

ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ КРЕМНІЮ З ОЛОВОМ

І. В. Ольховик^{1, а}, С. О. Воронов¹, В. Б. Неймаш²

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Фізико-технічний інститут

²Інститут фізики НАН України

Анотація

Дослідження процесів трансформації кремнію з аморфного стану в кристалічний актуально для розвитку технологій фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії. Метою даної роботи було дослідження впливу різних концентрацій Sn на фазовий стан сплаву Si/Sn, з контрольованим розподілом Sn в доступному для методу комбінаційного розсіювання шарі Si/Sn плівок. Було встановлено максимальну розчинність олова в аморфному кремнії. Показано, що легування оловом в концентраціях вище максимальної розчинності викликає формування нанокристалів кремнію розміром порядку одиниць нанометрів. Продемонстровано утворення і дендритам подібне поширення аморфно-кристалічної фази кремнію від інтерфейсу а – Si/Sn вглиб об'єму аморфного кремнію, що не вкладається в рамки раніше відомих механізмів. 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.

Ключові слова: кремній, олово, фотоелектричні перетворювачі, комбінаційне розсіювання

Вступ

В роботі [1] 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, виготовлений таким способом, може бути дуже неоднорідним.

Зокрема, у роботі [2] 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 [1, 2] повністю поглинається у поверхневому шарі товщиною 30 – 35 нм прямозонного (аморфного та нанокристалічного) кремнію. Тому метою даної 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.

1. Експеримент

Плівки Si/Sn сплаву виготовлялися шляхом осадження на підкладку парів кремнію та олова, ство-

рених 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 $2 \cdot 10^{-5}$ 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. Товщини сформованих плівок, визначені за допомогою інтерферометра МІІІ-4, лежали в діапазоні від 250 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⁺ – лазера з довжиною хвилі 514.5 нм.

^аillia.olkhovyk@gmail.com

2. Результати та обговорення

На рис. 1 показано характерний профіль концентрації домішок у товщі плівок сплаву Si/Sn та на рис. 2 контрольного аморфного кремнію без олова, вирошених зазначеним вище способом на підкладці монокристалічного кремнію з шаром SiO₂.

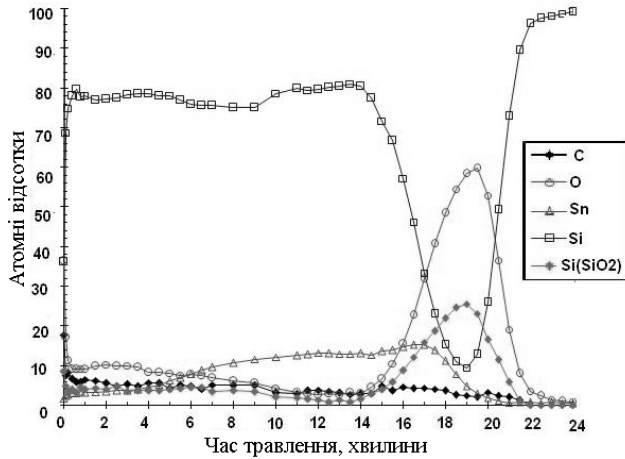


Рис. 1. Профіль розподілу елементів у сплаві Si/Sn з інтегральним вмістом Sn 5 атомних %.

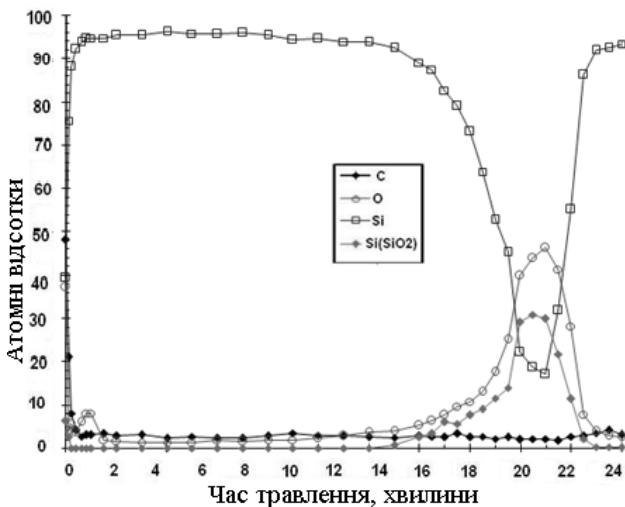


Рис. 2. Профіль розподілу елементів у контрольній плівці аморфного Si без Sn.

Видно, що плівки містять технологічні домішки вуглецю та кисню. Характер їх концентраційного розподілу у поверхневому шарі показано на рис. 3. Видно, що він приблизно однаковий в обох матеріалах. Якісно аналогічні профілі спостерігаються і в плівках сплавів з іншим вмістом олова.

Фазова структура зразків аналізувалась по спектрах комбінаційного розсіювання (КРС), які реєструвалися при кімнатній температурі. Для збудження спектрів використовувалося випромінювання Ar/Kr⁺-лазера з довжиною хвилі 514.5 нм. На рис. 5 показано, як змінюються спектри КРС з ростом вмісту олова.

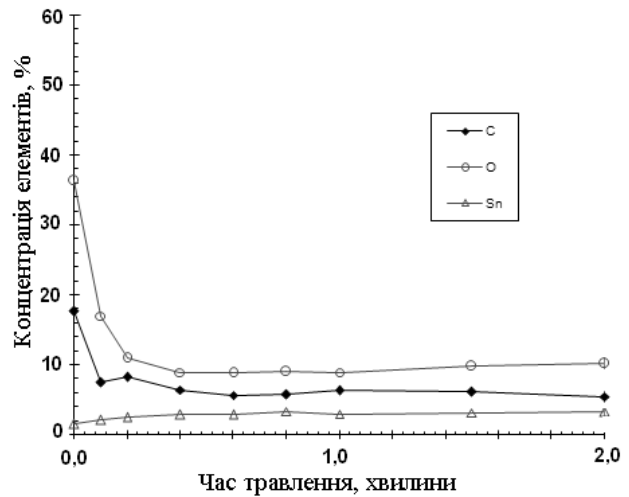


Рис. 3. Профіль розподілу елементів у поверхневому шарі плівки, легованої оловом.

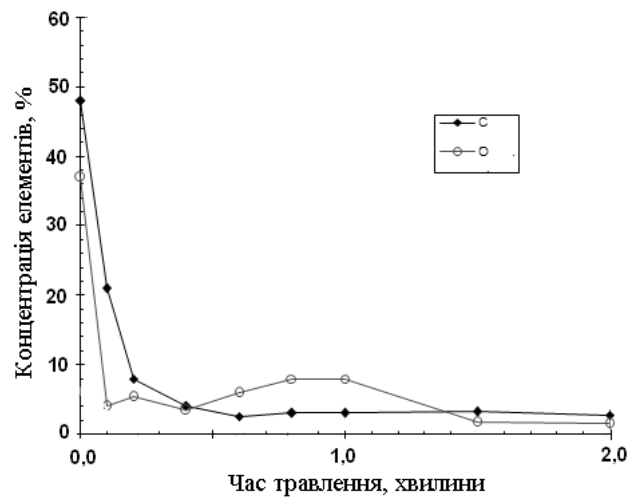


Рис. 4. Профіль розподілу елементів у поверхневому шарі контрольної плівки.

Широка полоса в області (470см⁻¹) відповідає аморфному стану кремнію. Вузька смуга в області (515см⁻¹) відповідає кремнію в кристалічному стані. Її амплітуда визначається часткою об'єму матеріалу, що займає кристалічна фаза, а частотне положення піку – доміантним розміром кристалітів [3]. Видно, що з ростом концентрації Sn смуга, що відповідає кристалічній фазі значно зростає по амплітуді і дещо зсувається у високочастотний бік. Тобто, олово стимулює кристалізацію кремнію збільшуючи кількість кристалів, але незначно змінює їх доміантний розмір. Для оцінки об'ємної частки кристалічної фази та розміру нанокристалів було використано формулу з роботи [4]:

$$X_c = \frac{I_c/I_a}{y + I_c/I_a} \quad (1)$$

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

$$y(L) = 0.1 + \exp(-L/25) \quad (2)$$

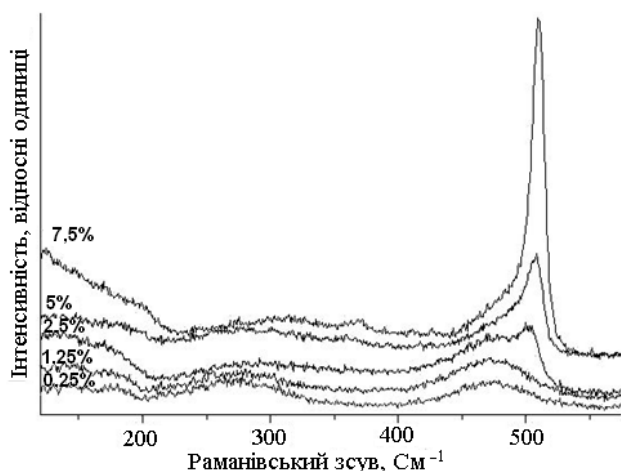


Рис. 5. Спектри КРС сплавів Si/Sn з інтегральним вмістом Sn 0,25 – 7,5 ат.%

L – середній розмір кристалів (в нанометрах), який можна оцінити за формулою [3]:

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

де Γ_0 напівширина фоновної смуги монокристалічного Si, $\nu(q)$ дисперсійні залежності для ТО (ЛО) коливань. Розклад спектру в області від 400 до 540 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.

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 [5]. 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 домінуючий розмір нанокристалів зростає лише з 2,3 до 3,0 нм.

На рис. 6 та 7 показані електронно-мікроскопічні зображення поверхні плівки сплаву 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. 7 – це місця дії рентгенівського мікрозонду. Видно, що квазісферичне утворення в центрі являє собою краплю металевого олова, покриту окисною плівкою зверху. Вміст олова в ореолах вдвічі вище ніж зовні.

Амплітуда полоси в області 500 – 525 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.5, одержано кількісні оцінки кристалічної фази кремнію в околі олов'яної краплини.

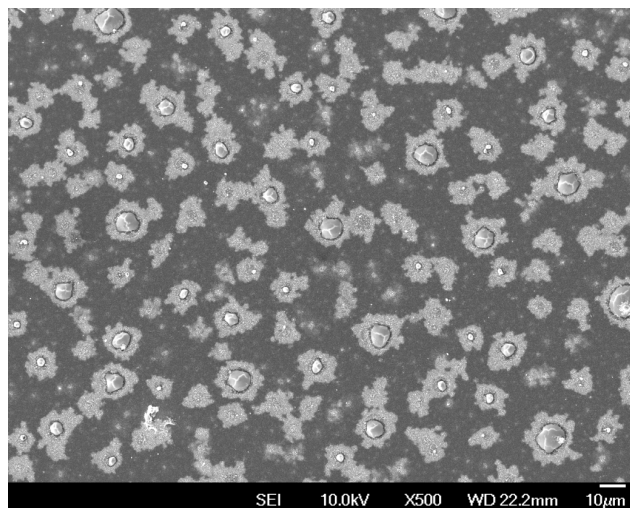


Рис. 6. СЕМ-зображення поверхні кремнієвої плівки з вмістом олова 5 ат.%

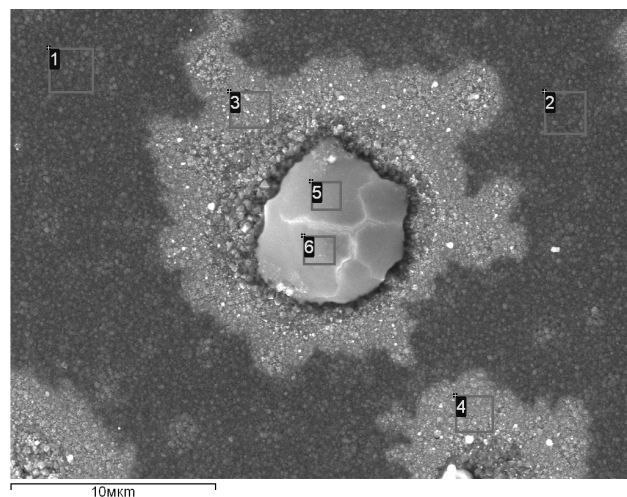


Рис. 7. Детальне СЕМ-зображення квазісферичного утворення на поверхні кремнієвої плівки з вмістом олова 5 ат.%

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 глибоку аморфну матрицю.

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.

Цей результат погоджується з даними роботи [6], 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 [7]. 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 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°C) не знаходяться в тепловій рівновазі. Кремній розчиняється в евтектиці і дифундує до інтерфейсу з чистим Si. 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 [7].

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 глибоку металеву краплю олова, а навпаки від інтерфейсу Si/Sn в бік матриці аморфного Si. Тому нами запропоновано наступне пояснення.

Рідку евтектику Si/Sn при 300°C можна розглядати як розчин кремнію в олові. Розчинення поверхні $a\text{-Si}$ 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.

Максимальна розчинність олова у кристалічному кремнії становить порядок 10^{19}см^{-3} навіть при температурах близько плавлення. Тому на поверхні кристалів кремнію, що ростуть в евтектиці Si/Sn в області температур 300°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. Розміри нанокристалів, отриманих в наших експериментах (2,3 – 4,5 нм) попадають в область $200\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Це повністю співпадає з реальним режимом охолодження пліткових сплавів на підкладках, попередньо розігрітих до 300°C .

Висновки

- 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) Продemonстровано утворення і дендритам подібне поширення аморфно-кристалічної фази кремнію від інтерфейсу $a\text{-Si/Sn}$ вглиб об'єму аморфного кремнію.
- 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.

Перелік використаних джерел

1. V.V. Voitovych, V.B. Neimash, N.N. Krasko, A.G. Kolosiuk, V.Yu. Povarchuk, R.M. Rudenko, V.A. Makara, R.V. Petrunya, V.O. Yuhimchuk V.V. Strelchuk. // *Semicond.* — 2011 45, 1281-1285.
2. V.B. Neimash, V.M. Poroshin, O.M. Kabaldin, P.E. Shepelyaviy, V.O. Yuhimchuk, V.A. Makara, S.U. Larkin. *Microstructure of Thin Si-Sn Composite Films* // *Ukr. J. Phys.* — 2013 — 58, 865
3. H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // *Solid State Comm.* — 1981. — Vol. 39. — P. 625–629.
4. E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel. // *Appl. Phys. Lett.* — 1978 — 52 1675
5. D.L. Williamson, C.R. Kerns, S.K. Deb. // *J. Appl. Phys.* — 1984 55, 2816 — 2824.
6. Mohiddon, Md. Ahamad; Krishna, M. Ghanashyam. Growth and optical properties of $\text{Sn}^{\sim}\text{Si}$ nanocomposite thin films. // *Journal of Materials Science* — 2012 V. 47, 6972 — 6978
7. A. Mohiddon, G. Krishna. Metal Induced Crystallization // *Crystallization Science and Technology* — 2012 461—480.