

В.Б. НЕЙМАШ,<sup>1</sup> О.О. ГУЦА,<sup>1,2</sup> П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ,<sup>3</sup> В.О. ЮХИМЧУК,<sup>3</sup>  
В.А. ДАНЬКО,<sup>3</sup> В.В. МЕЛЬНИК,<sup>4</sup> А.Г. КУЗЬМИЧ<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики, НАН України  
(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: neimash@gmail.com)

<sup>2</sup> NuPortSoft  
(21 Norpalitos Way, Aliso Viejo, CA 92656, USA)

<sup>3</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 45, Київ 03028)

<sup>4</sup> Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет  
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

## МЕХАНІЗМ ІНДУКОВАНОЇ ОЛОВОМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ

УДК 539

*Методами оже-спектроскопії, електронної мікроскопії та комбінаційного розсіювання світла експериментально досліджено формування нанокристалів Si в плівкових структурах аморфний Si–металева Sn. Результати проаналізовані в сукупності з недавніми даними про кристалізацію аморфного Si, легovanого оловом. Запропоновано механізм трансформації кремнію із аморфного у нанокристалічний стан у евтектичному шарі на інтерфейсі Si–Sn. Суть механізму полягає у циклічному повторенні процесів утворення і розпаду розчину Si у Sn. Розглянуто прикладний аспект використання цього механізму у виробництві плівкового нанокремнію для сонячних елементів.*

*Ключові слова:* кремній, нанокристали, тонкі плівки, індукована металом кристалізація, олово, сонячний елемент.

### 1. Вступ

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 – тонких плівок нанокристалічного кремнію (nc-Si) [1]. При розмірах кристалів порядку одиниць нанометрів кремній має ряд фізичних властивостей, важливих для виготовлення сонячних елементів. А саме: прямозонний механізм оптичного поглинання, достатня для ефективного збирання довжина дифузії нерівноважних носіїв заряду, відсутність ефекту Стеблера–Вронського [2], здатність змінювати ширину забороненої зони залежно від розміру нанокристалів. Проблема полягає у відсутності достатньо керованої технології управління розміром нанокристалів Si. Одним з напрямків вирішення цієї проблеми є пошук засобів контрольованої трансформації кремнію із аморфного у нанокристаліч-

ний стан за допомогою індукованої металами кристалізації (МІС) аморфного кремнію (a-Si) [3–6].

Олово (Sn) займає особливе місце серед металів, придатних для МІС. Олово не створює енергетичних рівнів у забороненій зоні Si. Тому легування оловом у межах розчинності не впливає на вихідні електричні, оптичні та рекомбінаційні характеристики кристалів Si. В той самий час присутність атомів Sn в Si суттєво сповільнює деградацію цих характеристик під дією дефектоутворюючих впливів. Зокрема, при теплових обробках (ТО) [7–9] і при опроміненні іонізуючою радіацією [9–12].

Вплив домішки Sn на властивості аморфного Si більш сильний. Наприклад, легування оловом суттєво зменшує оптичну ширину його забороненої зони ( $E_g$ ) [13, 15]. З ростом концентрації Sn відбувається зміна механізму електропровідності від активаційного до стрибкового [15, 16], а поглинання світла може відбуватися, як за прямозонним, так і за не прямозонним механізмом [16, 17]. Атоми Sn в a-Si можуть знаходитися в положенні заміщення як в тетрагональній [18], так і в не тетрагональній [17] конфігураціях, формуючи регулярну або нерегулярну сітку. При певних умовах в амор-

© В.Б. НЕЙМАШ, О.О. ГУЦА, П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ,  
В.О. ЮХИМЧУК, В.А. ДАНЬКО, В.В. МЕЛЬНИК,  
А.Г. КУЗЬМИЧ, 2014

1168

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2014. Т. 59, № 12

фній матриці Si формуються преципітати атомів Sn [16, 19].

Олово утворює евтектику з кремнієм [20] та може індукувати перехід Si із аморфного у кристалічний стан завдяки ефекту обмінного шару на межі метал–кремній [3, 21]. Така МІС спостерігалась при відпалі сандвіч-структур з плівок аморфного Si та металевого Sn, осаджених на скляних підкладках [3, 22]. Значне прискорення кристалізації a-Si спостерігається під час росту тонких плівок  $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  сплавів при їх осадженні із парової фази [23]. Однак цей ефект може мати поверхневий характер в разі неоднорідного розподілу атомів Sn по товщині плівки [24]. З урахуванням цього, вплив різних концентрацій олова на мікроструктуру плівкових сплавів Si:Sn був досліджений у роботі [25]. Виявилося, що цей вплив має пороговий характер. При концентраціях олова нижче  $\sim 1,5\text{--}2,0$  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.

Перевищення зазначеного порога концентрації олова у сплаві Si–Sn супроводжується утворенням в ньому вкрапель металевого олова [25]. 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 [15, 16]. 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 металевого олова є причиною кристалізації аморфного Si, легованого оловом. Така гіпотеза добре узгоджується з даними про кристалізацію a-Si при термообробках планарної сандвіч-структури Si–Sn [3, 22]. У розвиток ідеї про роль обмінного шару евтектики на межі метал–аморфний кремній, приведеної в роботі [21], автори [25] 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 цієї роботи є експериментальна перевірка приведеної вище гіпотези. Ідея перевірки полягає у

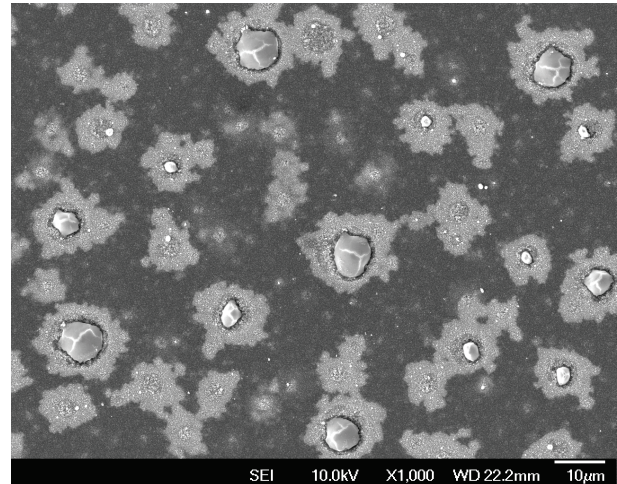
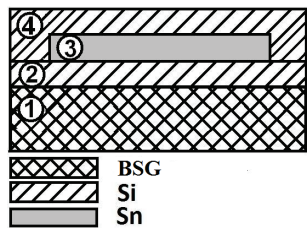


Рис. 1. SEM-зображення поверхні плівки сплаву Si:Sn. Вміст Sn – 5 ат.%. Товщина плівки  $\sim 500$  нм

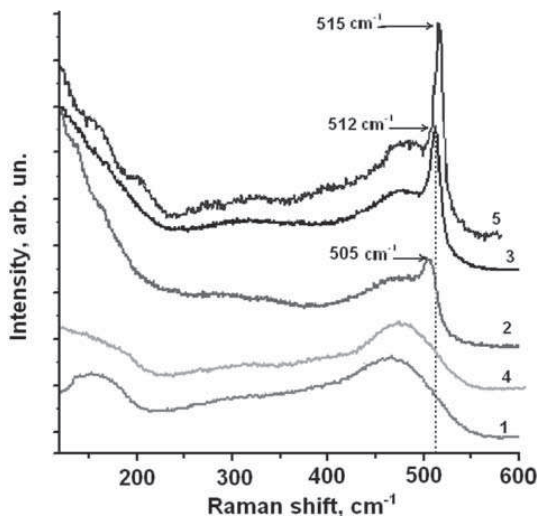
моделюванні запропонованого механізму шляхом формування макроскопічної краплі олова в середині плівки аморфного кремнію з подальшим дослідженням її впливу на структуру оточуючого Si в процесі теплових обробок (ТО).

## 2. Експеримент

На рис. 1 показано SEM-зображення поверхні плівки сплаву Si–Sn, сформованої осадженням із суміші парів Si і Sn при їх термічному випаровуванні у вакуумі на скляну підкладку при температурі  $300\text{ }^\circ\text{C}$  згідно з технологією [25]. Як було показано в роботі [25], квазісферичні утворення в оточенні дендритоподібних ореолів являють собою краплі металевого Sn. Водночас дендритоподібні ореоли на зображенні (рис. 1) – це області кристалізації кремнію, а темні ділянки відповідають аморфному Si. Завдяки тому, що розмір деяких Sn крапель перевищує номінальну товщину плівки, чітко видно інтерфейс Si–Sn, а при збільшенні і розподіл розмірів кластерів нанокристалів по відстані до інтерфейсу [25]. Менші ореоли без крапель Sn в центрі можуть містити їх у глибині плівки або вони можуть бути взагалі розчинені. На таких плівках важко прослідити поперечний розподіл концентрації Sn та його еволюцію при ТО, що потрібно для перевірки зазначеної гіпотези. Тому ми використали зручний для оже-досліджень модельний аналог плоскої краплі Sn в оточенні a-Si. Це плівка Sn, яка



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



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

є макроскопічною у латеральному напрямі (масштаб ~1 см) і водночас мікроскопічною у поперечному напрямку (товщина ~100 нм) в оточенні аморфного Si.

Моделна крапля олова у вигляді планарної структури, схема якої зображена на рис. 2, була виготовлена термічним випаровуванням у вакуумі окремо Si (монокристал електронної чистоти) та Sn (99,92%).

Формування структури відбувалося у три кроки. Перший крок – на підкладку (1) з боросилікатного скла (BSG) розміром 76×76 мм<sup>2</sup>, температура якої становила ~150 °C, осаджувався шар аморфного кремнію (2) товщиною 100 нм. Другий крок – в тій самій вакуумній камері поверх шару 2 через відповідну маску формувалася

шар металевго олова (3) також товщиною 100 нм, розміром 60×60 мм<sup>2</sup>. Третій крок – поверх шарів 2 і 3 формувалася другий шар аморфного Si (4) також товщиною 100 нм і площею 76×76 мм<sup>2</sup>. Всі три кроки здійснювалися у вакуумній камері при залишковому тиску 10<sup>-3</sup> Па шляхом послідовного використання трьох різних випаровувачів. Жодні додаткові ТО не застосовувалися. Таким чином виготовлявся фрагмент плівки металевго олова, оточений з усіх боків плівкою аморфного кремнію. В певній мірі цю структуру можливо розглядати, як аналог мікрокраплі олова в аморфному Si в запропонованій у роботі [25] моделі, що пояснює механізм кристалізації аморфного кремнію, індукваного легуванням оловом.

Співвідношення аморфної і кристалічної складових фазового стану Si, а також домінуючий розмір кристалітів Si в аморфній матриці були визначені з аналізу спектрів комбінаційного розсіювання (КРС) при кімнатній температурі, збуджених аргонним лазером на довжині хвилі 514,5 нм (Jobin Yvon T-64000). Діаметр світлової плями збудження змінювали в діапазоні від 3 мкм до 300 мкм. Концентраційний профіль розподілу хімічних елементів по товщині плівок досліджено методом оже-спектроскопії при іонному травленні (Riber Las 2000). Скануюча електронна мікроскопія (SEM) застосована для вивчення топології поверхні структури (JSM-840).

### 3. Результати та їх обговорення

На рис. 3 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 і 4) та 400 °C (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.

Як видно, спектри 1 і 4 з широкою смугою з максимумом в області 470 см<sup>-1</sup> майже збігаються. Вони відповідають чисто аморфному стану Si. Це означає, що у відсутності Sn в зоні вимірювання КРС фазовий стан а-Si не змінюється після термообробки при температурах до 300 °C включно. На відміну від цього спектри 2, 3 і 5, зареєстровані у вказаному вище зразку над шаром олова, містять додатково гострий пік при 505, 512 і 515

см<sup>-1</sup> відповідно, який відповідає кристалічній фазі Si. Тобто структура матеріалу в цій частині зразка являє собою аморфно-кристалічний композит.

Розклад спектрів на дві складові, як це показано на рис. 4 та використання алгоритму, наведеного в роботі [25], дозволяє оцінити доміантні розміри кремнієвих кристалів згідно з моделлю просторової кореляції фононів [26, 27] та співвідношення об'ємів кристалічної і аморфної фаз у композиті.

З рис. 3 (спектр 2) видно, що наявність металевого Sn індує кристалізацію аморфного Si вже в процесі виготовлення структури BSG/Si/Sn/Si. Аналіз спектрів КРС показав, що доміантний 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 у роботах [3, 22, 25].

На рис. 5 зображено розподіл концентрації хімічних елементів по товщині структури Si/Sn/Si. Розподіл отримано за допомогою вимірювання оже-спектрів у процесі розпилення шарів іонами Ar<sup>+</sup> з енергією 3 кеВ. Швидкість розпилення дорівнювала 12–14 нм/хв. Лівий край розподілу, наведеного на рис. 5, відповідає зовнішній поверхні центральної частини структури на рис. 2. Правий – скляний 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. 5 чітко видно два максимуми концентрації Si і між ними максимум Sn, що відповідає трьом шарам, які осаджувалися на підкладку. В той самий час звертає на себе увагу незвичайне співвідношення концентрацій олова і кремнію в кожному із трьох шарів вихідної структури. По-перше, максимум концентрації кремнію у зовнішньому шарі (~60 ат.%) у півтора раза 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 почергово в умовах, які при 1-шаровому осадженні на скло забезпечують однакову товщину (100 нм) кожного шару.

Пояснити ці результати можна з урахуванням даних електронно-мікроскопічних досліджень

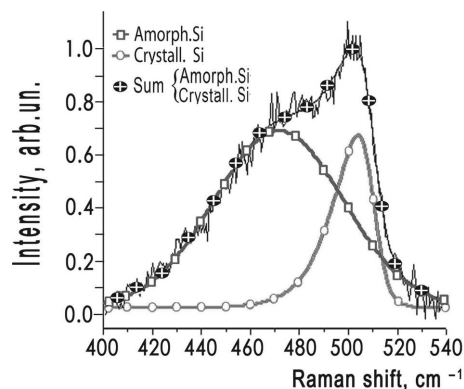


Рис. 4. Розклад спектрів КРС, як описано в [25], на гаусіан аморфної фази (лінія з квадратами) і асиметричну компоненту кристалічної фази (лінія з кружечками) для структури BSG/Si/Sn/Si до ТО. Крива з кружечками та білими хрестиками є сумою компонент

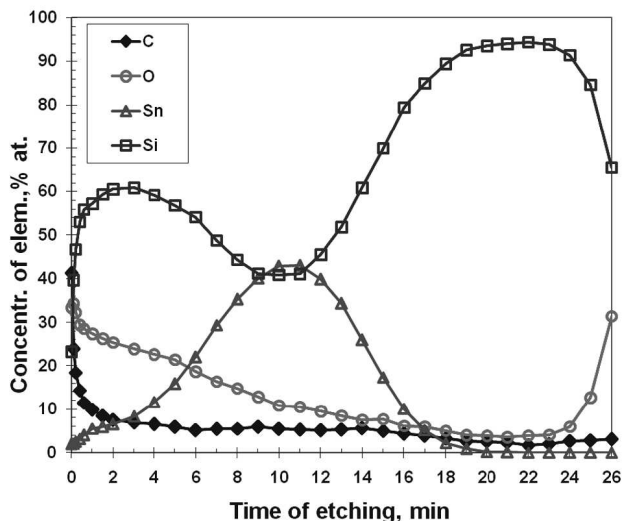


Рис. 5. Концентраційний профіль елементів по товщині структури BSG/Si/Sn/Si до теплової обробки

Si/Sn/Si структури у режимі вторинних електронів (SEM), які показані на рис. 6.

Як видно, 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 вона має чорний колір. Кульки вкриті характерним подібним на тріщини орнаментом, дуже схожим на орнамент олов'яних кульок в плівковому сплаві Si:Sn (рис. 1). Імовірно, ці тріщини виникли при охо-

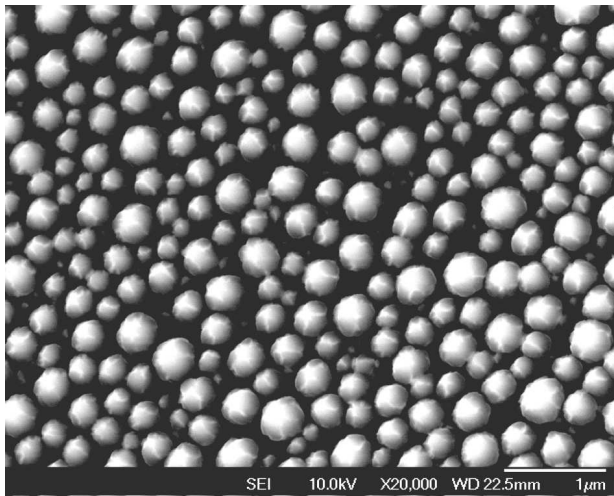


Рис. 6. SEM-зображення поверхні структури BSG/Si/Sn/Si до термічної обробки

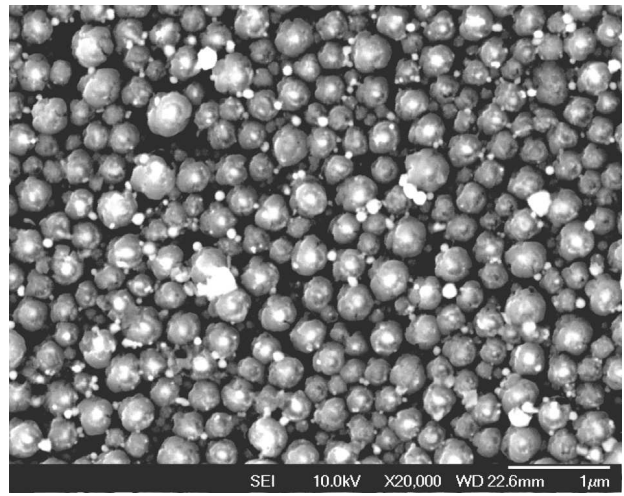


Рис. 8. ЕМ-зображення поверхні структури BSG/Si/Sn/Si після ТО при 300 °С

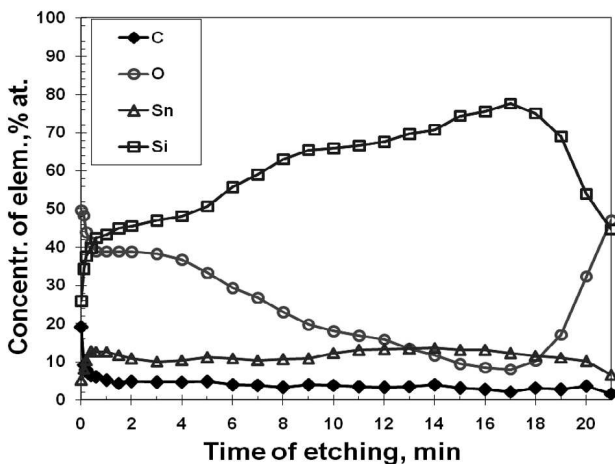


Рис. 7. Концентраційний профіль елементів по товщині структури BSG/Si/Sn/Si після ТО при 300 °С

лодження внаслідок різниці коефіцієнтів теплового розширення олова в ядрі кульки (світла частина орнаменту) і кремнію в оболонці кульки (сіра частина).

Очевидно, рис. 5 відображає усереднений розподіл елементів по товщині шару кульок олова, вкритих оболонкою кремнію (рис. 6). Кожна з них складається з олов'яного ядра, яке вкрито оболонкою кремнію. Тому інтегральний оже-аналіз реєструє розмитий максимум концентрації олова на глибині, що дорівнює середньому радіусу куль. Така структура імовірно сформувалася під час оса-

дження 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 радіації від випаровувача кремнію.

На рис. 7 показано розподіл елементів по товщині Si/Sn/Si структури після 30 хвилин відпалу при 300 °С.

В порівнянні з рис. 5 видно, що розподіл технологічних домішок C і O принципово не змінився, крім невеликого збільшення вмісту кисню. 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. 5. Олово рівномірно розподілилося по всій товщині структури від поверхні до підкладки. Кремній теж розподілився більш рівномірно порівняно з рис. 5. При цьому, 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. На рис. 8 продемонстровано, як в результаті цього процесу змінюється поверхня BSG/Si/Sn/Si структури.

Видно, що замість тріщиноподібного орнаменту на кульках з'явилися світлі опуклості, а між вихідними сірими кульками – менші за розмірами бі-



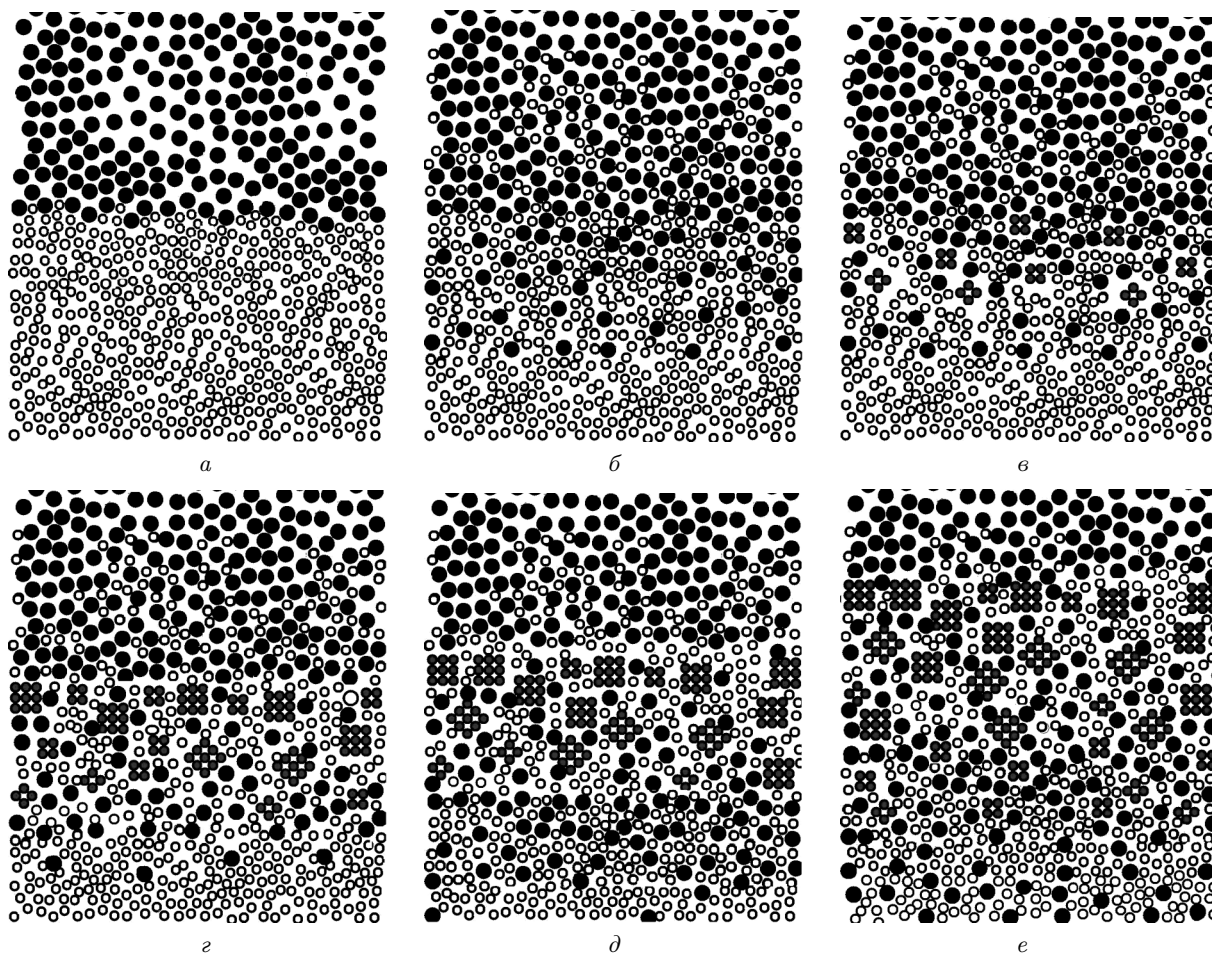


Рис. 9. Схематичне зображення змін з часом стану інтерфейсу між аморфним кремнієм і рідким оловом у моделі, що пояснює процес трансформації a-Si в nc-Si через розчин в олові

лі кульки. Яскравість контрасту SEM-зображення характеризує електронну щільність поверхні відбиття. Тому можна припустити, що білі місця на зображенні – це металеве олово.

#### 4. Дискусія

Таким чином, наша модельна макрократина у вигляді плівки олова в сандвіч-структурі Si–Sn–Si розплавилася і розпалася на мікрократини ще в процесі осадження другого шару Si. Цей другий шар Si осів на мікрократини рідкого Sn, утворивши оболонку кульок, зображених на рис. 6, та відповідний розподіл хімічних елементів по товщині (рис. 5). Ймовірно, що за час, поки олово в кульках залишалось рідким, відбулася частко-

ва кристалізація Si, про що свідчить крива 2 на рис. 3. Кристалізація кремнію продовжилася при додатковій ТО, коли олов'яні ядра кульок знову стали рідкими (криві 3 і 5 на рис. 3). Як свідчить оже-дослідження на цьому етапі відбувається інтегрально-рівномірний розподіл олова по всій товщині структури (рис. 7).

Розглянемо детально фізичну модель, що пояснює процес часткової кристалізації аморфного кремнію за участю рідкого металевого Sn, запропоновану нами у роботі [25]. На рис. 9, а світлі кружечки відповідають атомам аморфного кремнію, а темні – атомам рідкого олова.

Внаслідок електронного скринінгу (екранування зв'язків Si вільними електронами металу [28]) та дифузії атоми кремнію і олова “перетинаю-

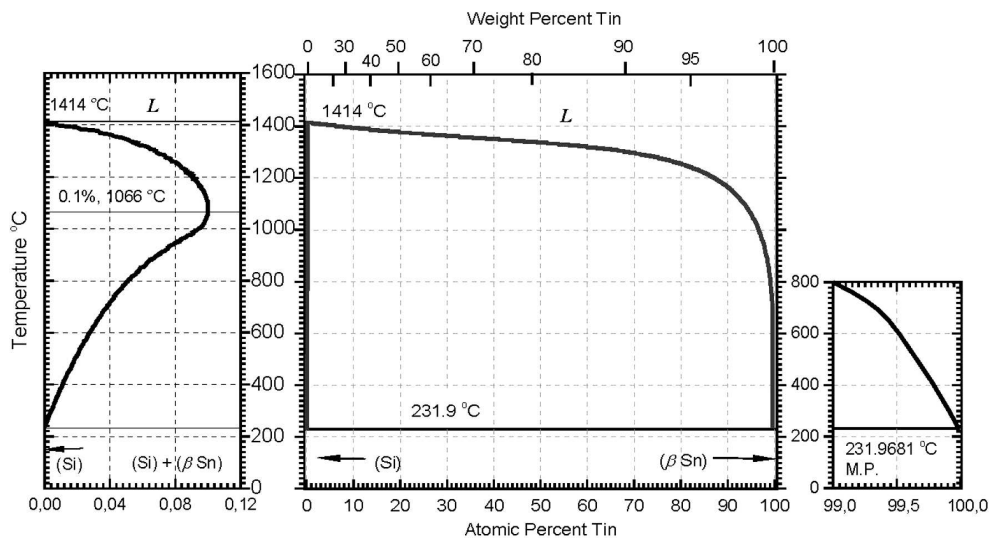


Рис. 10. Діаграма фазових станів системи Si-Sn за даними [20]

ть” межу поділу Si/Sn та частково переміщуються (рис. 9, б). Тобто 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 з кристалічною структурою (упорядковані групи сірих (або забарвлених червоним) кружечків на рис. 9, в). Кількість таких груп збільшується і вони зростають в розмірах (рис. 9, г-е). В реальних структурах їм відповідають нанокристали, які реєструвалися в спектрах КРС (рис. 3, спектри 2, 3, 5).

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 ( $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) [20, 29, 30], тому розчинені атоми кремнію, що кластеризуються у вигляді нанокристалів, витискають з нього атоми олова назвні 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, приводя-

чи 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. 10 показана діаграма фазових станів системи Sn-Si за даними роботи [20]. 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. 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 кластеризацію 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 рівнова-

ги. Це зумовлює циклічність процесів розчинення  $a\text{-Si}$  і формування  $nc\text{-Si}$  в шарі евтектики. Тому для опису системи “ $a\text{-Si-Sn}$ ” може бути використане адіабатичне наближення (яке передбачає відсутність обміну теплом із зовнішнім середовищем), при якому шар евтектики  $Sn\text{-Si}$  разом із нерівноважними потоками атомів кремнію та олова із суміжних з евтектикою областей, діятиме як автоколивальна система до повного вичерпання одного із компонентів. Результатом є трансформація  $Si$  із аморфного у кристалічний стан. Рухийною силою цих процесів є не тільки різниця внутрішніх енергій кристалічного і аморфного стану  $Si$ , а й різниця потенціалів Гібса розчинення  $a\text{-Si}$  та  $nc\text{-Si}$  у рідкому  $Sn$ . Більш детальний аналіз термодинаміки зазначеного механізму потребує окремого розгляду.

Додатковим аргументом на користь розглянутого механізму може служити те, що рекристалізація кремнію в розплаві олова застосовується для очистки  $Si$  від домішок [31, 32]. Для цього використовуються високі температури, за яких розчинність  $Si$  в  $Sn$  і домінуючий розмір кристалів  $Si$  значно більші порівняно з нанокристалом, що формуються в наших зразках. Наприклад, в [32] металургійний кремній розчиняють в розплаві  $Sn$  при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (розчинність  $Si$  приблизно 15 ат.%). Потім знижують температуру сплаву до  $700\text{ }^\circ\text{C}$  для створення розчину, пересиченого кремнієм (розчинність  $Si$  приблизно 1 ат.%). В результаті розпаду розчину при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  утворюються луски полікристалічного  $Si$  з розміром кристалів  $100\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ . Згідно з даними [21], максимальний розмір кристалів  $Si$  в рідкому  $Sn$  при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  становить  $5\text{ nm}$ . Нанокристали саме такого масштабу спостерігаються у наших експериментах: в околі мікрокрапель  $Sn$  в плівковому сплаві  $Si:Sn$  [25] та макрокраплі  $Sn$  в цій роботі. Для формування помітної в раманівських спектрах кількості таких нанокристалів достатньо навіть малої розчинності  $Si$  в  $Sn$  при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . При осадженні кремнію із газової фази на поверхню рідкого олова утворення евтектичного шару і подальше формування нанокристалів йдуть швидше, ніж при розчиненні аморфного  $Si$ . Адже у цьому випадку відсутні витрати енергії на розрив міжатомних зв'язків  $a\text{-Si}$  для його розчинення – вільні атоми  $Si$  з пару відразу потрапляють у рідке  $Sn$ . Це пояснює високу швидкість утворення нанокристалів  $Si$  в процесі осадження плівок спла-

ву  $Si:Sn$  [23–25] та при осадженні другого шару  $Si$  на шар  $Sn$  у цій роботі.

## 5. Висновки

Отримані результати підтверджують модель, що описує механізм кристалізації аморфного  $Si$ , індукованої легуванням оловом, яка запропонована нами у роботі [25]. Ефект легування оловом полягає у: 1) виникненні мікроскопічних крапель металевого  $Sn$  в об'ємі аморфного  $Si$ ; 2) розчиненні аморфного кремнію рідким оловом при температурах, вищих плавлення  $Sn$  з утворенням шару  $Si\text{-}Sn$  евтектики; 3) циклічних процесах розпаду і доутворення розчину  $Si$  в  $Sn$  у евтектичному шарі, наслідком яких є розчинення аморфного і формування нанокристалічного  $Si$ . Очевидно, процеси 2) і 3) є загальним механізмом індукованої оловом трансформації кремнію із аморфного у кристалічний стан. Цей механізм не залежить від форми і масштабу інтерфейсу між  $a\text{-Si}$  і рідким металом  $Sn$ : макроскопічний сандвіч плівок  $Si$  і  $Sn$  [3, 22] чи мікроскопічні вкраплення  $Sn$  в плівки  $Si$  [25] або кремнієві кульки з олов'яним ядром, як у нашій роботі. З певними уточненнями він застосовний до опису кристалізації  $Si$ , індукованою і іншими металами, що придатні до утворення евтектичних розчинів з кремнієм.

Використання розглянутого механізму кристалізації  $Si$  дає принципову можливість плавного регулювання кількістю та розмірами кристалітів в діапазоні одиниць нанометрів. Це може служити певною основою для розвитку нових технологій виробництва дешевих сонячних елементів на основі плівкового нанокремнію.

1. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **19**, 84 (2011).
2. D.L. Staebler and C.R. Wronski, *Appl. Phys. Lett.* **31**, 292 (1977).
3. M. Jeon, C. Jeong, and K. Kamisako, *Materials Science and Technology* **26**, 875 (2010).
4. O. Nast and A.J. Hartmann, *J. Appl. Phys.* **88**, 716 (2000).
5. A. Chandra and B.M. Clemens, *J. Appl. Phys.* **96**, 6776 (2004).
6. Fuyu Lin and M.K. Hatalis, *MRS Proceedings* **279**, 553 (1992).
7. V.B. Neimash, A. Kraitchinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, C. Claeys, E. Simoen, B. Svensson, and A. Kuznetsov, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2727 (2000).



8. V.B. Neimash, A. Kraitichinskii, M. Kras'ko *et al.*, Ukr. Journ. Phys. **45**, 342 (2000).
9. C. Claeys, E. Simoen, V. Neimash, A. Kraitichinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, A. Blondeel, and P. Clauws, J. Electrochem. Soc. **148**, G738 (2001).
10. E. Simoen, C. Claeys, V.B. Neimash, A. Kraitichinskii, N. Krasko, O. Puzenko, A. Blondeel, and P. Clauws, Appl. Phys. Lett. **76**, 2838 (2000).
11. E. Simoen, C. Claeys, A.M. Kraitichinskii, M.M. Kras'ko, V.B. Neimash, and L.I. Shpinar, Solid State Phenomena **82**, 425 (2002).
12. M.L. David, E. Simoen, C. Claeys, V. Neimash, M. Kras'ko, A. Kraitichinskii, V. Voytovych, A. Kabaldin, and J.F. Barbot, J. Phys.: Condens. Matter. **17**, S2255 (2005).
13. D. Girginoudi, N. Georgoulas, and F.J. Thanailakis, J. Appl. Phys. **66**, 354 (1989).
14. A. Mohamedi, M. L. Thyé, M. Vergnat, G. Marchal, and M. Piecuch, Phys. Rev. B **39**, 3711, (1989).
15. G.N. Parsons, J.W. Cook, G. Lucovsky, S.Y. Lin, and M.J. Mantini, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 470 (1986).
16. R. Ragan, K.S. Min, and H.A. Atwater, Materials Science and Engineering: B **87**, 204 (2001).
17. K.A. Johnson and N.W. Ashcroft, Phys. Rev. B **54**, 14480 (1996).
18. M. Vergnat, M. Piecuch, G. Marchal, and M. Gerl, Philosophical Magazine Part B **51**, 327 (1985).
19. S.Yu. Shiryaev, J.L. Hansen, P. Kringhyj, and A.N. Larsen, Appl. Phys. Lett. **67**, 2287 (1995).
20. R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **5**, 273 (1984).
21. A. Mohiddon and G. Krishna, *Crystallization – Science and Technology*, edited by M.R.B. Andreetta (InTech, 2012), p. 461.
22. Md. Ahamad Mohiddon and M. Ghanashyam Krishna, Journal of Materials Science **47**, 6972 (2012).
23. V.V. Voitovych, V.B. Neimash, N.N. Krasko, A.G. Kolosuk, V.Yu. Povarchuk, R.M. Rudenko, V.A. Makara, R.V. Petrunya, V.O. Yukhimchuk, and V.V. Strelchuk, Semicond. **45**, 1281 (2011).
24. V.B. Neimash, V.M. Poroshin, O.M. Kabaldin, P.E. Shepeliavii, V.O. Yukhimchuk, V.A. Makara, and S.U. Larkin, Ukr. J. Phys. **58**, 865 (2013).
25. V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavii, V. Yuhymchuk, V. Melnyk, A. Kuzmich, V. Makara, A. Goushcha, J. Appl. Phys. **113**, 213104 (2013).
26. H. Richter, Z.P. Wang, and L. Ley, Sol. Stat. Comm. **39**, 625 (1981).
27. H. Campbell, and P. M. Fauchet, Sol. Stat. Comm, **58**, 739 (1986).
28. A. Hiraki, Surf. Sci. Rep. **3**, 357 (1984).
29. M. Hillert, Acta Metallurgica **9**, 525 (1961).
30. A.G. Milnes, *Deep Impurities in Semiconductors* (Wiley, New York, 1973).
31. G.F. Wakefield and H.S. Nagaraja Setty, Tin-lead purification of silicon. Patent US 3933981 A. 20.01.1976.
32. I.E. Maronchuk, T.F. Kulyutkina, and I.I. Maronchuk, Method for purification of technical purity silicon. Patent UA84653 (Ukraine). 16.02.2010.

Одержано 07.11.14

*В.Б. Неймаш, О.О. Гуца,  
П.Е. Шепелявий, В.О. Юхимчук, В.А. Данько,  
В.В. Мельник, А.Г. Кузьмич*

#### МЕХАНИЗМ ИНДУЦИРОВАННОЙ ОЛОВОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

#### Резюме

Методами оже-спектроскопии, электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света экспериментально исследовано формирование нанокристаллов Si в пленочных структурах аморфный Si–металлическое Sn. Результаты проанализированы в совокупности с недавними данными о кристаллизации аморфного Si, легированного оловом. Предложен механизм трансформации кремния из аморфного в нанокристаллическое состояние в эвтектическом слое на интерфейсе Si–Sn. Суть механизма заключается в циклическом повторении процессов образования и распада раствора Si в Sn. Рассмотрен прикладной аспект использования этого механизма в производстве пленочного нанокремния для солнечных элементов.

*V.B. Neimash, A.O. Goushcha,  
P.E. Shepeliavii, V.O. Yuhymchuk, V.A. Dan'ko,  
V.V. Melnyk, A.G. Kuzmich*

#### MECHANISM OF TIN-INDUCED CRYSTALLIZATION IN AMORPHOUS SILICON

#### Summary

Formation of Si nanocrystals in amorphous Si-metallic Sn film structures has been studied experimentally, by using the Auger spectroscopy, electron microscopy, and Raman scattering methods. The results are analyzed in comparison with recent results on the crystallization of tin-doped amorphous Si. A mechanism of silicon transformation from the amorphous to the nanocrystalline state in the eutectic layer at the Si–Sn interface is proposed. The mechanism essence consists in a cyclic repetition of the processes of formation and decay of the Si–Sn solution. The application aspect of this mechanism for the fabrication of nanosilicon films used in solar cells is discussed.