являє собою аморфно-кристалічний композит.



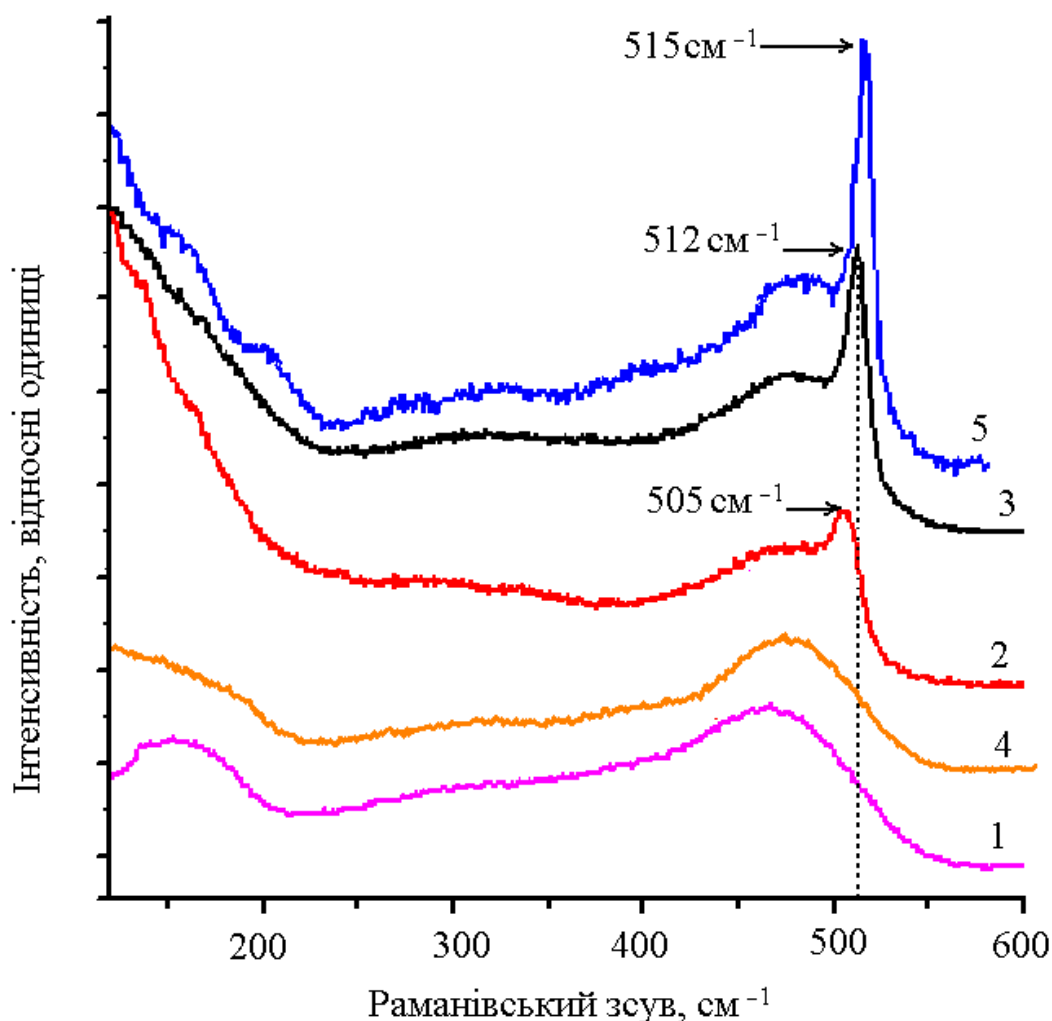


Рис. 4.2. Спекти КРС структур BSG/Si/Si (1; 4) і BSG/Si/Sn/Si (2; 3; 5) до (1; 2) та після ТО при 300 °С (3) або 400 °С тривалістю 30 хв. (4; 5).

Розклад спектрів (рис. 4.3), описаний у попередньому розділі, дозволяє оцінити домінантні розміри кремнієвих кристалів згідно моделі просторово обмежених фононів [61, 62], а також оцінити співвідношення об'ємів кристалічної і аморфної фаз у композиті. З рис. 4.2 (спектр 2) видно, що наявність металевого Sn індукує кристалізацію аморфного Si вже в процесі виготовлення структури BSG/Si/Sn/Si. Аналіз спектрів КРС показав, що домінантний розмір кристалів зростає від 2,7 нм після вирощування до 3,2 нм після ТО при 300 °С і до 4,5 нм після ТО при 400 °С. При цьому вміст нанокристалічної фази (nc-Si) зростає більш ніж вдвоє. Це відповідає даним, отриманим в роботах [18, 58, 76].

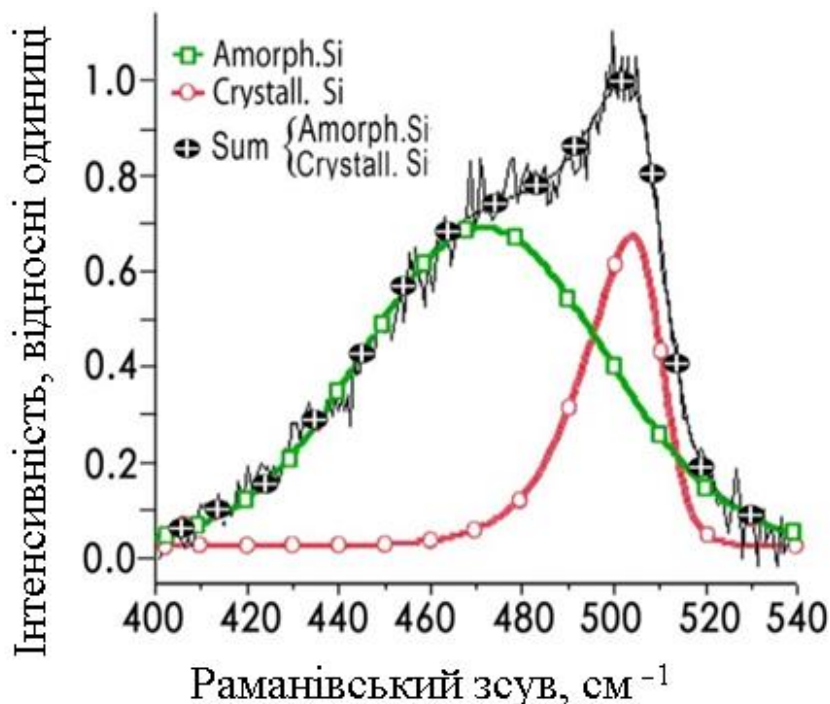


Рис. 4.3. Розклад спектрів КРС, як описано в [76] на гауссіан аморфної фази (лінія з квадратами) і асиметричну компоненту кристалічної фази (лінія із кружками) для структури BSG/Si/Sn/Si до ТО. Крива із хрестиками є сумою компонент.

На рис. 4.4 зображено розподіл концентрації хімічних елементів по товщині структури Si/Sn/Si. Розподіл отримано за допомогою вимірювання Оже-спектрів в процесі розпилення (травлення) шарів іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 3 кеВ. Швидкість розпилення складала 12-14 нм/хв. Лівий край розподілу, наведеного на рис. 4.4, відповідає зовнішній поверхні центральної частини структури на рис. 4.1. Правий – скляній підкладці BSG.

Великий вміст технологічних домішок кисню і вуглецю у сформованих плівках, зумовлений невисоким рівнем вакууму в процесі їх осадження та подальшим атмосферним окисленням поверхні. На рис. 4.4 чітко видно два максимуми концентрації Si і між ними максимум Sn, що відповідає трьом шарам, які осаджувалися на підкладку. В той же час звертає на себе увагу незвичайне співвідношення концентрацій олова і кремнію в кожному із 3 шарів вихідної структури. По-перше, максимум концентрації кремнію у

зовнішньому шарі (~60 ат.%) у півтора рази менше ніж максимальна концентрація Si у внутрішньому шарі (~90 ат.%). По-друге, концентрація олова у максимумі розподілу не перевищує 45 ат.% і майже дорівнює концентрації кремнію. На перший погляд, це виглядає дивним, оскільки формування шарів структури Si-Sn-Si відбувалося по чергово в умовах, які при 1-шаровому осадженні на скло забезпечують однакову товщину (100 нм) кожного шару.

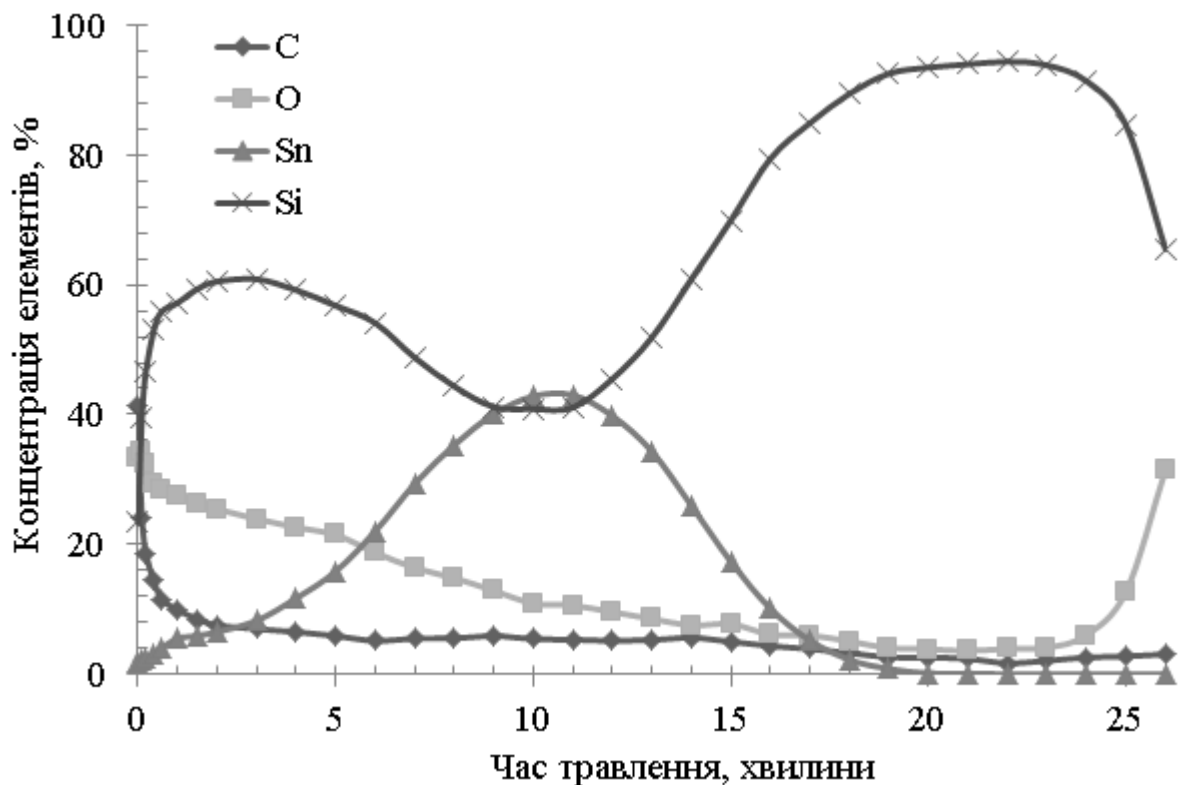


Рис. 4.4. Концентраційний профіль елементів по товщині структури BSG/Si/Sn/Si до теплової обробки.

Пояснити ці результати можна з урахуванням даних електронно-мікроскопічних досліджень Si/Sn/Si структури у режимі вторинних електронів (SEM), які показані на рис. 4.5.

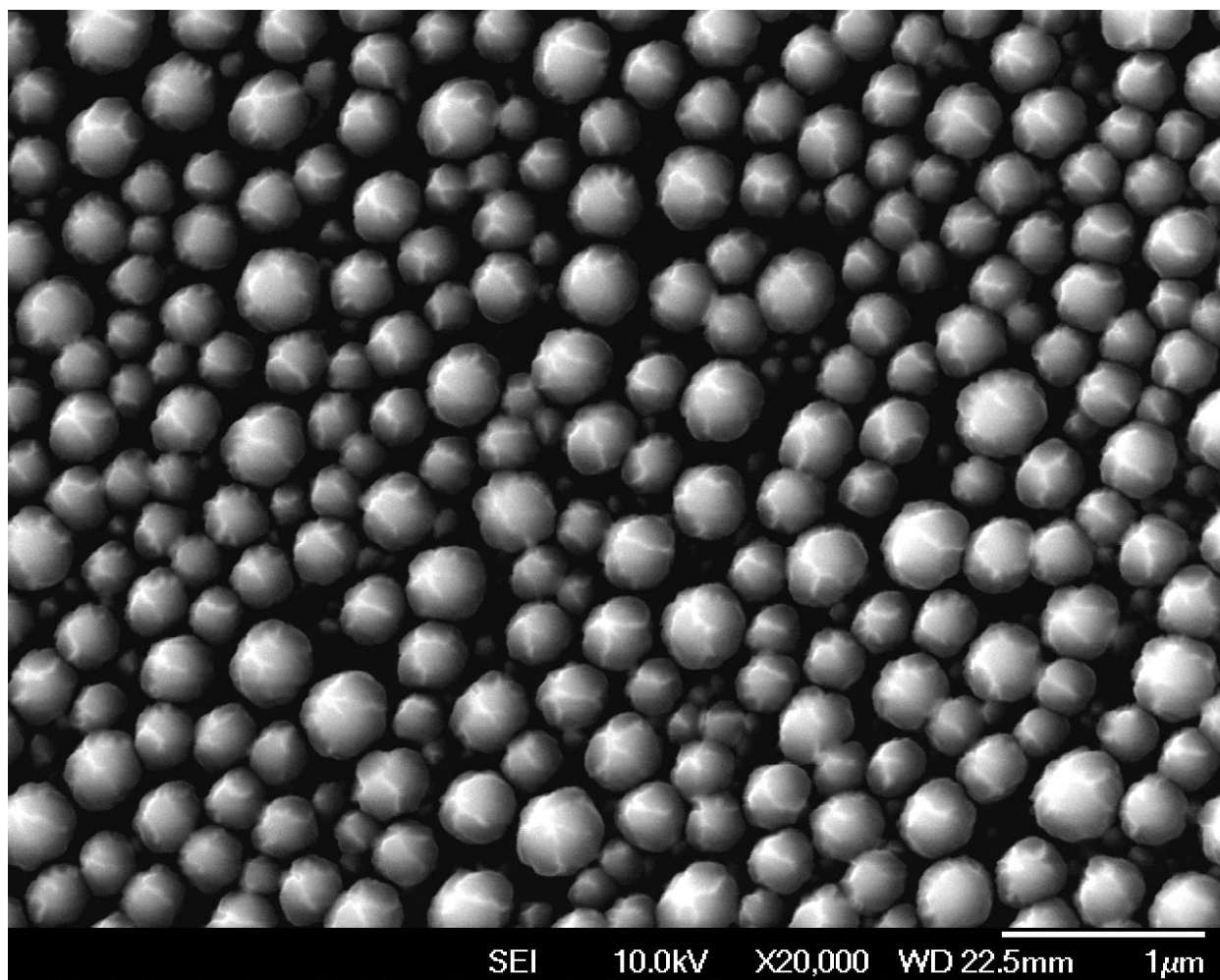


Рис. 4.5. СЕМ зображення поверхні структури BSG/Si/Sn/Si до термічної обробки.

Видно, що поверхня свіжовиготовленої структури Si-Sn-Si складається з мікроскопічних кульок з діаметром від 120 до 470 нм. Основна частина їх має діаметр близько 300 нм. Відбиття видимого світла такою поверхнею дуже мале і тому вона має чорний колір, схожий на сажу. Кульки вкриті характерним подібним на тріщини орнаментом дуже схожим на орнамент олов'яних кульок в плівковому сплавi Si:Sn (рис. 3.5 та 3.6). Імовірно, ці тріщини виникли при охолодженні в наслідок різниці коефіцієнтів теплового розширення олова в ядрі кульки (світла частина орнаменту) і кремнію в оболонці кульки (сіра частина).

Очевидно, рис. 4.4 відображає усереднений розподіл елементів по товщині шару кульок олова, вкритих оболонкою кремнію (рис. 4.5). Кожна з них

складається з олов'яного ядра, вкритого оболонкою кремнію. Тому інтегральний Оже-аналіз реєструє розмитий максимум концентрації олова на глибині, що дорівнює середньому радіусу куль. Така структура імовірно сформувалася під час осадження другого шару Si на краплини рідкого Sn. Краплі Sn могли утворитись внаслідок дії сил поверхневого натягу [3,6] при розплавленні олов'яної плівки потоком атомів і випромінювання від танталового випаровувачу кремнію.

На рис. 4.6 показано розподіл елементів по товщині Si/Sn/Si структури після 30 хвилин відпалу при 300 °C. В порівнянні з рис. 4.4 видно, що розподіл технологічних домішок C і O принципово не змінився, крім невеликого збільшення вмісту кисню.

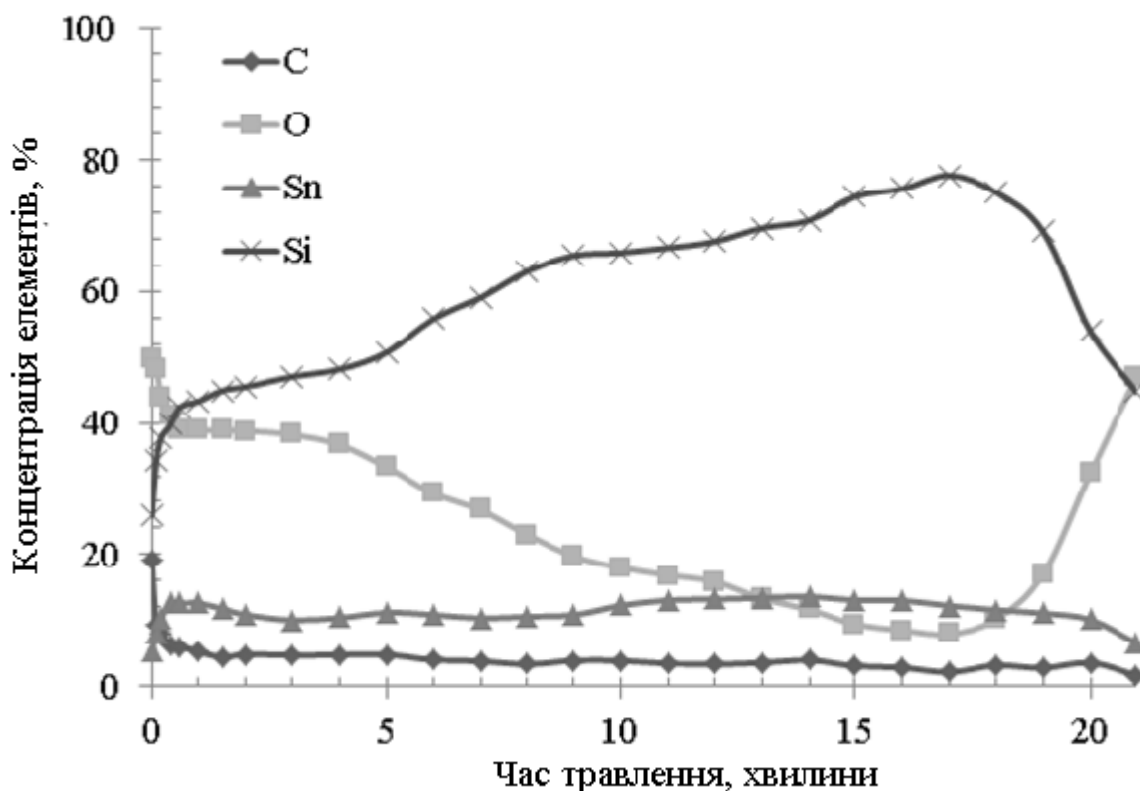


Рис. 4.6. Концентраційний профіль елементів по товщині структури BSG/Si/Sn/Si після ТО при 300 °C.

Це може бути зумовлено додатковим окисленням поверхні зразків під час перебування їх в атмосфері повітря. Звертає на себе увагу зникнення максимуму концентрації олова і мінімуму концентрації кремнію в області 10-

12 хв. травлення, які спостерігаються на рис. 4.4. Олово рівномірно розподілилося по всій товщині структури від поверхні до підкладки. Кремній теж розподілився більш рівномірно в порівнянні з рис. 4.4. При чому, як показали спектри КРС, частка кристалічної фази Si збільшилася приблизно в 2 рази. Тобто під час ТО при 300 °С відбулося перемішування кремнію з оловом і частковий перехід його із аморфного у кристалічний стан. Рис. 4.7 демонструє, як в результаті цього процесу змінюється поверхня BSG/Si/Sn/Si структури.

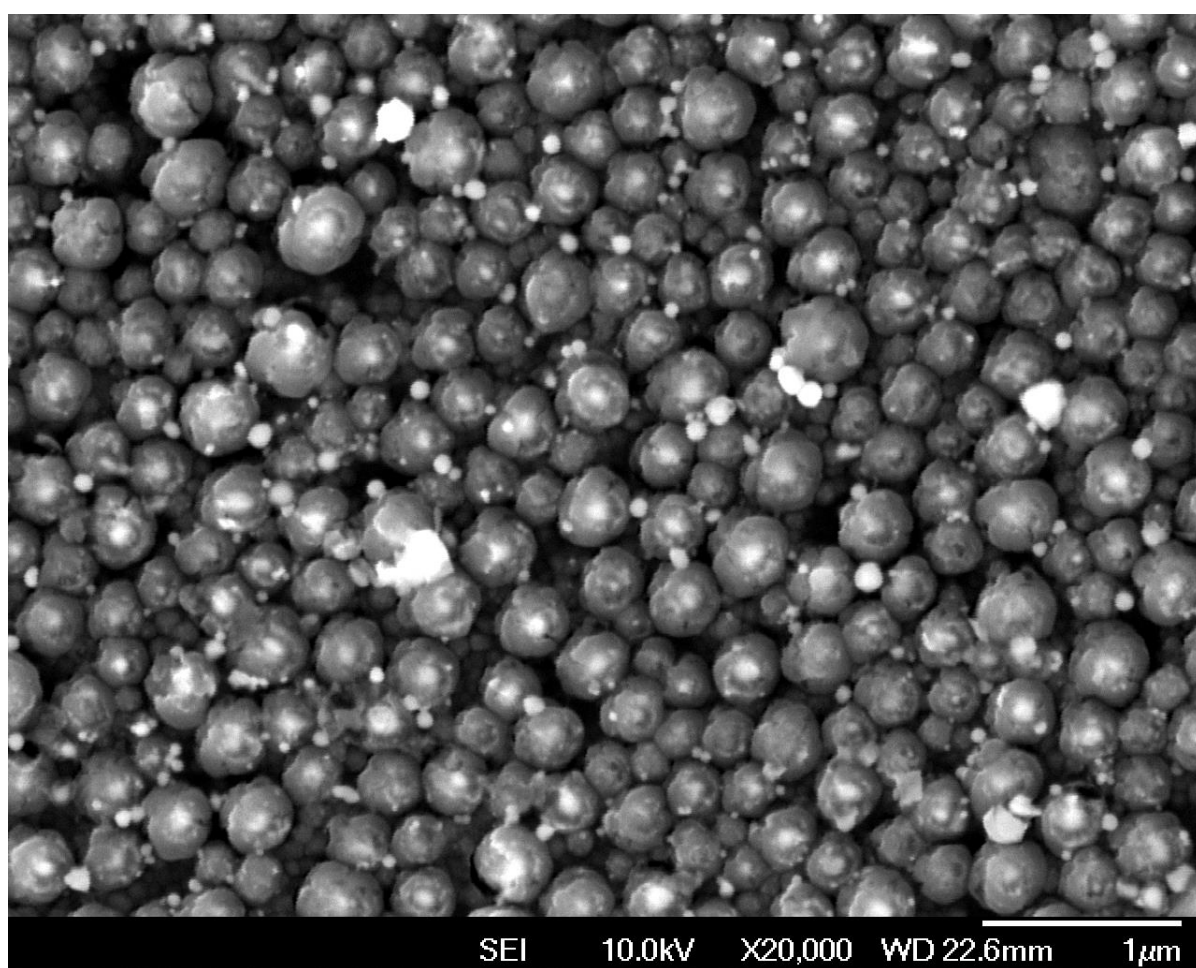


Рис. 4.7. СЕМ-зображення поверхні структури BSG/Si/Sn/Si після ТО при 300 °С.

Видно, що на фоні тріщино-подібного орнаменту на кульках з'явилися світлі опуклості, а між вихідними сірими кульками – менші за розмірами білі кульки. Яскравість контрасту СЕМ-зображення характеризує електронну

щільність поверхні відбиття. Тому можна припустити, що білі місця на зображенні – це металеве олово.

Таким чином наша модельна макрократина у вигляді плівки олова в сендвіч-структурі Si-Sn-Si розплавилася і розпалася на мікродроплини ще в процесі осадження другого шару Si. Цей другий шар Si осів на мікродроплини рідкого Sn, утворивши оболонку кульок зображених на рис. 4.5 та відповідний розподіл хімічних елементів по товщині (рис. 4.4). Ймовірно, що за час, поки олово в кульках залишалося рідким, відбулася часткова кристалізація Si, про що свідчить крива 2 на рис. 4.2. Кристалізація кремнію продовжилася при додатковій ТО, коли олов'яні ядра кульок знову стали рідкими (криві 3 і 5 на рис. 4.2). Як свідчать Оже- та СЕМ-дослідження на цьому етапі відбувається інтегрально-рівномірний розподіл олова по всій товщині структури (рис. 4.6; рис. 4.7) за рахунок виходу олова із внутрішньої частини кульок назовні в процесі МІК з утворенням краплинок металу. Тобто і у випадку сферичної форми інтерфейсу між металевим оловом і аморфним кремнієм в наслідок його МІК кристалізації відбувається ефект обміну шарів Sn та Si. Характерно, що в розглянутих температурних і часових умовах МІК утворюються кристали Si розміром 2,7 – 4,5 нм, що становить інтерес з точки зору практичної реалізації квазіпрямозонних властивостей нанокремнію.

### 4.3. Теоретична модель індукованої оловом кристалізації a-Si

Розглянемо просту кінетичну модель, яка дозволяє аналізувати циклічне поширення фронту кристалізації в системі a-Si / евтектика Si:Sn/c-Si. Розглянемо одномірний випадок і припустимо, що в момент  $t = 0$  евтектика Si:Sn займає простір  $0 \leq x \leq x_0$ , кристалічна фаза заповнює півпростір  $x < 0$ , а матриця a-Si знаходиться за  $x > x_0$ . Припустимо, що немає поповнення Sn ззовні евтектики, а надмірні Sn атоми вичавлюються з області  $0 \leq x \leq x_0$ . Натомість Si може поставлятися до евтектики з області  $x > x_0$ .

Надалі вважаємо, що у системі не відбуваються ніякі хімічні реакції, а також повний контроль дифузії складу та динаміки системи. Нехай дифузійна константа  $D_{Si}$  не залежить від об'ємної частки  $\phi$  кристалічної фази, яка утворюється в межах евтектичної області. Припустимо також, що  $D_{Si}$  однаковий для а-Si і евтектичних областей. Вважатимемо постійною температуру вани за межами евтектики. Для цього спрощеного випадку еволюцію тепла, концентрації атомів Si ( $N_{Si}$ ), та їх об'єму в евтектичній області можна записати за допомогою наступних рівнянь:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{H_c}{\rho C} \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{H_a}{\rho C} \frac{\partial N_a}{\partial t} \delta(x - x_0) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial N_{Si}}{\partial t} = D_{Si} \frac{\partial^2 N_{Si}}{\partial x^2} - \frac{1}{(1-\phi)} \left( N_{Sn} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) + \frac{\partial N_a}{\partial t} \delta(x - x_0) \quad (4.2)$$

Рівняння (4.1) описує зміни абсолютної температури  $T$  за рахунок: (I) перенесення тепла дифузією  $k$ ; (II) виділення тепла кристалізації  $H_c$ ; та (III) поглинання теплоти  $H_a$  при розчиненні аморфного Si.  $\rho$  та  $C$  - об'ємна щільність маси та питома теплоємність твердої фази (як кристалічної, так і аморфної) відповідно. Дельта-фактор Дірака  $\delta(x - x_0)$  пояснює той факт, що поглинання тепла через розчинення а-Si та пов'язані з цим зміни концентрації  $N_a$  у а-Si відбуваються на межі евтектичної області.

Рівняння (4.2) описує зміни об'ємної концентрації атомів Si в евтектичній області за рахунок дифузії маси (перший доданок) та кристалізації (другий доданок). Вираз  $\left( N_{Sn} \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)$  відповідає споживанню Si, спричиненому кристалізацією. Коефіцієнт  $1/(1-\phi)$  є корекцією зміни частки об'єму при зміні концентрації. Третій член в правій частині рівняння (4.2) забезпечує постійне постачання атомів Si з аморфної фази на межі евтектичного регіону. Еволюція концентрації Sn в часі  $N_{Sn}(t)$  може бути формалізована подібно до рівняння (4.2). Однак наш аналіз зосереджений на еволюції кристалічної Si-фази.



Щоб знайти рішення рівнянь (4.1) та (4.2), необхідно вибрати механізм формування кристалів та визначити функцію  $\partial\varphi/\partial t$ . Припускаючи, що кристалізація йде за механізмом нуклеації і використовуючи простий феноменологічний підхід, стаціонарний ступінь  $J$  утворення зародків на одиницю об'єму може бути описаний як [85]:

$$J(T) = k_n [N_{Si} - N_{Si}^e(T)]^m \quad (4.3)$$

де  $k_n$  - константа швидкості, незалежна від температури,  $N_{Si}^e(T)$  - рівноважна концентрація Si мономерів при насиченні, що залежать від температури,  $m$  - емпіричний показник. Різниця  $[N_{Si} - N_{Si}^e(T)]$  описує пересичення розчину. Значення  $k_n$  і  $m$  розглядаються як підгоночні параметри для чисельного моделювання результатів. Припускаючи, що кристалічна фаза складається тільки із зародків критичного розміру (без росту кристала), основне рівняння, яке описує еволюцію об'ємної частки  $\varphi$  кристалічної фази:

$$\frac{\partial\phi}{\partial T} = v_c J(T) \quad (4.4)$$

де  $v_c = 4/3\pi v R_c^3$  - дробний об'єм критичного зародку з радіусом  $R_c$  і  $v$  коефіцієнт масштабування розміру. Поєднання значень (4.3) та (4.4) дає остаточну версію основного рівняння для  $\varphi$ :

$$\frac{\partial\phi}{\partial T} = v_c k_n [N_{Si} - N_{Si}^e(T)]^m \quad (4.5)$$

Альтернативно,  $\varphi(t)$  можна визначити, використовуючи класичну теорію нуклеації для  $R_c$  та  $J(T)$ , як це було зроблено в роботі [86], при описі кристалізації a-Si, індукованої алюмінієм. Серед інших альтернатив використовується метод Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) рівняння для швидкості росту кристалічної фази [87] або сучасні теорії кристалізації, описані в [88]. Однак рівняння JMAK, а також класична теорія нуклеації та інші передові теорії включають зростання утворених зародків, що додає складності нашого розгляду, не змінюючи результатів якісно.

Розглянемо розв'язок стаціонарного стану  $\partial\varphi/\partial t = 0$ , що не впливає на зміну температури в евтектичній області. Прирівнюючи до нуля праву частину рівняння (4.1) і інтегруючи його по  $x$  з  $x = 0$  до  $x = x_0$ , отримуємо:

$$k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_0} - k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -x_0 \frac{H_c}{\rho C} \frac{\partial \phi}{\partial T} + \frac{1}{2} \frac{H_a}{\rho C} \frac{\partial N_a}{\partial t} \quad (4.6)$$

що показує енергетичний баланс системи. Ліва частина рівняння. (4.6),

$\Delta Q_x \equiv k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=x_0} - k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0}$ , описує теплопередачу з або в евтектичну область в

умовах незмінної температури:

- (i) якщо  $\Delta Q_x < 0$ , тепло передається в зону евтектики  $(0; x_0)$ , коли температура всередині області  $(0; x_0)$  нижча, ніж за її межами.
- (ii) Якщо  $\Delta Q_x > 0$ , тепло переноситься з евтектичної зони  $(0; x_0)$ , коли температура усередині області  $(0; x_0)$  вища, ніж за її межами.

Виникнення одного з двох випадків вище залежить від знаку виразу

$$A_x \equiv -x_0 \frac{H_c}{\rho C} \frac{\partial \phi}{\partial T} + \frac{1}{2} \frac{H_a}{\rho C} \frac{\partial N_a}{\partial t}. \quad (4.7)$$

Стан  $A_x = 0$  визначає критичну точку, при якій евтектична область спрацьовує між двома станами - або споживання тепла з оточення, або виділення надмірного тепла у зовнішні області. Знак  $A_x$  контролюється величиною  $\partial\varphi/\partial t$ , визначеною основним рівнянням (4.5). Якщо, наприклад, в даний момент часу швидкість утворення зародків зростає, викликаючи  $\partial\varphi/\partial t > 0$ , то  $A_x$  стає від'ємним, а евтектика починає споживати тепло з оточуючих областей. Таке споживання тепла з часом розривається стаціонарним станом  $\partial T/\partial t = 0$ , і температура починає зростати, виводячи евтектику нижче рівня насичення. Це призводить до зменшення швидкості утворення зародків, уповільнення кристалізації та перемикання швидкості об'ємної частки  $\varphi$  до  $\partial\varphi/\partial t < 0$ . Зростання евтектичної температури уповільнює, полегшуючи досягнення стаціонарного стану  $\partial T/\partial t = 0$ .

Подальше зменшення  $\partial \varphi / \partial t > 0$  призводить до збільшення  $A_x$ . Коли  $A_x$  стає додатнім, евтектика починає віддавати тепло до зовнішніх областей, що врешті-решт порушує стаціонарний стан  $\partial T / \partial t = 0$ , в який момент температура починає зменшуватися, виводячи евтектику з  $\partial \varphi / \partial t > 0$ . Такі періодичні зміни швидкості утворення кристалічної фази та пов'язані зміни температури евтектики зберігатимуться до  $\varphi \rightarrow 1$  (що також означає повне вичерпування пропозиції Sn). Як альтернатива, циклічна кристалізація може припинитися при споживанні всього a-Si і витиснення Sn за межі новосформованої фази.

#### Висновки до розділу 4

1. Експериментально продемонстрована можливість одержання за допомогою МІК у плівкових шаруватих структурах a-Si/Sn/a-Si нанокристалів кремнію з домінантними розмірами в діапазоні 2,7 – 4,5 нм.
2. Аналіз змін елементного розподілу по товщині структури та фазового стану кремнію в ході ТО при  $T = 300^\circ\text{C}$  свідчить про реалізацію ефекту «обміну шарів» олова і кремнію в ході його кристалізації при сферичній формі інтерфейсу a-Si/Sn.
3. Одержані результати досліджень впливу ТО на просторовий розподіл і фазовий стан кремнію в плівкових структурах a-Si/Sn свідчать на користь вище запропонованого циклічного механізму МІК.
4. Розроблена теоретична модель кількісного опису процесів МІК аморфного кремнію по механізму циклічного утворення і розпаду розчину кремнію в олові.

## **РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ПРОЦЕСИ ОЛОВОМ ІНДУКОВАНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ**

Вище нами була показана можливість формування в матриці аморфного Si нанокристалів Si з розмірами 2-5 нм і часткою фазового об'єму до 80% за допомогою низькотемпературної кристалізації аморфного Si, стимульованої оловом. Вказані експериментальні результати трактуються за допомогою нового механізму МІК, запропонованого нами в [76, 89], який суттєво відрізняється від відомих для інших металів [17, 18, 35, 90]. Відповідно до цього механізму нанокристали кремнію формуються в наслідок циклічного повторення процесів утворення і розпаду пересиченого розчину кремнію в олові у вузькому шарі евтектики на інтерфейсі a-Si/Sn, як планарних плівкових шаруватих структур, так і мікрокраплин олова в об'ємі аморфного Si.

В цій частині дисертаційної роботи ми показуємо, що процес індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію може бути запущений дією лазерного світла відносно не великої потужності. Це дозволяє за допомогою комбінаційного розсіяння лазерного світла вимірювати температуру, розмір і займаний нанокристалами об'єм в процесі їх формування і одночасно керувати процесом кристалізації змінюючи інтенсивність і тривалість дії лазерного випромінювання.

### **5.1. Вплив світла неперервного лазера на МІК в a-Si/Sn**

#### **5.1.1. Експеримент**

Досліджено шаруваті плівкові структури, поперечний розріз яких схематично зображено на рис. 5.1. Вони виготовлені шляхом послідовного осадження кремнію та олова термічно випаровуваних у вакуумі в послідовності і умовах, описаних у підрозділі 4.1. цієї дисертації.

Досліджено зразки з різними співвідношеннями X:Y:Z.

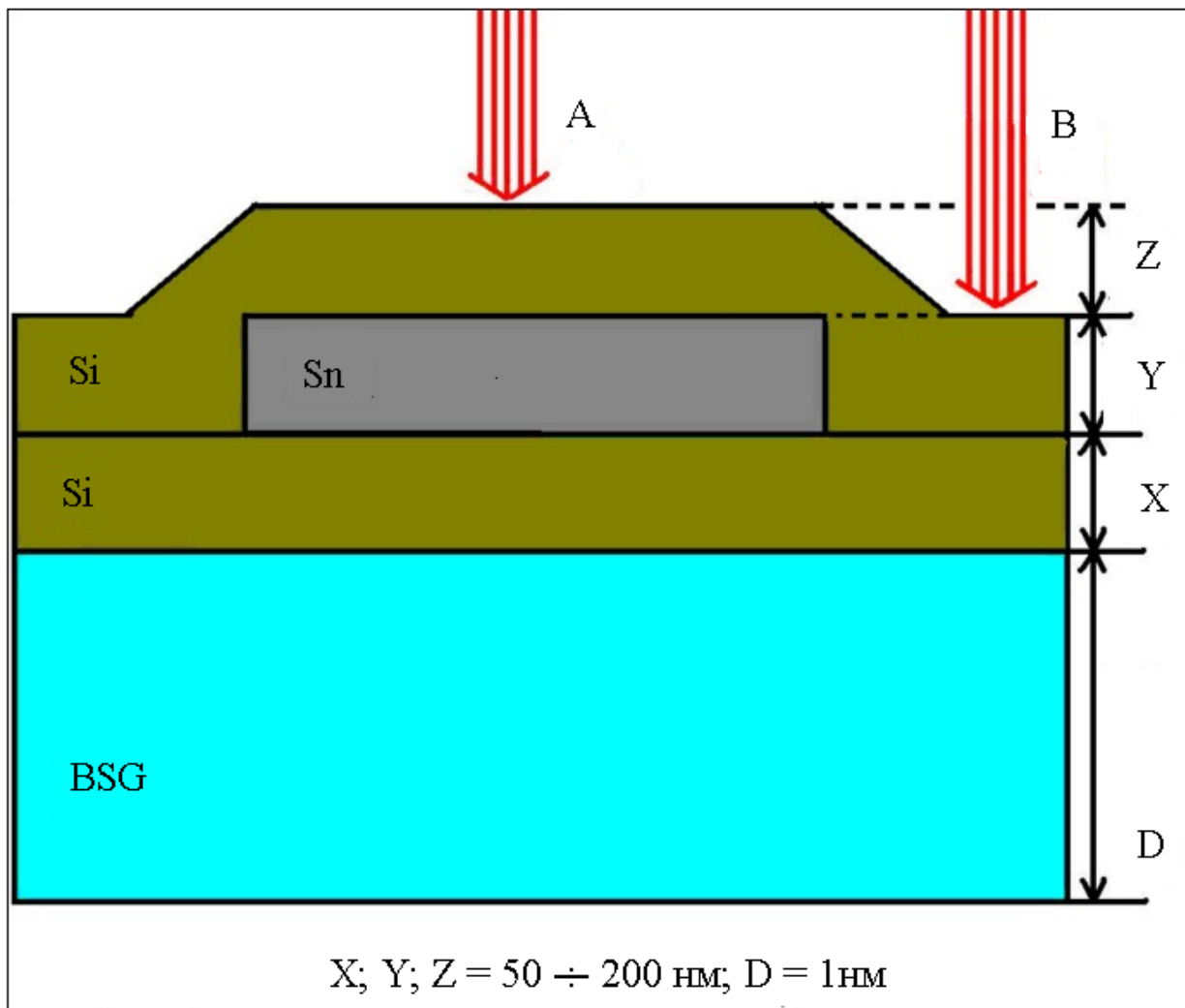


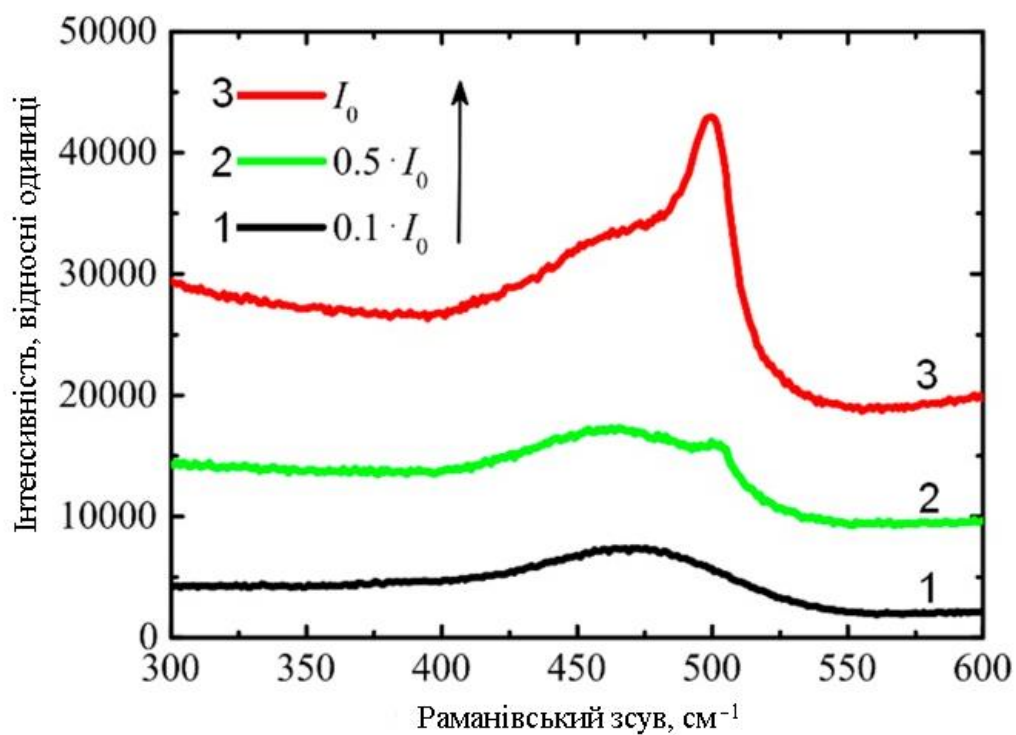
Рис. 5.1. Схема поперечного розрізу шаруватих структур Si-Sn-Si.

Вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання світла проводилося на мікро-Раман спектрометрі Renishaw. Збудження КРС здійснювалося лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 633 нм з максимальною потужністю світлового потоку  $I_0 = 10 \text{ мВт}$ . Діаметр лазерної плями становив 1 мкм або 2 мкм, що забезпечувало щільність потоку світла до  $3 \times 10^5 \text{ Вт/см}^2$ . Спектри КРС вимірювалися при кімнатній температурі в двох характерних областях поверхні зразків – область А на рис. 5.1 (над плівкою Sn) та область В на рис. 5.1 (осторонь плівки Sn). Час сканування спектру і, відповідно дія лазерного променя на зразок, становив 30 секунд. Спектри КРС в одному й тому ж місці зразку записувалися при різних інтенсивностях лазерного

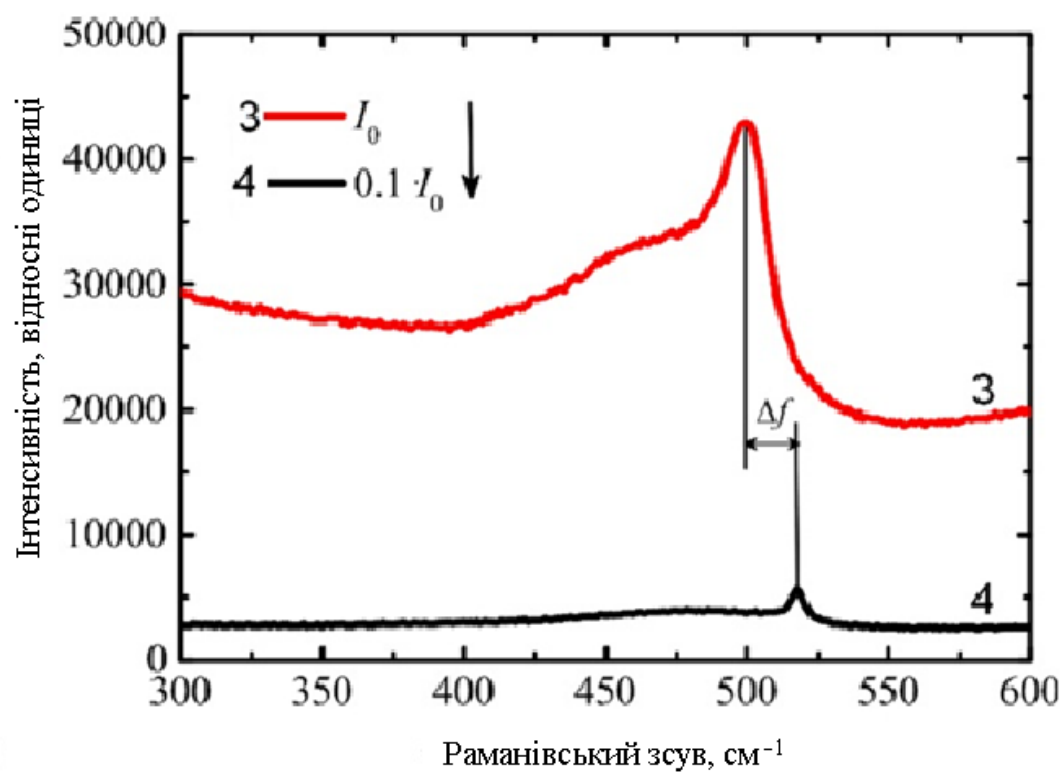
променю збудження у наступній послідовності: при  $I_1=0,1 \times I_0$ ;  $I_2=0,5 \times I_0$ ;  $I_3=I_0$  і знову при  $I_4=0,1 \times I_0$ . На деяких зразках спектри записувалися (сканувалися) в одному і тому ж місці по декілька разів при однаковій потужності лазера для встановлення ролі тривалості лазерної обробки.

### 5.1.2. Результати та обговорення

Спектри КРС в діапазоні  $300-600 \text{ см}^{-1}$ , виміряні в області **В** всіх зразків (рис. 5.1), містять лише широкую смугу аморфного кремнію з максимумом біля  $475 \text{ см}^{-1}$  [61] при будь-яких інтенсивностях лазерного збуджуючого випромінювання КРС до максимального включно. В той час, як в області **А** над шаром металевого олова, крім смуги від аморфної фази при  $I_2=0,5 \times I_0$  виникає і зростає при  $I_3=I_0$  додаткова вузька смуга в області  $490 - 500 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає нанокристалічній фазі кремнію [61, 62]. Вона зберігається у подальших вимірах при використанні для збудження спектрів випромінювання з меншою потужністю  $I_4=0,1 \times I_0$  лише на цій же ділянці зразку. Це ілюструється рис. 5.2, де в одному масштабі показана еволюція спектру КРС при збільшенні (*a*) і подальшому зменшенні (*b*) потужності збуджуючого лазерного випромінювання. Поява зазначеної смуги у спектрах КРС свідчить про те що, при інтенсивностях збуджуючого лазерного випромінювання  $0,5 \times I_0$  та  $I_0$  в зоні **А** відбувається формування нанокристалів кремнію. Відзначимо, що кристалізація аморфного Si під дією лазерного випромінювання спостерігалася багатьма дослідниками [91-96]. Вважається, що після локального розігріву a-Si променем лазера до температур вище  $1000^\circ\text{C}$  [91-93] або після, так званого «холодного плавлення» Si під дією коротких, але потужних лазерних імпульсів ( $10^{11}-10^{12} \text{ Вт/см}^2$ ) [94-96] відбувається кристалізація зумовлена термічним механізмом.



a)



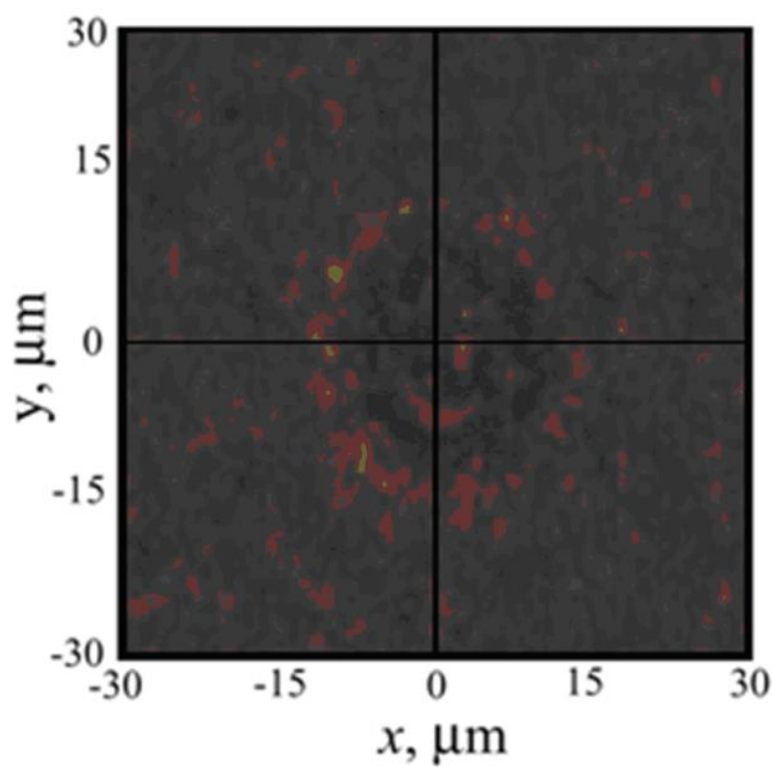
б)

Рис. 5.2. Спектри КРС на поверхні зразка у області А, зареєстровані у послідовності зростання інтенсивності світла (а): 1 –  $0,1 \times I_0$ ; 2 –  $0,5 \times I_0$ ; 3 –  $I_0$  та її зменшення (б): 4 –  $0,1 \times I_0$ . Співвідношення товщини шарів у зразку X:Y:Z=100:50:100 нм.

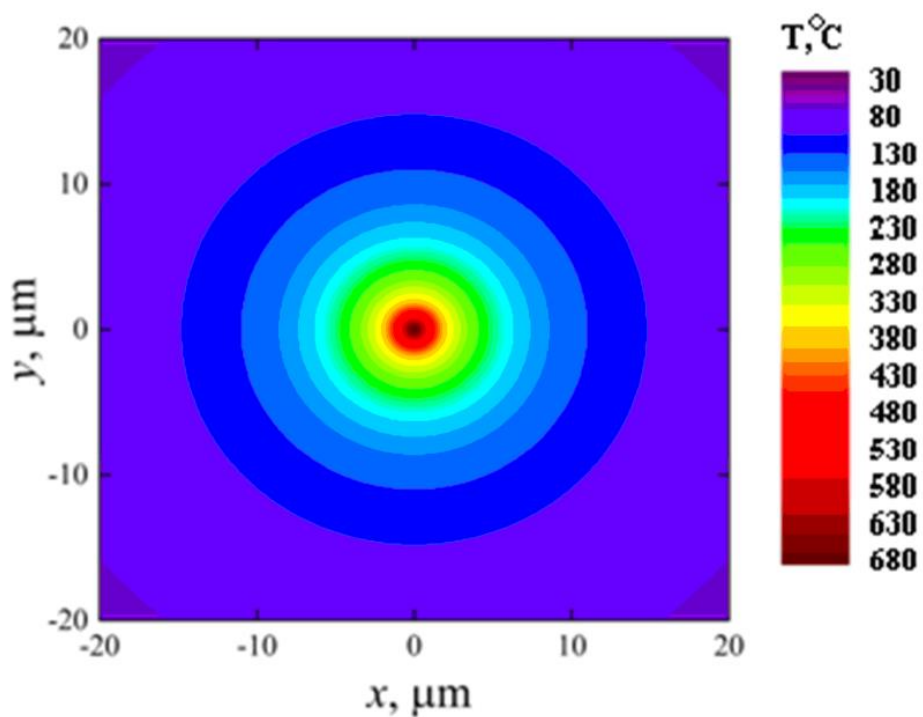
Однак, у нашому випадку потужності лазерного випромінювання не достатньо для розігріву зразків до температур термічної кристалізації. Про це свідчить відсутність КРС-смуги кристалічного кремнію в **В**-зоні зразків навіть після 3-разового сканування спектру при максимальній потужності збуджуючого лазерного випромінювання. Виникнення такої смуги в спектрі КРС при зондуванні **А**-зони очевидно зумовлене наявністю шару олова, яке суттєво знижує температуру кристалізації  $\alpha$ -Si [17, 19] завдяки механізму МІК. Для інтерфейсу Si/Sn цей механізм реалізується при температурах вище точки плавлення Sn  $\sim 230^\circ\text{C}$  [76, 89]. Це підтверджується тим, що виникнення в спектрі КРС-смуги від кристалічної фази Si супроводжується зміною рельєфу поверхні зразку в місці дії лазерного збуджуючого випромінювання очевидно внаслідок розплавлення шару олова.

Типовий вигляд сліду від дії лазера на поверхні зразку, отриманий за допомогою оптичного мікроскопічного пристрою наведення КРС спектрометру, показаний на рис. 5.3 *а*. Видно, що його розмір майже на порядок перевищує діаметр плями від збуджуючого лазерного випромінювання. Поза межами сліду (при  $I=0,1 \times I_0$ ) смуга від кристалічної фази в спектрі КРС не проявляється. Для зразків з різним співвідношенням  $X:Y:Z$  діаметр сліду, його малюнок і контраст дещо відрізняються при однакових інтенсивності і тривалості дії лазерного світла. Імовірно, це пов'язано з різними умовами поглинання світла та тепловідводу при різній товщині шарів досліджуваних структур. Що, врешті, визначає розподіл температури в освітленій лазером області і довкола неї. На користь цієї точки зору свідчить той факт, що в повністю аналогічних за архітектурою і умовами виготовлення шаруватих структурах на більш теплопровідній підкладці із монокристалічного кремнію (КЕФ-4,5) утворення кристалічної фази не відбувається навіть при  $I=I_0$ , навіть при 5-разовому скануванні спектру.





a)



б)

Рис. 5.3. Вид у оптичний мікроскоп сліду дії лазеру збудження КРС (а); розрахунковий розподіл рівноважної температури поверхні зразку  $X:Y:Z=100:100:100$  нм при  $I = I_0$  (б).

На рис. 5.3. б) показано результати розрахунку рівноважного розподілу температури поверхні зразку з  $X:Y:Z=100:100:100$  нм навколо осі лазерного променя діаметром 1 мкм при  $I = I_0$ . В розрахунку використано модель, запропоновану у роботі [97]. Видно, що максимальна температура розігріву в центрі світлової плями може сягати  $680^\circ\text{C}$ . Дещо вищі значення дає оцінка температури поверхні цього зразку в області дії лазерного променя по тепловому зсуву частоти максимуму КРС-смуги від кристалічної фази. Відомо, що КРС-смуга від кристалічного кремнію, максимум якої при кімнатній температурі має частоту  $\omega - 520\text{ см}^{-1}$ , зміщується в бік менших енергій на величину  $\Delta\omega_T$  пропорційну підвищенню температури кристала [63, 98, 99]. Нами теж експериментально спостерігався низькочастотний зсув смуги КРС кристалічної фази Si по мірі збільшення інтенсивності лазерного випромінювання. Пік, від щойно утвореної кристалічної фази, зсувається в бік більших енергій при зменшенні потужності лазерного світла від  $I_0$  до  $0,1 I_0$  (рис. 5.2, б).

На рис. 5.4 показано спектри КРС зразку з  $X:Y:Z = 100:200:100$  нм, записаних спочатку при  $I = I_0$ , а потім при  $I=0,1\times I_0$ , зазначимо, що інтенсивності смуг відрізняються майже на порядок. Подальше зменшення інтенсивності збуджуючого лазерного випромінювання ще на порядок в межах  $(0,01 - 0,1)\times I_0$  вже не впливає помітним чином на положення смуги. Тобто світло такої потужності розігріває зразки не суттєво у порівнянні з кімнатною температурою. Тому можна стверджувати, що  $\Delta\omega_T$  при  $I > 0,1\times I_0$  характеризує збільшення температури зразка в місці виміру спектру КРС порівняно з кімнатною в наслідок локального розігріву випромінюванням лазеру.

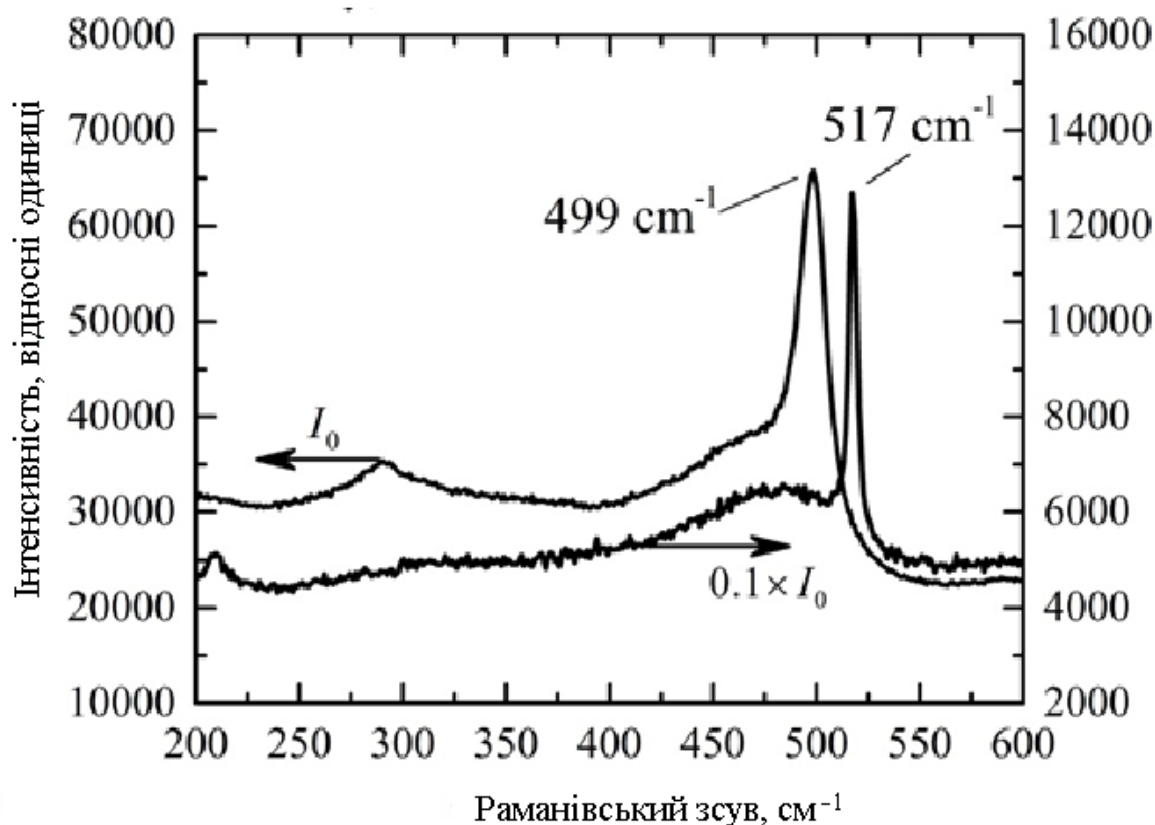


Рис. 5.4. Температурний зсув смуги кристалічної фази. Спектри КРС, записані при  $I = I_0$ ; та при  $I = 0,1 \times I_0$ . X:Y:Z=100:200:100.

Використання експериментальної залежності зсуву смуги КРС від температури для кристалічного фази із роботи [99] дозволяє оцінити локальну температуру в області дії лазерного випромінювання. У зразках із різним співвідношенням X:Y:Z при  $I = I_0$ , вона коливається в інтервалі від 350 °C до 960 °C ( $\Delta\omega_T = 8 - 22 \text{ cm}^{-1}$ ), але приблизно однакова в межах кожного зразку. Очевидно, товщина і співвідношення товщини шарів a-Si та Sn визначають умови поглинання лазерного світла та тепловідводу і, відповідно, ступінь розігріву структури. Слід зауважити, що температурну залежність, одержану в [99] на монокристалах Si, застосовувати до нанокристалів, як у нашому випадку, можна лише як орієнтовну. Для коректного застосування КРС у вимірюванні температури матеріалів з нанокристалами кремнію потрібно знати залежності  $\Delta\omega_T$  в nc-Si з різними розмірами кристалітів.

Коливний спектр наночасток залежить від їх розмірів, тому спектроскопія КРС використовується для визначення їх розмірів уже достатньо давно [61, 62, 73, 100]. Зокрема, пік КРС від нанокристалів Si, при їх розмірах менше 12 нм зсувається від положення  $520\text{ см}^{-1}$  в бік менших енергій на величину  $\Delta\omega_R$ . На рис. 5.5 показано залежність цього зсуву від розміру кристалів  $\Delta\omega_R$  при кімнатній температурі за даними [100].

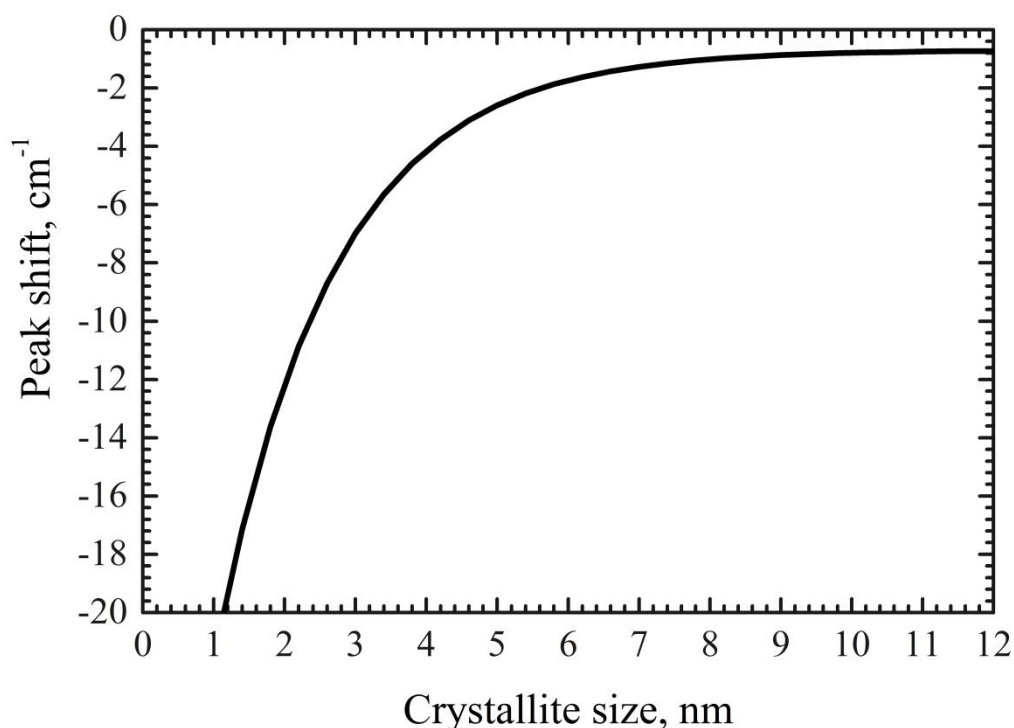


Рис. 5.5. Залежність  $\Delta\omega_R$  зсуву КРС-піку нанокристалічної фази Si порівняно з піком монокристалічного Si при  $520\text{ см}^{-1}$  від розміру кристалітів [100].

Як видно з рис. 5.4, частота піку кристалічної фази Si ( $517\text{ см}^{-1}$ ) в спектрі КРС, виміряному при  $I=0,1 \times I_0$  (тобто при кімнатній температурі зразку), на  $\Delta\omega_T = 3\text{ см}^{-1}$  нижча піку, що відповідає монокристалічному Si ( $520\text{ см}^{-1}$ ) при такій же температурі. Згідно рис. 5.5 це означає домінування в новоствореній кристалічній фазі кристалітів розміром приблизно 4,5 нм. В зразках з іншими співвідношеннями X:Y:Z значення розмірного зсуву  $\Delta\omega_R$  змінюється в межах  $2\text{--}12\text{ см}^{-1}$ . Що відповідає інтервалу розмірів кристалітів  $2\text{--}6\text{ нм}$ . Саме цей

інтервал становить практичний інтерес з точки зору використання нанокремнію в ролі квазіпрямозонного, з керованою шириною забороненої зони плівкового матеріалу для сонячних елементів.

Частку об'єму аморфно-кристалічного композиту, яку займають нанокристали ( $X_C$ ) можна визначити із співвідношення інтегральних інтенсивностей КРС-смуг кристалічної і аморфної фаз [73]. На рис. 5.6 показано, як змінюється це співвідношення амплітуд з кількістю 30-ти секундних сканувань КРС-спектру в одному і тому ж місці зразка.

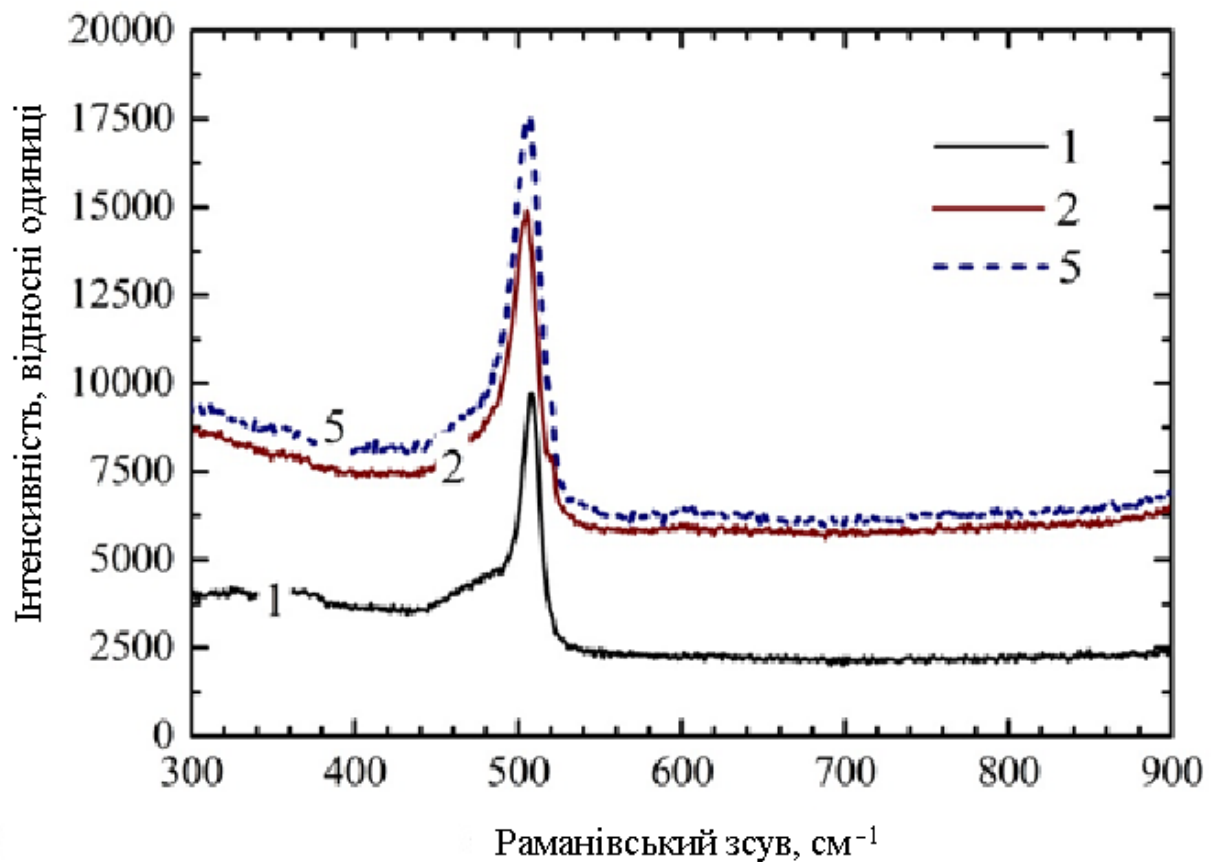


Рис. 5.6. Спектри КРС для зразка  $X:Y:Z = 50:100:200$  нм при  $I=I_0$  після першого (1), другого (2) та п'ятого (5) сканування в тому ж місці зразку.

Видно, що з кожним скануванням амплітуда смуги від кристалічної фази росте, тобто відбувається накопичення нанокристалів в процесі індукованої оловом кристалізації a-Si в наслідок розігріву лазерним світлом. Зокрема, в зразку 50:100:200  $X_C$  стабілізується на рівні 92% на п'ятому скануванні. Тобто через 2,5 хвилини лазерної обробки. В зразках із зовнішнім шаром a-Si

товщиною 100 нм і менше  $X_C$  виходить на рівень 90% вже при першому ж скануванні, тобто за 30 секунд. Це на порядок вища швидкість кристалізації, ніж ми спостерігали на схожих структурах внаслідок термообробок при 300-400 °C без додаткової дії світла [89]. Якби це було зумовлено лише більш високою температурою в зоні дії лазерного променя, то згідно [18] розмір кристалітів ( $R$ ) мав би бути суттєво більшим за 5 нм. Однак, цього не спостерігається.

Можна припустити, що МІК у зовнішньому шарі а-Si прискорюється в наслідок сильної фотоіонізації та збудження валентних електронів кремнію потужним лазерним світлом. Адже розчинення аморфного кремнію в рідкому олові на інтерфейсі шарів суттєво полегшується екрануванням ковалентних зв'язків кремнію вільними електронами металу і утворенням додаткових обірваних зв'язків [13, 74]. Перевірка цього припущення потребує додаткових досліджень. Однак незалежно від механізму прискорення МІК лазерним світлом воно може бути використано для контрольованого формування нанокристалів в шаруватих плівкових структурах Si-Sn.

В табл. 5.1 представлені результати вимірювань і оцінок, одержаних на деяких характерних зразках з кінцевим вмістом кристалічної фази понад 80% при розмірах кристалітів не більше 5 нм. В першому стовпчику таблиці позначено співвідношення товщини шарів X:Y:Z в нанометрах. В другому – положення КРС-піку від кристалічної фази при потужності лазера збудження  $I=0,1 \times I_0$  (тобто при кімнатній температурі) та збільшеній потужності  $I=k \times I_0$ . Значення коефіцієнту  $k$  представлені у третьому стовпчику. Далі:  $\Delta\omega_T$  – величина температурного зсуву кристалічного піку;  $T$  °C – приблизна [97] температура в місці дії лазера і вимірювання КРС; число 30-секундних сканувань спектру КРС коли промінь лазера діє на вимірюваний зразок;  $\Delta\omega_R$  – зсув положення піку кристалічної фази зумовлений розмірним ефектом при кімнатній температурі порівняно з положенням піку від монокремнію ( $\omega_c = 520 \text{ см}^{-1}$ ); результати оцінки (за методикою [61, 62, 73]) домінантного розміру кристалітів  $R$  та частки об'єму, займаного ними  $X_C$ .

Таблиця 5.1.

## Деталі експерименту

№	Співвідношення шарів за товщиною X:Y:Z, нм	$\omega$ , при $0,1 \times I_0/k \times I_0$ , $\text{см}^{-1}$	$k$	$\Delta\omega_T$ , $\text{см}^{-1}$	T, $^{\circ}\text{C}$	Число сканувань	$\Delta\omega_R$ , $\text{см}^{-1}$	R, (нм)	X <sub>C</sub> (%)
1	50:100:200	508/502	0,5	6	250	5	12	1,9	92
2	100:100:100	516/494	1	22	960	1	4	3,5	90
3	100:100:200	511/500	0,5	11	480	2	9	2,2	92
4	100:200:100	517,5/498	1	19,5	850	1	2,5	5,0	86
5	150:100:50	517/497	1	20	870	1	3	4,3	81
6	200:200:200	517/494	1	22	960	5	3	4,3	80

З табл. 5.1 видно, що в досліджених 3-шарових Si-Sn-Si плівкових шаруватих структурах в процесі вимірювання КРС під дією світлового потоку збудження щільністю до  $3 \times 10^5 \text{ Вт/см}^2$  відбувається значний розігрів поверхні. Температура розігріву може сягати кількох сотень градусів, що визначається: а) потужністю і діаметром збуджуючого лазерного променя; б) умовами поглинання світла та тепловідводу залежно від товщини шарів структури.

При температурах вище точки плавлення олова відбувається розчинення в ньому аморфного кремнію з наступним випадінням із розчину у вигляді нанокристалів. Детально цей механізм МІК описаний в розділах 3 і 4 даної дисертації. З таблиці 1 видно, що розмір нанокристалів Si та їх концентрація визначається температурою та тривалістю процесу і, відповідно, потужністю та часом дії лазерного світла. Вимірювання і аналіз спектру КРС в процесі індукованої оловом трансформації кремнію із аморфного у кристалічний стан, дозволяє визначати (а модулюючи інтенсивність та час дії лазерного випромінювання і регулювати) в режимі «on-line» розмір кристалітів та частку об'єму, займану ними. Кількість і товщина вихідних шарів a-Si та Sn можуть бути технологічним фактором, що визначає загальну товщину плівки аморфно-кристалічного композиту, розподіл по ній параметрів нанокристалічної фази, а також кількість і стан залишкового олова.

## 5.2. Вплив імпульсного лазерного опромінення на МІК в шаруватих структурах a-Si/Sn

Метою досліджень, результати яких описані в цьому підрозділі було визначення енергетичних та часових параметрів МІК в системі a-Si/Sn, а також оцінка ролі фотоіонізації в процесах утворення і розпаду розчину Si в Sn, які ведуть до утворення нанокристалів Si. Для цього ми досліджували вплив інтенсивності імпульсного випромінювання в діапазонах від  $1.4 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> до  $2.18 \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> з тривалістю 10 нс і 150 мкс (лазерів з довжиною хвилі світла 535 нм та 1.07 мкм) на розміри нанокристалів та частку, займаного ними, об'єму плівки композиту nc-Si / a-Si.

### 5.2.1. Експеримент

Досліджено 3-шарові плівкові структури, поперечний розріз і процедура виготовлення яких схематично зображено на рис. 5.1. Вони виготовлені шляхом послідовного осадження кремнію та олова термічно випаруваних у вакуумі на підкладку з монокристалічного кремнію (КЕФ-4,5) з температурою 150 – 200 °С.

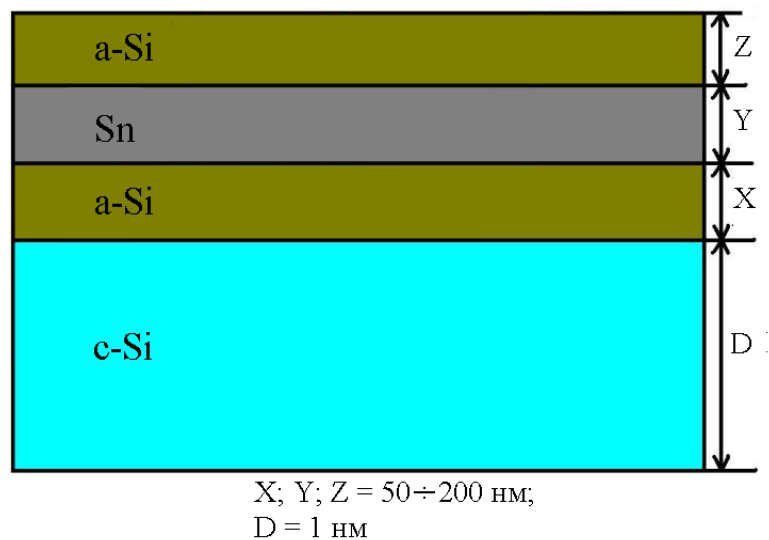


Рис. 5.7. Схема поперечного розрізу шаруватих структур Si-Sn-Si, досліджених у цьому розділі.



Всі три процеси осадження здійснювалися в одній вакуумній камері без розгерметизації при залишковому тиску  $10^{-3}$  Па шляхом послідовного використання 3-х різних випаровувачів. Розпорошувалися Si (99,999%) та Sn (99,92%). Значення товщин шарів в послідовності від підкладки X, Y, Z наведені у табл. 5.2 разом із параметрами лазерного опромінення.

Таблиця 5.2.

**Зразки та режими їх лазерної обробки**

Зразок №	Товщина шарів X-Y-Z структури Si-Sn-Si (нм)	Довжина хвилі лазеру нм	Тривалість імпульсу $t_p$	Діапазон потужності світла Вт/см <sup>2</sup>	Кількість сканувань одиночними імпульсами
1	50-100-200	1070	150 мкс	$(1,4 - 2,9) \times 10^4$	1
2	50-100-200	1070	150 мкс	$1,3 \times 10^5$	1
	50-100-200		10 нс	$(5,3 - 18,0) \times 10^7$	1
3	50-100-200	1070	150 мкс	$(2,9 - 7,8) \times 10^4$	1
4	50-100-200	535	10 нс	$(5,5 - 8,5) \times 10^6$	1
5	50-100-200	535	10 нс	$(8,5 - 21,75) \times 10^6$	1
6	50-100-200	1070	150 мкс	$(2,3 - 6,9) \times 10^4$	1 - 3
6-1	50-100-200	1070	10 нс	$(7,4 - 15,3) \times 10^7$	1 - 5
6-2	50-100-200	535	10 нс	$(3,5 - 10,3) \times 10^6$	2 - 3
7	0-100-200	1070	10 нс	$(8,4 - 52,0) \times 10^7$	1 - 4
8	0-100-200	1070	10 нс	$(2,0 - 21,8) \times 10^7$	2 - 5

Зразок поділявся на прямокутні ділянки розміром 0,5х0,5 см, кожна з яких опромінювалася одиночними імпульсами лазера в режимі програмного сканування з керованим ступенем перекриття лазерної плями при одній

потужності в одному з режимів, показаних в табл. 5.2. В нашому експерименті діаметр світлового пучка становив 70 мкм, а крок сканування – 50 мкм. Тому можна вважати, що вся поверхня одної ділянки піддавалась приблизно однаковому опроміненню. Кожній ділянці відповідають її  $\{x,y\}$  координати на рис. 5.8, де для прикладу наведено мікрофотографію поверхні зразку №6.

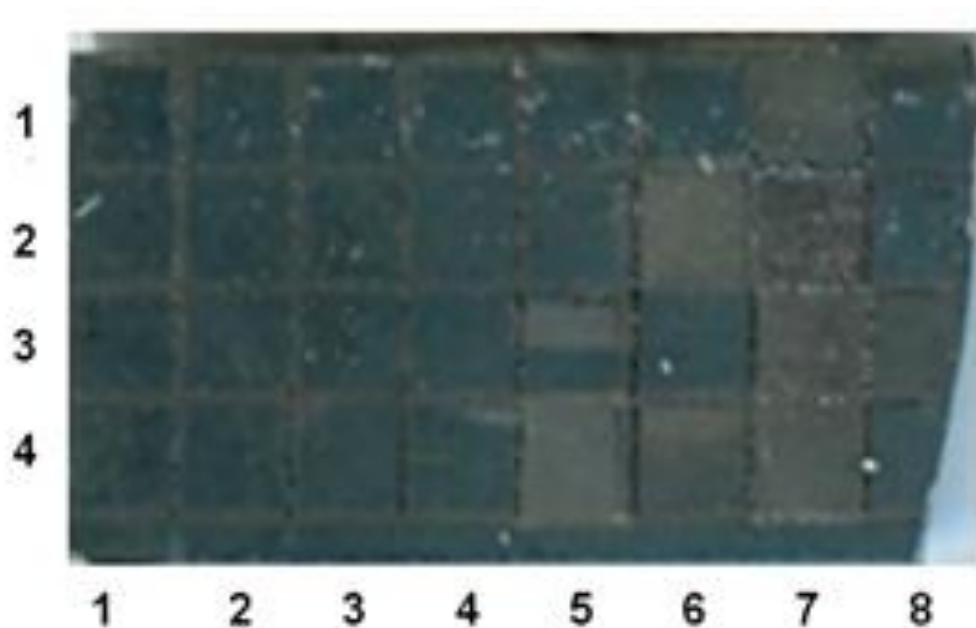


Рис. 5.8. Типовий вид зразку з розміткою на ділянки з різною потужністю лазерної обробки.

Різні ділянки опромінювались імпульсами різної потужності. Регулювання потужності лазерного світла здійснювалося за допомогою фокусуючої системи, ослаблення стопою, набраної із скляних пластин та нейтрально-сірими фільтрами. Таким чином, на кожному зразку було отримано серію ділянок, кожна з яких опромінювалась різною потужністю при однаковій тривалості імпульсу та довжині хвилі світла. Фазовий склад кожної області потім досліджувався шляхом вимірювання і аналізу спектрів КРС. Крім того, фотографувалась зображення у оптичному мікроскопі поверхні кожної області у місці вимірювання спектру КРС.

### 5.2.2 Результати та обговорення

Типові спектри КРС в діапазоні  $100\text{--}850\text{ см}^{-1}$  вихідних зразків показано на рис. 5.9. Спектри зразків № 7; 8 до лазерної обробки містять лише широку смугу (а) з максимумом біля  $475\text{ см}^{-1}$  [76], що характерно для чисто аморфного Si. Після певних режимів лазерних обробок в них додатково з'являється вузька смуга з максимумом в області  $500\text{--}520\text{ см}^{-1}$  (б), що відповідає нанокристалічній фазі кремнію [61, 62]. Це результат МІК аморфного кремнію під впливом лазерного опромінення [77]. Вихідні спектри тришарових зразків № 1 – (б-2) містять обидві смуги. Тобто ці зразки містять як аморфну так і кристалічну фази ще до лазерних обробок. Вони використані для дослідження можливостей впливу лазерного випромінювання на попередньо сформовані нанокристали. Визначення розміру кристалів ( $L$ ) та частки об'єму ( $X_C$ ), займаного ними в досліджуваних зразках, здійснювалося комп'ютерною апроксимацією спектрів КРС на основі положень теорії просторово обмежених фононів [61, 62] зі спрощеннями, описаними в [76]. Зокрема встановлено, що у зразках № 1; 2; 3; 6; 6-1 вихідні параметри кристалічності становлять:  $L=1.5\text{ нм}$   $X_C = 48\%$ . Зміна саме цих параметрів під впливом одиночних лазерних імпульсів різної інтенсивності, тривалості і довжини хвилі розглядається нижче.

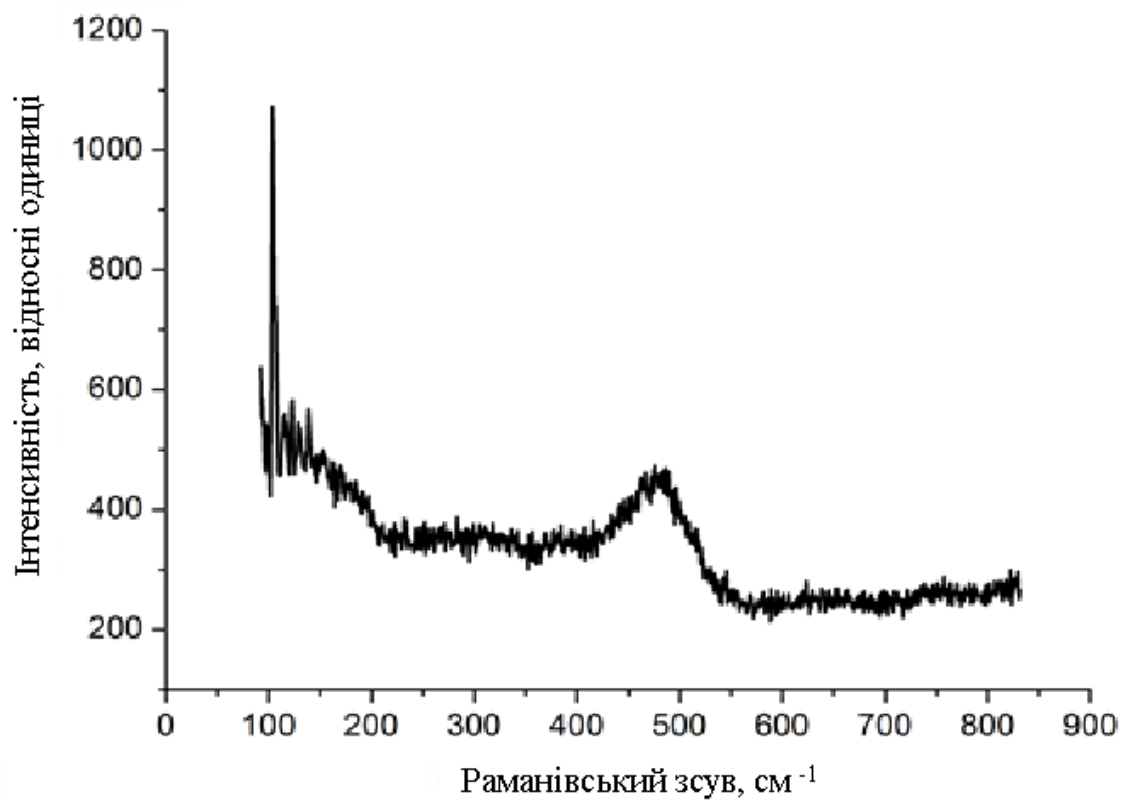
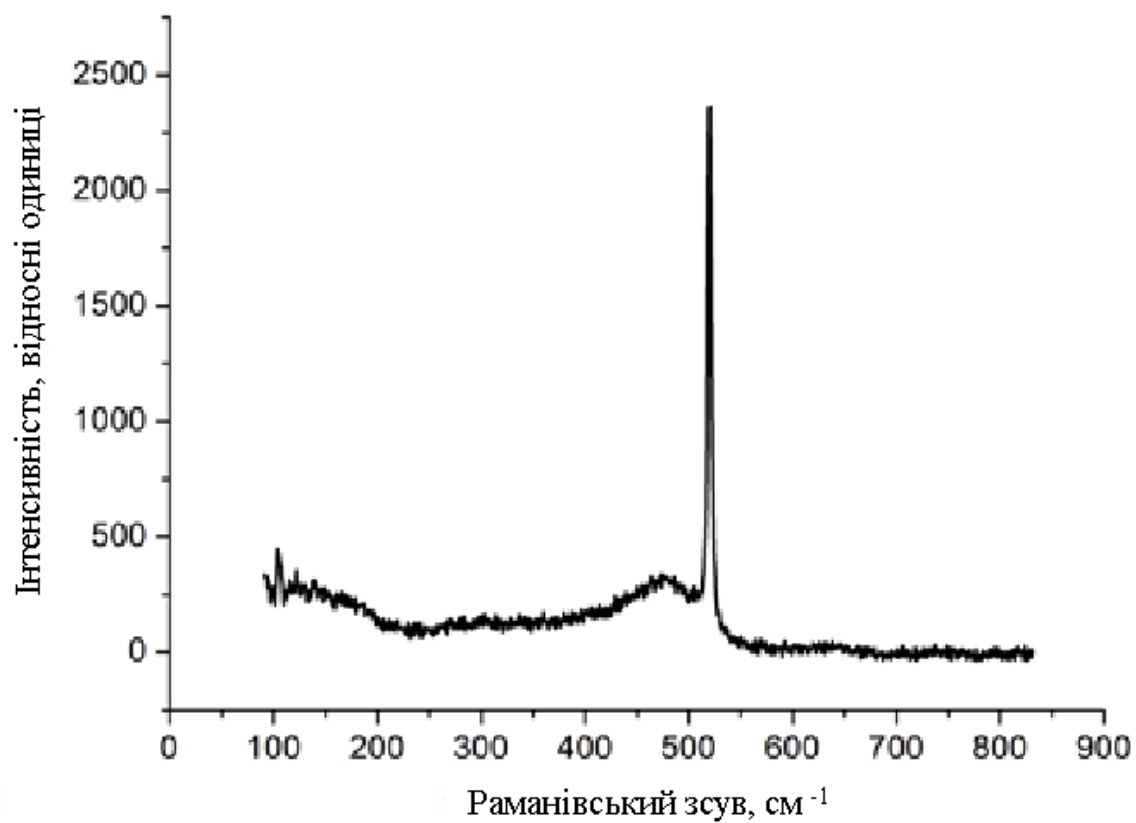
*a)**б)*

Рис. 5.9. Характерний вигляд спектрів КРС для аморфного (а) і частково кристалізованого (б) кремнію.

### 5.2.2.1. Дослідження впливу інтенсивності опромінення при $\lambda = 1.07$ мкм , $\tau_p = 150$ мкс

На рис. 5.10 показано, як змінюються розміри нанокристалів та частка займаного ними об'єму з ростом інтенсивності лазерного опромінення для зразків №3, №6 після одного сканування одиночними імпульсами. Видно, що, починаючи приблизно з інтенсивності  $5,5 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, розміри нанокристалів і частка кристалічної фази збільшуються з ростом потужності лазерного світла. Зокрема збільшення потужності випромінювання з  $(5,5$  до  $7,8) \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> (тобто на 42%) приводить до збільшення розміру нанокристалів з 1,5 нм до 5,0 нм, тобто на 230%. Якісно подібно змінюється і частка об'єму кристалічної фази. Більший розкид значень  $X_c$  (у порівнянні з розкидом розмірів нанокристалів) спричинено більшою статистичною похибкою при розрахунку цього параметра. Ці результати підтверджують висновки роботи [77] про вплив інтенсивності опромінення на розмір і концентрацію кристалів при МІК в структурах Si-Sn-Si під дією безперервного лазера. Як видно з рис. 5.10, такий вплив має пороговий характер в області  $5 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>, що може бути пов'язано, наприклад, з досягненням температури плавлення олов'яного шару в досліджуваних структурах. Згідно [76 та 89] перехід олова у рідкий стан є необхідною умовою для МІК аморфного Si.

Характерно, що зі збільшенням  $I$  з  $5 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> до  $8 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> (і відповідно температури в зоні дії лазерного променю) ріст частки об'єму кристалічної фази відбувається значно повільніше ніж ріст розміру нанокристалів, хоча об'єм кристалу  $\sim L^3$ . Це може означати, що лише певна частина вихідних нанокристалів служить зародками для преципітації розчину Si в Sn, а основна їх частина мають розмір менше критичного зародка.

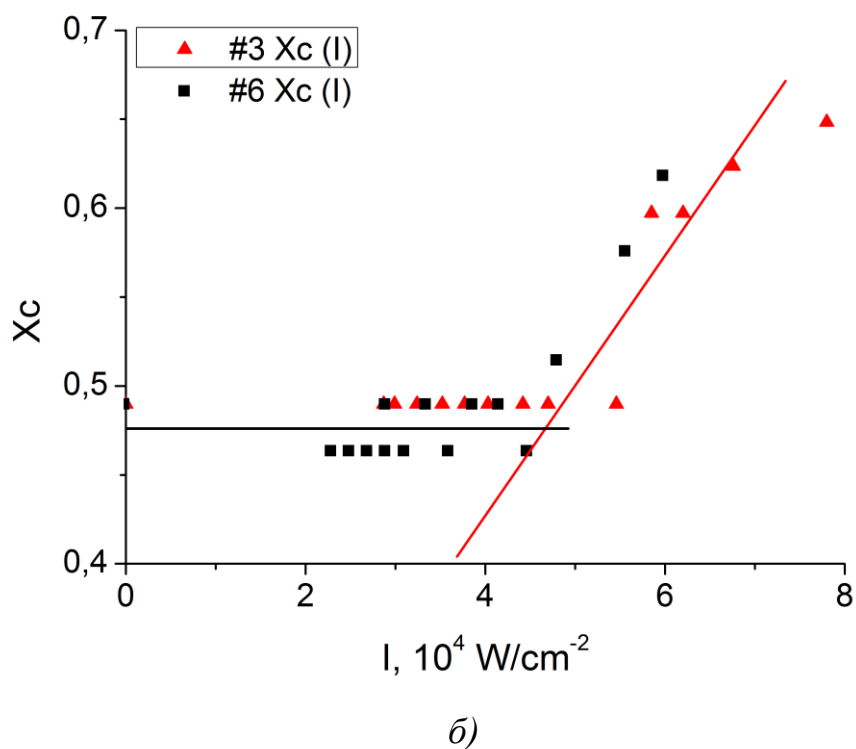
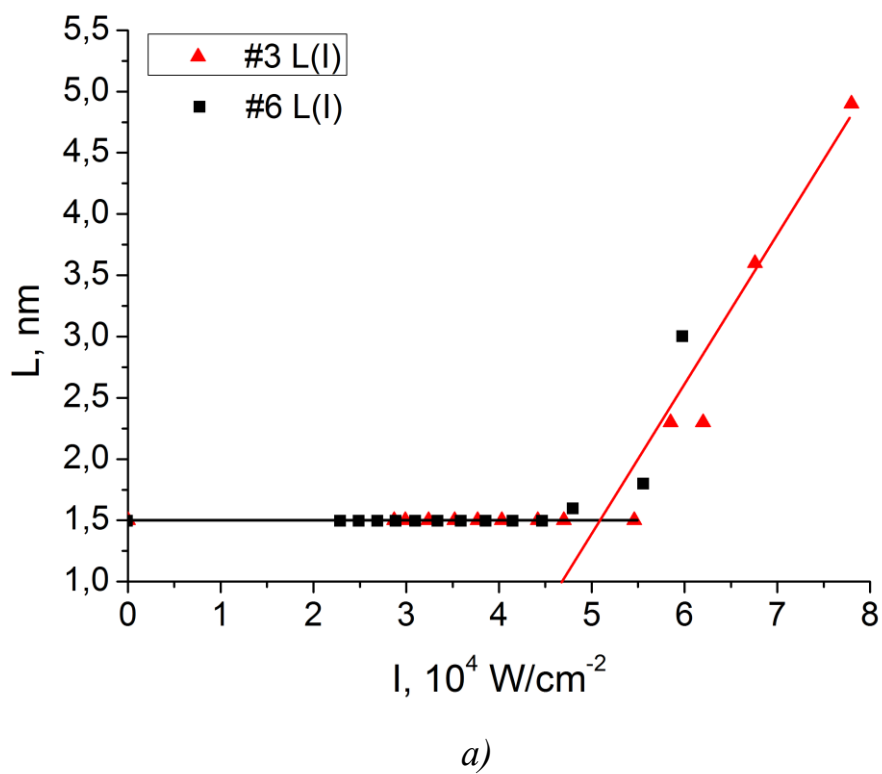


Рис. 5.10. Залежність розмірів нанокристалів (а) та їх частки об'єму (б) від потужності лазерного опромінення для зразків №3 та №6. Точки – експеримент, лінії – лінійна екстраполяція.

### 5.2.2.2. Дослідження впливу інтенсивності опромінення при $\lambda = 1.07$ мкм, $\tau = 10$ нс

Аналогічні до попередніх зразки №2, №6-1 (3-шарова структура Si-Sn-Si (50-100-200 нм), частково кристалізовані ( $L=1,5$  нм,  $X_c=48\%$ ) опромінювалися тим же світлом  $\lambda = 1070$  нм, але на півтора порядку коротшими  $\tau = 10$  нс і на три порядки потужнішими  $\sim 10^7$  Вт/с імпульсами. Результати впливу такого опромінення на параметри кристалічності кремнію показані на рис. 5.11.

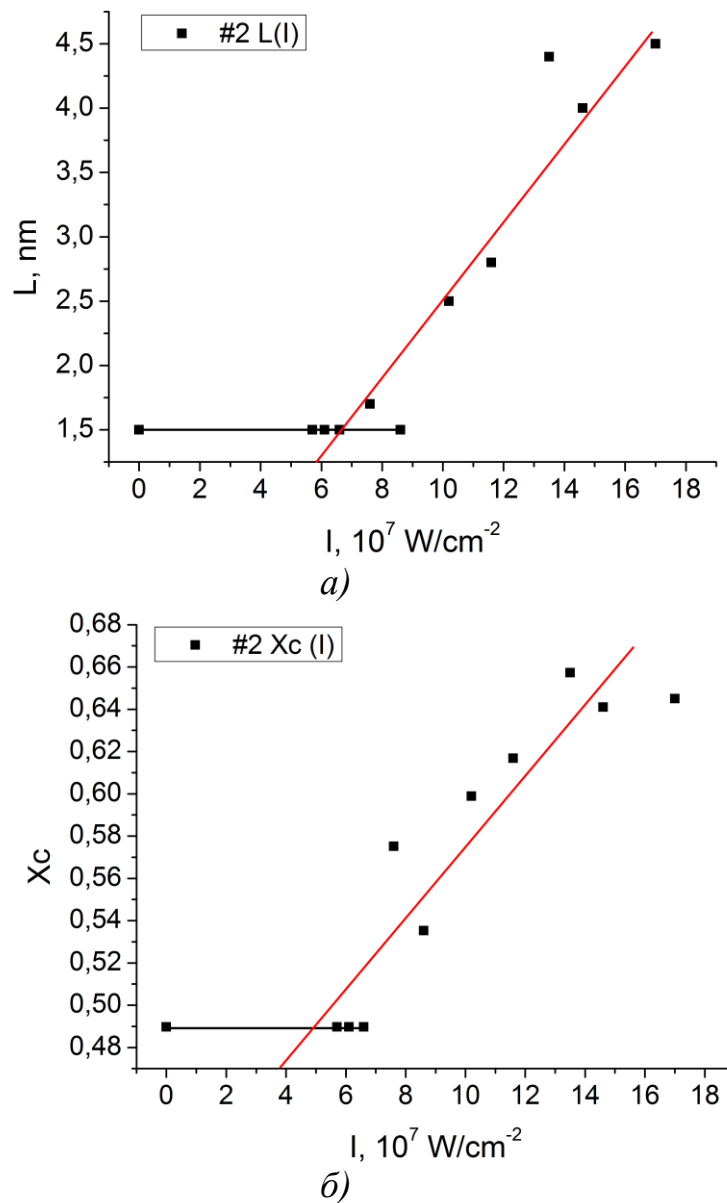


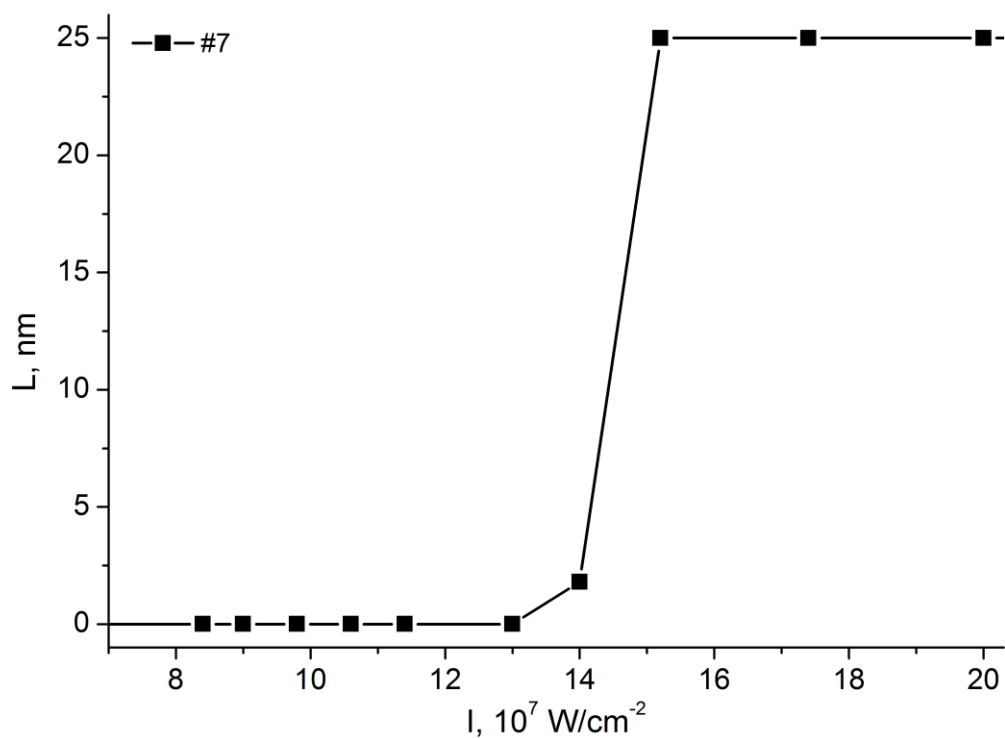
Рис. 5.11. Залежність розміру кристалів  $L$  (а) та частки займаного ними об'єму  $X_c$  (б) у зовнішньому шарі Si зразку №2. Точки – експеримент, лінії – лінійна екстраполяція.

Видно, що як і попередньому випадку спостерігається пороговий (тут в області  $7,5 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$ ) характер залежності кристалізації від інтенсивності лазерного опромінення. Знаючи потужність і тривалість лазерного імпульсу в обох випадках легко оцінити і порівняти щільності поглинутої енергії порогу кристалізації:  $E^{tc} = I\tau$ . Виявилось, що у першому випадку  $E_1^{tc} = 8,3 \text{ Дж/см}^2$ , а у другому  $E_2^{tc} = 0,75 \text{ Дж/см}^2$ . Тобто, у випадку більш потужного лазерного опромінення для початку МІК потрібно на порядок менше енергії.

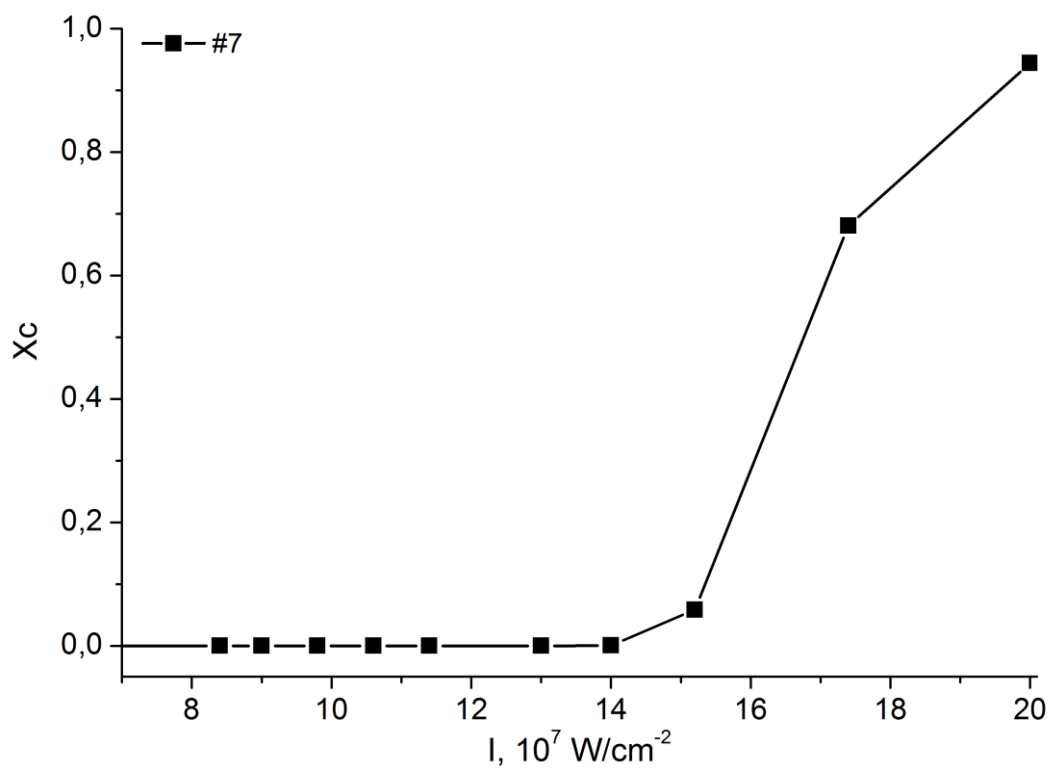
На рис. 5.12. показано залежності розміру кристалів і частки об'єму кристалічної фази від потужності імпульсу 10 нс лазера у зразку №7. Вихідний його стан був повністю аморфний. Потужності імпульсу до  $15 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$  не викликають фазових трансформацій у аморфній плівці. При більших потужностях відбувається модифікація плівки, з'являється кристалічна складова. При чому розмір кристалів відразу перевищує 10 нм. При потужностях  $20 \times 10^7 \text{ Вт/см}^2$  і більше КРС реєструє лише підкладку з монокристалічного кремнію. Це свідчить, що в інтервалі потужностей  $I = (1,5 - 2,0) \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$  аморфна плівка руйнується без суттєвої кристалізації. Якісно аналогічно поводить себе і зразок №8.

На відміну від вище розглянутих аморфно-кристалічних зразків №2 і №6, в яких чітко спостерігався ріст кристалічної фази з ростом  $I$ , зразки №7 і №8 до обробки лазером були чисто аморфними і не містили кристалічних зародків. Враховуючи результати на рис. 5.12, можна стверджувати, що процес МІК містить етап утворення зародків (інкубаційний період) тривалістю понад 10 нс та етап їх швидкого росту в рази (з 1,5 до 4,5 нм) за час  $\sim 10 \text{ нс}$ .





a)



б)

Рис. 5.12. Залежність розмірів (а) нанокристалів Si та частки займаного ними об'єму (б) від потужності лазерного імпульсу довжиною 10 нс. Зразок №7.

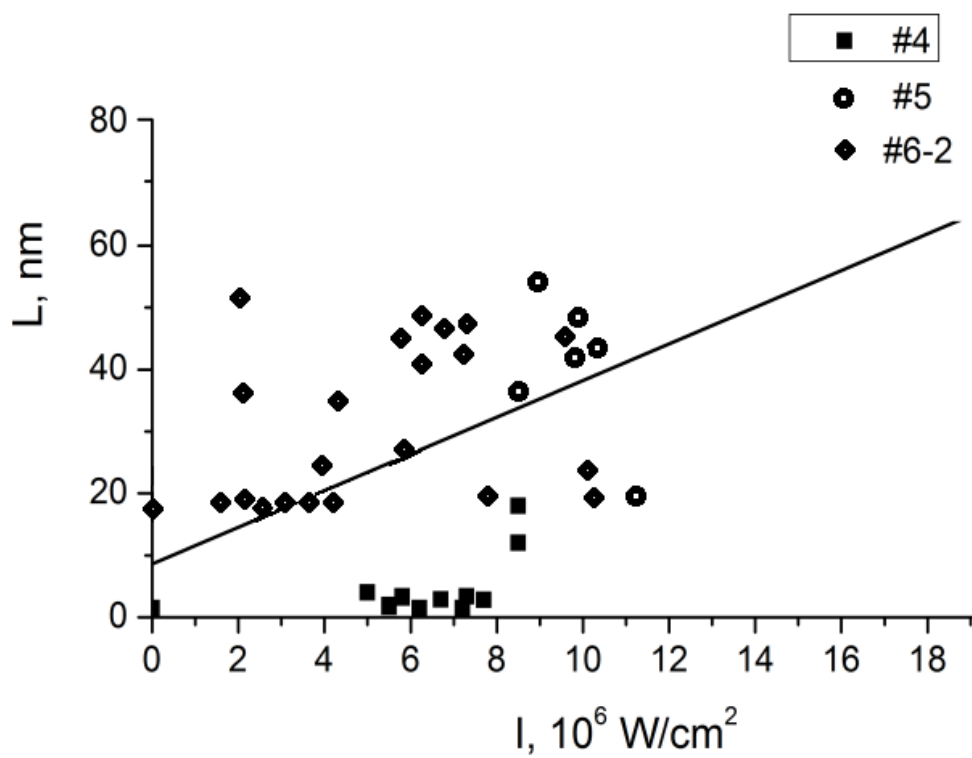
### 5.2.2.3. Дослідження впливу інтенсивності світла при $\lambda = 535$ нм, $t_p = 10$ нс

На відміну від світла з  $\lambda = 1070$  нм, яке слабо поглинається в а-Si і розігріває головним чином шар олова в досліджуваних структурах, світло з  $\lambda = 535$  нм майже повністю поглинається у зовнішньому шарі аморфного кремнію. Зразки №4, №5, №6-2, ми опромінили лазерним світлом з довжиною хвилі 535 нм, тривалістю імпульсу 10 нс, як у попередньому випадку з  $\lambda = 1070$  нм, в діапазоні потужностей  $\sim (10^6 - 10^7)$  Вт/см<sup>2</sup>.

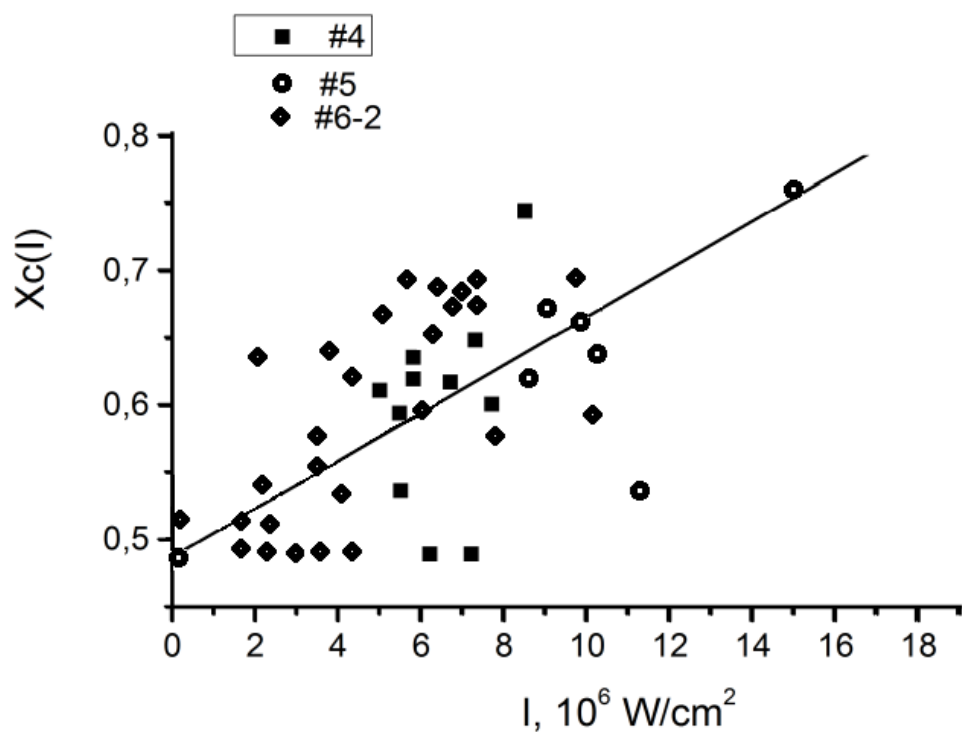
Результати вимірювання і аналізу спектрів КРС показані на рис. 5.13. Видно набагато більший ніж у попередніх дослідженнях розкид значень параметрів кристалічності. Це може бути наслідком нерівномірної фазової трансформації зовнішньої плівки а-Si. Треба зважати, що кожна точка на графіках відповідає різним ділянкам поверхні, обробленої імпульсами лазерного променя діаметром 70 мкм з кроком сканування 50 мкм. А діаметр променя лазерного збудження КРС при його вимірюванні  $\sim 2$  мкм. Очевидно, у випадку довгохвильового світла (1070 нм), яке поглинається головним чином в теплопровідному металевому шарі досліджуваних структур, можливі неоднорідності розігріву в перерізі лазерної плями встигають вирівнюватись під час лазерного імпульсу на відміну від випадку короткохвильового (535 нм) світла, яке поглинається в слабо теплопровідному шарі аморфного кремнію. Дійсно, теплова глибина, що визначається із співвідношення [101]:

$$l_{th} = [(\kappa + D) \cdot t_p]^{1/2} \quad (5.1)$$

(де  $\kappa$  - температуропровідність;  $D$  - коефіцієнт біполярної дифузії нерівноважних носіїв заряду (для напівпровідників);  $t_p$  - тривалість лазерного імпульсу) для олова (температуропровідність  $\kappa = 0,37$  см<sup>2</sup>/с,  $t_p = 10^{-8}$  с) становить  $l_{th} = 6,1 \cdot 10^{-5}$  см.



a)



б)

Рис. 5.13. Залежність розмірів (а) нанокристалів Si та їх частки об'єму (б) від потужності імпульсу лазера для зразків №4, №5, №6-2.

В той же час, коефіцієнт поглинання зеленого світла аморфним кремнієм становить  $\alpha = 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , глибина поглинання  $l_\alpha = 1/\alpha = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ , а теплова глибина  $l_{th} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ . (У цьому випадку глибина прогрівання визначається більшою із величин, тобто глибиною поглинання  $l_\alpha = 1/\alpha$ . А от у латеральному вимірі (по площі) працює теплова глибина). Це на порядок менше, ніж товщина зовнішнього шару аморфного кремнію у досліджуваних структурах. В наслідок гірших умов тепловідводу може зрости максимальна температура локального розігріву і відповідно температурний градієнт. Це може спричинити більші локальні деформаційні напруження і відповідно більші пошкодження зовнішнього шару a-Si. Навіть не зважаючи, що короткохвильовому опроміненні потужність 10-наносекундних імпульсів на порядок менша, ніж при довгохвильовому.

Розглянемо формування не рівноважного температурного розподілу у одновимірному наближенні (по товщині досліджуваних структур). Для цього використаємо одновимірне рівняння теплопровідності, основою якого є закон Фур'є:

$$c\rho \frac{\partial \theta}{\partial t} = \left( \frac{\partial}{\partial z} K \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + P(z, t), \quad (5.2)$$

де  $c$  та  $\rho$  – питома теплоємність та густина досліджуваного середовища,  $K$  – коефіцієнт теплопровідності,  $P(z, t)$  – функція, яка характеризує просторовий та часовий розподіл об'ємних джерел тепловиділення.

У лінійному наближенні можна розділити просторову та часову складову розподілу:

$$P(z, t) = f(z)g(t). \quad (5.3)$$

У випадку, що розглядається, просторовий розподіл об'ємних джерел тепловиділення можна представити в наступному вигляді:

$$f(z) = I_0 \alpha(z) \exp \left( - \int_0^z \alpha(z') dz' \right), \quad (5.4)$$

де  $\alpha(z)$  – це просторовий розподіл коефіцієнту оптичного поглинання.

У всіх випадках, як початкову умову було використано умову відсутності приросту температури у досліджуваній структурі ( $\theta(z, 0) = 0$ ).

Для початку, проаналізуємо лазерний нагрів викликаний дією імпульсу тривалістю 150 мкс. У цьому випадку лазерний імпульс розглядався, як імпульс прямокутної форми:

$$g(t) = \begin{cases} 1, & t \leq \tau_p \\ 0, & t > \tau_p \end{cases} \quad (5.5)$$

Де  $\tau_p = 150$  мкс – тривалість імпульсу.

Оскільки тривалість імпульсу набагато більш ніж характерний час розповсюдження тепла у напиленому шарі, розглядалося наближення розповсюдження тепла у кристалі підкладці. При цьому, об'ємні джерела виділення тепла в модифікованому шарі розглядалися, як поверхнєве джерело:

$$K \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=0} = P_s(t), \quad (5.6)$$

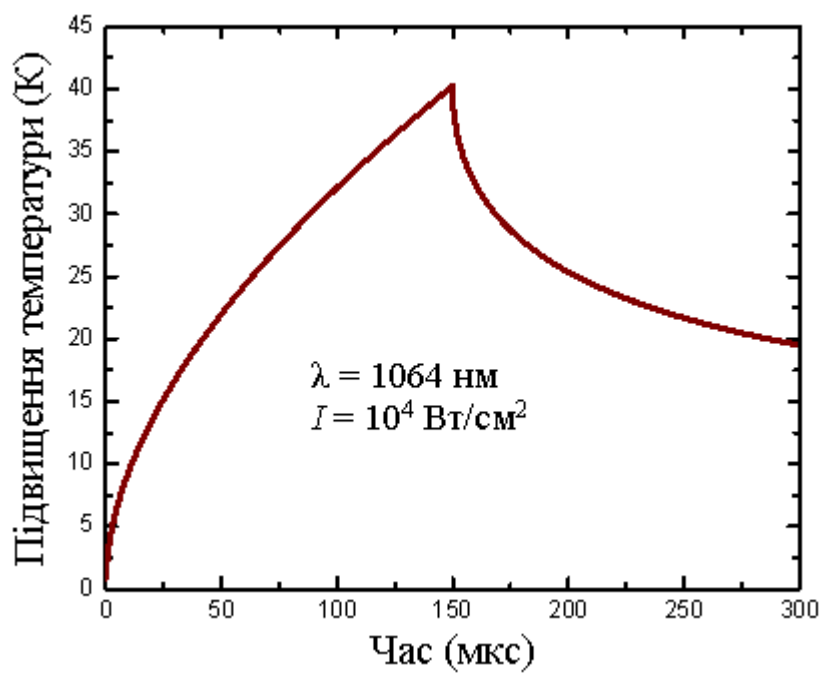
де

$$P_s(t) = \int_0^{X+Y+X} P(z, t) dz. \quad (5.7)$$

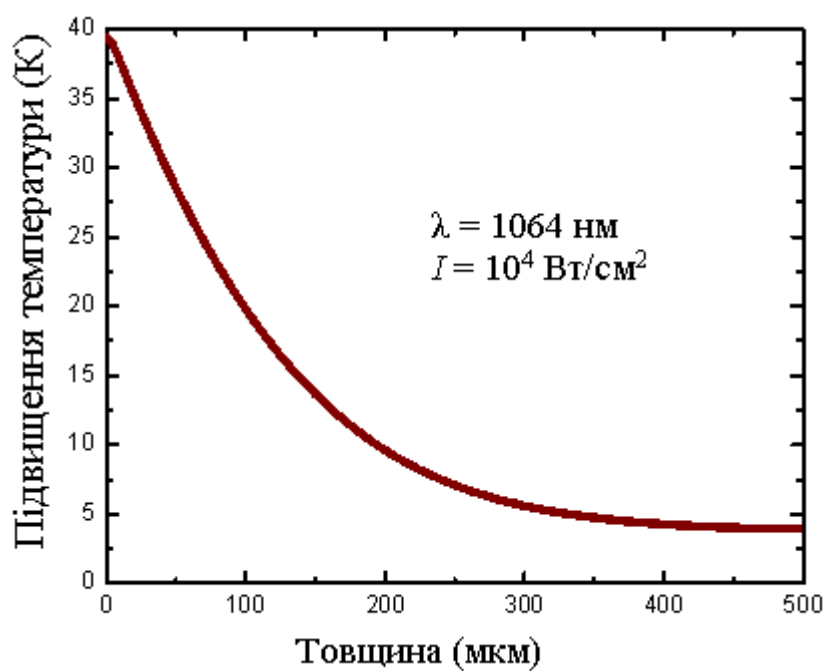
Додатково було використано граничну умову відсутності теплового відтоку від задньої поверхні зразка:

$$K \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=X+Y+X+D} = 0. \quad (5.8)$$

Результуюча часова залежність температури на поверхні зразка представлена на рис. 5.14. а) при потужності лазерного випромінювання рівною  $10^4$  Вт/см<sup>2</sup>. Типова залежність просторового розподілу температури у досліджуваній структурі представлена на рис. 5.14. б) у момент часу  $t = \tau_p$ .



а)



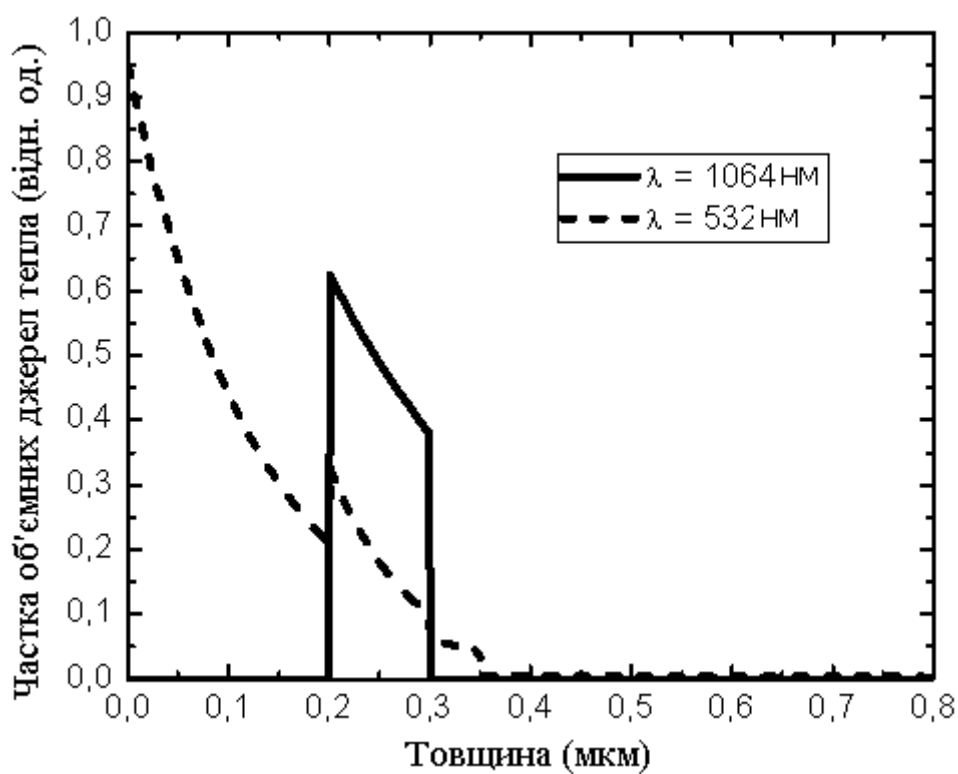
б)

Рис. 5.14. Розрахунковий приріст температури поверхні опромінюваного зразку під час лазерного імпульсу та після нього (а); розподіл приросту температури по товщині зразку на момент закінчення лазерного імпульсу (б).

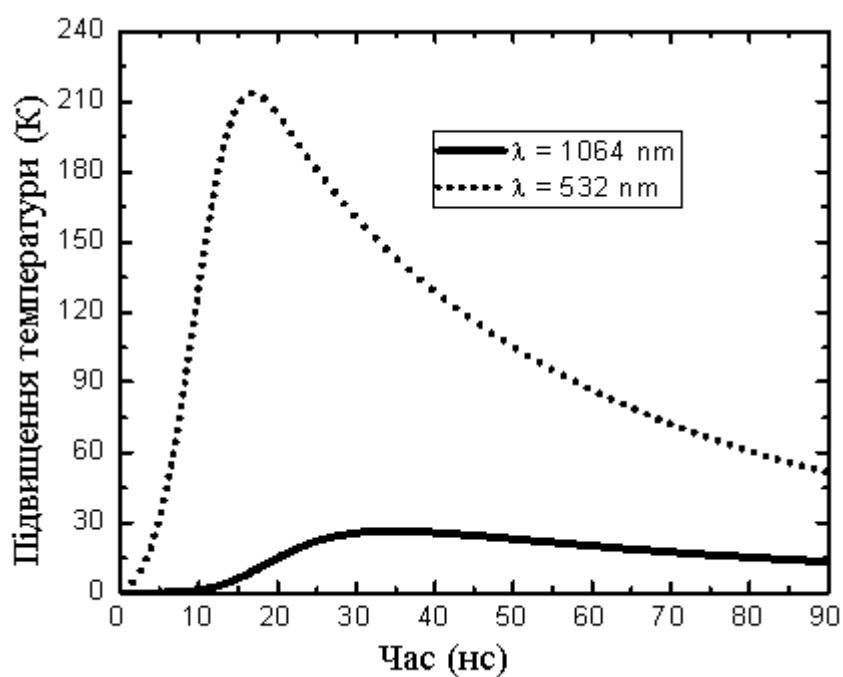
Згідно рис. 5.10 поріг зміни структурного стану настає в області інтенсивності біля  $5 \times 10^4 \text{ Вт/см}^2$ , тобто при інтенсивності в 5 разів більшій,

застосованої у розрахунку, результати якого показані на рис. 5.14. Тому аби оцінити температуру при інтенсивності  $5 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> в лінійному наближенні ми множимо температуру, яку отримали при інтенсивності  $10^4$  Вт/см<sup>2</sup> на 5 і додаємо кімнатну температуру (300 K). Це відповідає максимальній температурі на поверхні:  $300\text{K} + 40 \times 5 = 500$  K. Ця температура є близькою до  $T$  плавлення олова ( $230^\circ\text{C} + 273\text{K} = 503\text{K}$ ). При максимальній потужності на рис. 5.10 біля  $8 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> розрахункова температура становитиме  $300 + 40 \times 8 = 620\text{K} \sim 350^\circ\text{C}$ , що узгоджується з даними попередніх робіт про температури оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію [60, 76].

У випадку імпульсів наносекундної тривалості, суттєву роль у впливі лазерного імпульсу на температуру відіграє просторовий розподіл теплофізичних та оптичних параметрів опромінюваної структури. Тому у цьому випадку ці просторові розподіли розглядалися більш детально. Зокрема, на рис. 5.15 представлено просторовий розподіл джерел тепловиділення ( $f(z)$ ) та часовий розподіл температури на поверхні структури для двох довжин хвиль (532 нм і 1064 нм) при потужності лазерного імпульсу 1 МВт/см<sup>2</sup>, а на рис. 5.16 - розрахункові температурні поля (в момент часу  $t = 2 \tau_p$ ). Як видно з рисунку 5.15 б) при такій потужності, температура на поверхні структури близька до температури плавлення олова у випадку опромінення випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda = 532$  нм. Що корелює з даними представленими на рис. 5.12 – кристалізація починається вже при мінімальній інтенсивності. Інтенсивності 1 МВт/см<sup>2</sup> не достатньо для початку кристалізації у випадку опромінювання світлом з довжиною хвилі  $\lambda = 1064$  нм. Однак, при інтенсивності 60 МВт/см<sup>2</sup> коли спостерігається поріг кристалізації експериментально, відповідно до розрахунків температура у поверхневому шарі має сягати у лінійному наближенні  $300\text{K} + (30 \times 60) = 2100\text{K}$ , що є не фізичним.



а)



б)

Рис. 5.15. Розрахункові: розподіл джерел тепловиділення ( $f(z)$ ) по товщі структури Si-Sn-Si (а) та розігрів поверхні структури з часом (б) при опроміненні 10-нс імпульсами інфрачервоного (суцільна лінія) і зеленого (пунктирна лінія) лазерів потужністю  $1 \text{ МВт/см}^2$



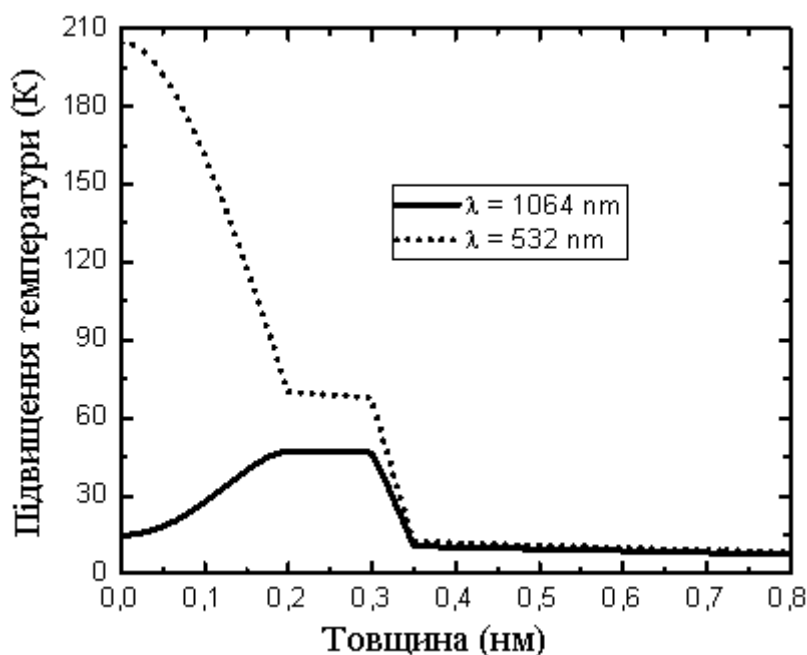


Рис. 5.16. Розрахункові температурні поля в момент часу  $t = 2 \tau_p$  при опроміненні 10-нс імпульсами інфрачервоного (суцільна лінія) і зеленого (пунктирна лінія) лазерів потужністю  $1 \text{ МВт/см}^2$

Таке неспівпадіння експериментальних даних та модельних розрахунків, може бути проявом явищ нелінійної оптики. Зокрема, ефекту насичення поглинання [102]. Зазвичай насичення поглинання виникає при пікосекундних імпульсах потужністю порядку  $\text{ГВт/см}^2$ . В наносекундному діапазоні максимальна концентрація електронної плазми  $n < 10^{20} \text{ см}^{-3}$  навіть при інтенсивності порогу плавлення олова  $I_{\text{пл}} \sim 20\text{-}50 \text{ МВт/см}^2$ , що значно менше концентрації основної зони  $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Можна припустити, що густина станів нижнього рівня суттєво зменшується в нанофрагментах у порівнянні з об'ємом. Тоді в наноструктурованому шарі Sn насичення поглинання можливо і при наносекундних імпульсах. Наноструктурування тонких шарів олова в подібних структурах Si-Sn-Si спостерігалось в роботі [76].

## Висновки до розділу 5

1. Застосування безперервного лазерного випромінювання одночасно для створення температурних умов індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію, для вимірювання за допомогою КРС температури об'єкту обробки, розміру нанокристалів, що утворюються, і частки займаного ними об'єму може бути принциповою основою для нової технології контролю якості плівкового нанокристалічного кремнію із заданою шириною забороненої зони в процесі його виготовлення, зокрема, для сонячних елементів каскадного типу.
2. Виявлене прискорення на кілька порядків індукованої оловом кристалізації аморфного Si при розігріві його лазерним випромінювання порівняно з розігрівом в темноті, може свідчити про значну роль фото-іонізації та фото-збудження атомів кремнію у процесах МІК.
3. Вплив інтенсивності лазерного випромінювання на МІК кремнію за участю олова має порогів характер. Серед причин цього може бути досягнення температури плавлення олова.

## ВИСНОВКИ

1. Дисперсно розчинені в аморфному кремнії атоми олова не впливають помітним чином на його термічну кристалізацію. Значне зниження температури початку кристалізації сплаву Si-Sn відбувається лише за наявності мікроскопічних краплень металевго олова, що утворюються при перевищенні концентрації межі розчинності олова в аморфному кремнії (~1,5 ат.%). Це може означати малу ефективність атомарного олова в процесах гетерогенної кристалізації аморфного кремнію.
2. Стимулюючий вплив олова на кристалізацію аморфного кремнію здійснюється через циклічне чередування процесів утворення і розпаду розчину кремнію в олові евтектичного шару на інтерфейсі аморфний кремній – металеве олово. Рушійною силою такого «перекачування» кремнію із аморфного у кристалічний стан є різниця їх вільних енергій.
3. Циклічне повторення процесів розчинення аморфного і осадження наночастинок кристалічного кремнію в кремній-оловяній евтектиці на інтерфейсі a-Si/Sn за адіабатичних умов може продовжуватися до повного переходу аморфної фази кремнію у нанокристалічну. Мала розчинність кремнію в олові при температурах 230-450 °C служить фізичним обмеженням росту кристалів кремнію величиною 5-10 нм. Ці дві обставини можуть бути принциповою основою для розробки нових технологій виробництва плівкового нанокремнію із заданою шириною забороненої зони шляхом контролю розмірів нанокристалів в процесі їх формування.
4. Оптичне лазерне випромінювання потужністю понад  $10^4$  Вт/см<sup>2</sup> суттєво прискорює оловом індуковану кристалізацію аморфного кремнію при температурах вище точки плавлення олова. Причиною цього може бути зниження енергії розчинення аморфного кремнію в олові за рахунок фотозбудження та фотоіонізації його валентних електронів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М., 1977.- 562 с.
2. V.B. Neimash, A. Kraitichinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, C. Claeys, E.Simoen, B. Svensson, A. Kuznetsov. Influence of tin impurities on the generation and annealing of thermal oxygen donors in czochralski silicon at 450 °C // J. Electrochem. Soc.- 2000. -V.147, № 7.- P.2727-2733.
3. В.Б. Неймаш, А.М. Крайчинський, М.М. Красько, О.О. Пузенко, О.М. Кабалдін. Вплив домішки олова на генерацію й відпал низькотемпературних термодонорів в n-Si // УФЖ.- 2000.- Т.45, В.3.- С.342-349.
4. C. Claeys, E. Simoen, V. Neimash, A. Kraitichinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, A. Blondeel, P. Clauws. Tin Doping of Silicon for Controlling Oxygen Precipitation and Radiation Hardness // J.Electrochem.Soc.- 2001.- V.148, N12.-P.G738-G745.
5. E. Simoen, C. Claeys, V.B. Neimash, A. Kraitichinskii, N. Kras'ko, O. Puzenko, A. Blondeel, P. Clauws. Deep levels in high-energy proton-irradiated tin-doped n-type Czochralski silicon // Appl. Phys. Lett.- 2000.- V.76, № 20.- P.2838-2840.
6. E. Simoen, C. Claeys, A.M. Kraitichinskii, M.M. Kras'ko, V.B. Neimash, L.I. Shpinar. Radiation Defects and Carrier Lifetime in Tin-Doped n-Type Silicon // Solid State Phenomena.- 2002.-V.82-84.-P.425-430.
7. M.L. David, E. Simoen, C. Claeys, V. Neimash, M. Kras'ko, A. Kraitichinskii, V. Voytovych, A. Kabaldin, J.F. Barbot. Electrically active defects in irradiated n-type Czochralski silicon doped with group IV impurities // J. Phys.: Condens. Matter.- 2005.- V.17, № 22.- p. S2255-S2266.
8. И.Г. Конозенко, А.К. Семенюк, В.И. Хиврич. Радиационные эффекты в кремнии. Киев, Наукова думка, - 1974.-199 с.

9. D. Girginoudi, N. Georgoulas, F.J. Thanailakis. Optical and electronic properties of sputtered hydrogenated amorphous silicon-tin alloys // J. Appl. Phys. – 1989 - 66, 354 – 357.
10. A. Mohamedi, M.L. Thèye, M. Vergnat, G. Marchal, M. Piecuch. Optical studies of bonding in coevaporated amorphous silicon-tin alloys // Phys. Rev. B – 1989 - 39, 3711.
11. G.N. Parsons, J.W. Cook, G. Lucovsky, S.Y. Lin, M.J. Mantini. Deposition of a-Si<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>:H alloy films by reactive magnetron sputtering from separate Si and Sn targets // J. Vac. Sci. Technol. – 1986 - A 4, 470.
12. D.L. Williamson, C.R. Kerns, S.K. Deb. Properties of amorphous hydrogenated silicon-tin alloys prepared by radio frequency sputtering // J. Appl. Phys. – 1984 - 55, 2816 – 2824.
13. R. Ragan, K.S. Min, H.A. Atwater. Direct energy gap group IV semiconductor alloys and quantum dot arrays in Sn<sub>x</sub>Ge<sub>1-x</sub>/Ge and Sn<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>/Si alloy systems // Materials Science and Engineering: B – 2001 - 87, 204–213.
14. A.K. Johnson, N.W. Ashcroft. Electronic structure of ordered silicon alloys: Direct-gap systems // Phys. Rev. B – 1996 - 54, 14480–14486.
15. M. Vergnat, M. Piecuch, G. Marchal and M. Gerl. Structure and short-range order of vapour-deposited Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> amorphous alloys // Philos. Mag. B – 1985 - 51, 327-336.
16. S. Yu. Shiryaev, J.L. Hansen, P. Kringhøj and A.N. Larsen. Pseudomorphic Si(1-x)Sn(x) alloy films grown by molecular beam epitaxy on Si // Appl. Phys. Lett. – 1995 - 67, 2287.
17. A.Mohiddon, G.Krishna. Metal Induced Crystallization // Crystallization Science and Technology – 2012 - 461-480.
18. Mohiddon, Md. Ahamad; Krishna, M. Ghanashyam. Growth and optical properties of Sn–Si nanocomposite thin films. // Journal of Materials Science - 2012 - V. 47, 6972 – 6978
19. В.В. Войтович, В.Б. Неймаш, Н.Н. Красько, А.Г. Колосюк, В.Ю. Поварчук, Р.М. Руденко, В.А. Макара, Р.В. Петруня, В.О. Юхимчук,

- В.В. Стрельчук. Влияние примеси Sn на оптические и структурные свойства тонких кремниевых пленок // ФТП. - 2011 45, 1281-1285.
20. F. Oki, Y. Ogawa, Y. Fujiki. Effect of deposited metals on crystallization temperature of amorphous germanium film. // Japanese Journal of Applied Physics – 1969 - 8, 1056.
  21. J.R. Bosnell, U.C. Voisey. The influence of contact materials on the conduction crystallization temperature and electrical properties of amorphous germanium, silicon and boron films. // Thin Solid Films – 1970 - 6, 161–166.
  22. S.R. Herd, P. Chaudhari, M.H. Brodsky. Metal contact induced crystallization in films of amorphous silicon and germanium. // Journal of Non-Crystalline Solids – 1972 - 7, 309–327.
  23. G. Ottavian, D. Sigurd, V. Marrello, J.O. McCaldin, J.W. Mayer. Crystal-growth of silicon and germanium in metal-films. // Science – 1973 - 180, 948–949.
  24. G. Ottavian, D. Sigurd, V. Marrello, J.O. McCaldin, J.W. Mayer. Crystallization of Ge and Si in metal films. // Journal of Applied Physics – 1974 - 45, 1730–1739.
  25. D. Sigurd, G. Ottavian, J.W. Mayer, H.J. Arnal. Crystallization of Ge and Si in metal films. // Journal of Applied Physics – 1974 - 45, 1740–1745.
  26. M.H. Brodsky, D. Turnbull. Low temperature eutectic induced crystallization of amorphous materials // Bulletin of the American Physical Society – 1971 - 16, 304.
  27. T.J. Konno, R. Sinclair. Crystallization of silicon in aluminum amorphous-silicon multilayers. // Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties – 1992 - 66, 749–765.
  28. T.J. Konno, R. Sinclair. In situ HREM: application to metalmediated crystallization. // Ultramicroscopy – 1994 - 56, 225–232.
  29. T.J. Konno, R. Sinclair. Metal-mediated crystallization of amorphous-silicon in silicon silver layered systems. // Philosophical Magazine B: Physics of

Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties – 1995 - 71, 163–178.

30. T.J. Konno, R. Sinclair. Metal-contact-induced crystallization of semi-conductors. // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing – 1994 - 179, 426–432.
31. R. Sinclair, J. Morgiel, A.S. Kirtikar, I.W. Wu, A. Chiang. Direct observation of crystallization in silicon by in situ high-resolution electron microscopy. // Ultramicroscopy – 1993 - 51, 41–45.
32. Hayzelden, C., Batstone, J.L., Cammarata, R.C. In situ transmission electron microscopy studies of silicide-mediated crystallization of amorphous silicon. // Applied Physics Letters – 1992 - 60, 225– 227.
33. Hayzelden, C., Batstone, J. L. Silicide formation and silicidemediated crystallization of nickel-implanted amorphous silicon thin films. // Journal of Applied Physics – 1993 - 73, 8279–8289.
34. O. Nast, T. Puzzer, L.M. Koschier, A.B. Sproul, S.R. Wenham. Aluminum-induced crystallization of amorphous silicon on glass substrates above and below the eutectic temperature. // Applied Physics Letters – 1998 - 73, 3214–3216.
35. O. Nast, A.J. Hartmann. Influence of interface and Al structure on layer exchange during aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. // Journal of Applied Physics – 2000 - 88, 716–724.
36. O. Nast, S.R. Wenham. Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminuminduced crystallization. // Journal of Applied Physics – 2000 - 88, 124–132.
37. S.W. Lee, Y.C. Jeon, S.K. Joo. Pd induced lateral crystallization of amorphous Si thin-films. // Applied Physics Letters – 1995 - 66, 1671–1673.
38. Lee, S.-W., Joo, S.-K. Low temperature poly-Si thin-film transistor fabrication by metal-induced lateral crystallization. // IEEE Electron Device Letters – 1996 - 17, 160–162.

39. Jin, Z. H., Bhat, G. A., Yeung, M., Kwok, H. S., Wong, M. Nickel induced crystallization of amorphous silicon thin films. // *Journal of Applied Physics* – 1998 - 84, 194–200.
40. Wang, J. Y., Zalar, A., Zhao, Y. H., Mittemeijer, E. J. Determination of the interdiffusion coefficient for Si/Al multilayers by Auger electron spectroscopical sputter depth profiling. // *Thin Solid Films* – 2003 - 433, 92–96.
41. Zhao, Y. H., Wang, J. Y., Mittemeijer, E. J. Microstructural changes in amorphous Si/crystalline Al thin bilayer films upon annealing. // *Applied Physics A: Materials Science & Processing* – 2004 - 79, 681–690.
42. Wang, J. Y., Mittemeijer, E. J. A new method for the determination of the diffusion-induced concentration profile and the interdiffusion coefficient for thin film systems by Auger electron spectroscopical sputter depth profiling. // *Journal of Materials Research* – 2004 - 19, 3389–3397.
43. He, D., Wang, J. Y., Mittemeijer, E. J. The initial stage of the reaction between amorphous silicon and crystalline aluminum. // *Journal of Applied Physics* – 2005 - 97, 093524.
44. He, D., Wang, J. Y., Mittemeijer, E. J. Reaction between amorphous Si and crystalline Al in Al/Si and Si/Al bilayers: microstructural and thermodynamic analysis of layer exchange. // *Applied Physics A: Materials Science & Processing* – 2005 - 80, 501–509.
45. Wang, J. Y., He, D., Zhao, Y. H., Mittemeijer, E. J. Wetting and crystallization at grain boundaries: origin of aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. // *Applied Physics Letters* – 2006 - 88, 061910.
46. Wang, Z. M., Wang, J. Y., Jeurgens, L. P. H., Mittemeijer, E. J. “Explosive” crystallisation of amorphous germanium in Ge/Al layer systems: comparison with Si/Al layer systems. // *Scripta Materialia* – 2006 - 55, 987–990.
47. Wang, J. Y., Wang, Z. M., Mittemeijer, E. J. Mechanism of aluminum-induced layer exchange upon low-temperature annealing of amorphous



- Si/polycrystalline Al bilayers. // *Journal of Applied Physics* – 2007 - 102, 113523.
48. Wang, Z. M., Wang, J. Y., Jeurgens, L. P. H., Mittemeijer, E. J. Tailoring the ultrathin Al-induced crystallization temperature of amorphous Si by application of interface thermodynamics. // *Physical Review Letters* – 2008 - 100, 125503.
  49. Wang, Z. M., Wang, J. Y., Jeurgens, L. P. H., Mittemeijer, E. J. Thermodynamics and mechanism of metal-induced crystallization in immiscible alloy systems: experiments and calculations on Al/a-Ge and Al/a-Si bilayers. // *Physical Review B* – 2008 - 77, 045424.
  50. Wang, Z. M., Wang, J. Y., Jeurgens, L. P. H., Mittemeijer, E. J. Investigation of metal-induced crystallization in amorphous Ge/crystalline Al bilayers by Auger microanalysis and selected-area depth profiling. // *Surface and Interface Analysis* – 2008 - 40, 427–432.
  51. Wang, Z. M., Wang, J. Y., Jeurgens, L. P. H., Phillipp, F., Mittemeijer, E. J. Origins of stress development during metal-induced crystallization and layer exchange: annealing amorphous Ge/crystalline Al bilayers. // *Acta Materialia* – 2008 - 56, 5047–5057.
  52. Wang, Z. M., Jeurgens, L. P. H., Wang, J. Y., Mittemeijer, E. J. Fundamentals of metal-induced crystallization of amorphous semiconductors. // *Advanced Engineering Materials* – 2009 - 11, 131–135.
  53. Wang, Z. M., Jeurgens, L. P. H., Wang, J. Y., Phillipp, F., Mittemeijer, E. J. High-resolution transmission-electron-microscopy study of ultrathin Al-induced crystallization of amorphous Si. // *Journal of Materials Research* – 2009 - 24, 3294–3299.
  54. Wang, Z. M., Gu, L., Jeurgens, L. P. H., Mittemeijer, E. J. Thermal stability of Al/nanocrystalline-Si bilayers investigated by in situ heating energy-filtered transmission electron microscopy. // *Journal of Materials Science* – 2011 - 46, 4314–4317.
  55. Wang, Z. M., Gu, L., Phillipp, F., Wang, J. Y., Jeurgens, L. P. H., Mittemeijer, E. J. Metal-catalyzed growth of semiconductor nanostructures without

- solubility and diffusivity constraints. // *Advanced Materials* – 2011 - 23, 854–859.
56. Wang, Z. M., Gu, L., Jeurgens, L. P. H., Phillipp, F., Mittemeijer, E. J. Real-time visualization of convective transportation of solid materials at nanoscale. // *Nano Letters* – 2012 - 12, 6126–6132.
  57. Gordon, I., Cernel, L., Van Gestel, D., Beaucarne, G., Poortmans, J. Fabrication and characterization of highly efficient thinfilm polycrystalline-silicon solar cells based on aluminium-induced crystallization. // *Thin Solid Films* - 2008 - 516, 6984–6988.
  58. M. Jeon, C. Jeong, K. Kamisako. Tin induced crystallisation of hydrogenated amorphous silicon thin films // *Materials Science And Technology* – 2010 - 26, № 7, 875.
  59. Md. Ahamad Mohiddon, K.L. Yadav. Effect of 90° domain on ferroelectric properties of alkali modified SBN, // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008 – 41 225406
  60. V.B. Neimash, V.M.Poroshin, O.M.Kabaldin, P.E.Shepelyaviy, V.O.Yukhymchuk, V.A.Makara, S.U.Larkin. Microstructure of Thin Si–Sn Composite Films. // *Ukr. J. Phys.* – 2013 -58, 865
  61. H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // *Solid State Comm.* – 1981. – Vol. 39. – P. 625–629.
  62. H. Campbell, P. M. Fauchet. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // *Solid State Comm.* – 1986. – Vol. 58. № 10. – P. 739-741.
  63. M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon // *Physical Review B.* – 1983. – Vol. 28, № 4. – P. 1928–1934.
  64. H. Tang, I.P. Herman. Raman microprobe scattering of solid silicon and germanium at the melting temperature // *Physical Review B.* – 1991. – Vol. 43, № 3. – P. 2299–2304.

65. K.W. Adu, M.D. Williams, M. Reber, R. Jayasingha, H.R. Gutierrez, G.U. Sumanasekera. Probing phonons in nonpolar semiconducting nanowires with Raman Specroscopy // Journal of Nanotechnology. – 2012. – Vol. 2012. – P. 264198-1–264198-18.
66. A.C. Wilton, M. Simard-Normandin, P. T. T. Wong. Raman spectroscopy for nondestructive depth profile studies of ion implantation in silicon // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133, № 5. – P. 988–993.
67. В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.М. Анищик. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев: пособие для студентов – Минск: БГУ, 2007. – 167 с.
68. Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. – 2004 - 38, 937-948.
69. N.S. Lewis. Toward cost-effective solar energy use. // Science – 2007 - 315, 798-801.
70. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta. Solar cell efficiency tables // Prog. Photovolt.: Res. Appl. – 2011 - 19, 84–92.
71. J. Ahn, K. Jun, K. Lim. Stable protocrystalline silicon and unstable microcrystalline silicon at the onset of a microcrystalline regime. // Appl. Phys. Lett. – 2003 - 82, 1718-1720.
72. A.V. Shah, H. Schade, M. Vanesek, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, J. Bailat. Thin-film silicon solar cell technology. // Prog. Photovolt: Res. Appl. – 2004 - 12, 113-142.
73. E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel. Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy. // Appl. Phys. Lett. – 1988 - 52 1675
74. A. Hiraki. A model on the mechanism of room temperature interfacial intermixing reaction in various metal-semiconductor couples: what triggers the reaction? // J. Electrochem. Soc.– 1980 - 127, 12 2662-2665 ISSN 1945-7111

75. R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian. The Pb–Si (Lead–Silicon) system. // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* – 1984 - 5, 273.
76. V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavyi, V. Yukhymchuk, V. Melnyk, A. Kuzmich, V. Makara, A. Goushcha. Tin Induced a-Si Crystallization in Thin Films of Si-Sn Alloys. // *J.Appl.Phys.* – 2013 - V.113. №12. P.213104-1 – 21314-6
77. V. Neimash, P. Shepeliavyi, G.Dovbeshko, A. Goushcha, V. Melnyk, M.Isaev, A. Kuzmich. Nanocrystals growth control during laser anneal of Sn:( $\alpha$ -Si) composites. // *Jornal of Nanomaterials* - 2016 – ID 7920238, 1-8
78. M. Hillert. A solid-solution model for inhomogeneous systems. // *Acta Metallurgica* – 1961 - 9, 525.
79. A. G. Milnes. Deep Impurities in Semiconductors // Wiley, New York, - 1973 - p. 526.
80. D.L. Staebler, C.R. Wronski. Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. // *Appl. Phys. Lett.* – 1977 - 31, 292.
81. A. Chandra, B.M. Clemens. Monodisperse nanoparticles via metal induced crystallization. // *J. Appl. Phys.* – 2004 - 96, 6776.
82. Fuyu Lin, Miltiadis K. Hatalis. Crystallization of Tin-Implanted Amorphous Silicon Thin Films. // *MRS Proceedings* – 1992 - 279, 553.
83. M. Hort, T. Spohn. Crystallization calculations for a binary melt cooling at constant rates of heat removal - Implications for the crystallization of magma bodies. // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 1991 - 107 (3–4), 463.
84. R. Becker, W. Döring. Kinetic treatment of germ formation in supersaturated vapour. // *Ann. Phys.* – 1935 - 24(8), 719.
85. Tavaré. Industrial Crystallization: Process Simulation Analysis and Design // Plenum Press, New York - 1995 - p. 527.
86. A. Sarikov, J. Schneider, M. Muske, S. Gall, and W. Fuhs. Theoretical study of the kinetics of grain nucleation in the aluminium-induced layer-exchange process. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2006 - 352(9–20), 980.

87. M. Avrami. Kinetics of phase change. I General theory. // J. Chem. Phys. – 2006 - 7(12), 1103.
88. E. Clouet: Modeling of nucleation processes. In ASM Handbook: Fundamentals of Modeling for Metals Processing. // ASM International: Materials Park - 2009 - Vol. 22A, p. 203.
89. V.B. Neimash, A.O. Goushcha, P.E. Shepeliavyi, V.O. Yukhymchuk, V.A. Dan'ko, V.V. Melnyk, A.G. Kuzmich. Mechanism of Tin-Induced Crystallization in Amorphous Silicon // Ukr. J. Phys. - 2014 - 59, 1168.
90. D. Van Gestel, I. Gordon, J. Poortmans. Aluminum-induced crystallization for thin-film polycrystalline silicon solar cells: Achievements and perspective // Sol. Energy Mater. Sol. Cells – 2013 - 119, 261.
91. S. Chen, I.C. Hsieh. Polysilicon TFT technology will solve problems of mobility, pixel size, cost, and yield // Solid State Technol. – 1996 - 39, 113.
92. A.A.D.T. Adikaari, S.R.P. Silva. Thickness dependence of properties of excimer laser crystallized nano-polycrystalline silicon // J. Appl. Phys. – 2005 - 97.
93. T.Y. Choi, D.J. Hwang, C.P. Grigoropoulos. Ultrafast laser-induced crystallization of amorphous silicon films // Optical engineering - 2003 - 42, 3383.
94. J.-M. Shieh, Z.-H. Chen, B.-T. Dai, Y.-C. Wang, A. Zaitsev, and C.-L. Pan, Near-infrared femtosecond laser-induced crystallization of amorphous silicon // Appl. Phys. Lett. – 2004 85, 1232.
95. V.A. Volodin, A.S. Kachko. Crystallization of hydrogenated amorphous silicon films by exposure to femtosecond pulsed laser radiation // Semiconductors – 2011 45, 265.
96. A.V. Emelyanov, A.G. Kazanskii, P.K. Kashkarov, O.I. Konkov, E.I. Terukov, P.A. Forsh, M.V. Khenkin, A.V. Kukin, M. Beresna, P. Kazansky. Effect of the femtosecond laser treatment of hydrogenated amorphous silicon films on their structural, optical, and photoelectric properties // Semiconductors – 2012 - 46, 749.

97. P.J. Newby, B. Canut, J.-M. Bluet, S. Gomès, M. Isaiev, R. Burbelo, K. Termentzidis, P. Chantrenne, L.G. Fréchette, V. Lysenko. Amorphization and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions // J. Appl. Phys. – 2013 - 114, 014903.
98. B. Stoib, S. Filser, N. Petermann, H. Wiggers, M. Stutzmann, M.S. Brandt. Spatially Resolved Determination of Thermal Conductivity by Raman Spectroscopy // Appl. Phys. Lett. – 2014 - 104, 161907
99. S. Périchon, V. Lysenko, B. Remaki, D. Barbier, B. Champagnon. Measurement of porous silicon thermal conductivity by micro-Raman scattering // J. Appl. Phys. - 1999 - 86, 4700.
100. W. Cheng, S.-F. Ren. Calculations on the size effects of Raman intensities of silicon quantum dots // Phys. Rev. B – 2002 - 65, 205305.
101. С.А. Ахманов, С.А.Емельянов, Н.И.Коротеев, [и др.]. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика. // УФН. - 1985. – Т.147, №4. – С. 675 – 745.
102. Oleg Plaksin, Yoshihiko Takeda, Hiroshi Amekura, Naoki Kishimoto, and Sergey Plaksin. Saturation of nonlinear optical absorption of metal-nanoparticle composites. // Journal of Applied Physics – 2008 - 103, 114302.