

В.Б. НЕЙМАШ,¹ В.М. ПОРОШИН,¹ О.М. КАБАЛДІН,¹ В.О. ЮХИМЧУК,²
П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ,² В.А. МАКАРА,³ С.Ю. ЛАРКІН⁴

¹ Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: neimash@gmail.com)

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

(Просп. Науки, 45, Київ 03028)

³ Національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет

(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03680)

⁴ ПАТ НВК “Наука”

(Просп. Леся Курбаса, 26, Київ 03148)

МІКРОСТРУКТУРА ТОНКИХ КОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК Si–Sn

УДК 539

Методами оже та раманівської спектроскопії, рентгенівського флуоресцентного аналізу та електронної мікроскопії досліджено особливості мікроструктури тонких плівок сплаву Si–Sn, виготовлених термовакуумним співвипаровуванням Si та Sn. Досліджено властивості плівок з вмістом Sn в інтервалі від 1 до 5 вагових відсотків. Встановлено суттєвий вплив олова на формування мікрорельєфу поверхні плівок та нанокристалів у аморфній матриці. Квазісферичні утворення на поверхні плівок можуть сягати розмірів порядку 100 нм. Частка нанокристалічної кремнієвої фази в плівці може досягати 90% її об'єму. Проаналізовано роль умов та швидкості росту плівок у розподілі концентрації Sn та технологічних домішок C і O по поверхні та товщині плівок.

Ключові слова: мікроструктура тонких композитних плівок, метод Оже, метод раманівської спектроскопії.

1. Вступ

У зв'язку з потребами розвитку технологій виробництва фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії актуальним є пошук ефективних засобів керування впливу на ширину забороненої зони (E_g) кремнієвих матеріалів та дослідження процесу трансформації їх з аморфного стану в нанокристалічний [1–5].

Легування ізовалентними елементами IV групи є одним із ефективних методів, який дозволяє впливати на ширину E_g кремнієвих структур. Відомо, що E_g аморфного сплаву кремній–олово $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ суттєво зменшується з ростом x від 0,001 до 0,5 [6–8]. При цьому змінюються і інші характеристики даного матеріалу. Зокрема автори робіт [8, 9] показали, що лише при малих концентраціях Sn електропровідність цього сплаву має енергію активації близько $E_g/2$. З ростом вмісту Sn в інтервалі значень $0,01 < x < 0,02$ спосте-

рігається перехід електропровідності до стрибкового механізму. Відомо, що $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ сплав поглинає світло за прямозонним механізмом [10]. В той самий час у роботі [11] було показано, що додавання до цього сплаву іншої ізовалентної домішки – вуглецю, змінює механізм поглинання на непрямоzonний.

Характерно, що кількісні показники цих та інших властивостей $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ сплавів суттєво відрізняються в роботах різних авторів. Причиною цього може бути використання різних методів їх виготовлення і навіть різних технологічних режимів у рамках того, чи іншого методу. Очевидно вплив технологічних умов формування сплаву на його фізичні властивості здійснюється через модифікацію його мікроструктури. Зокрема, він може бути повністю або частково аморфним з атомами Sn в положенні заміщення тетрагональної [12] або не тетрагональної [8] конфігурації з утворенням регулярної сітки або без неї; може містити преципітати атомів Sn [9, 13] або кристали Si [14]. Розміри кристалів та співвідношення об'єму аморфної і кристалічної фаз також можуть бути різними.

© В.Б. НЕЙМАШ, В.М. ПОРОШИН, О.М. КАБАЛДІН,
В.О. ЮХИМЧУК, П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ,
В.А. МАКАРА, С.Ю. ЛАРКІН, 2013

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2013. Т. 58, № 9

867

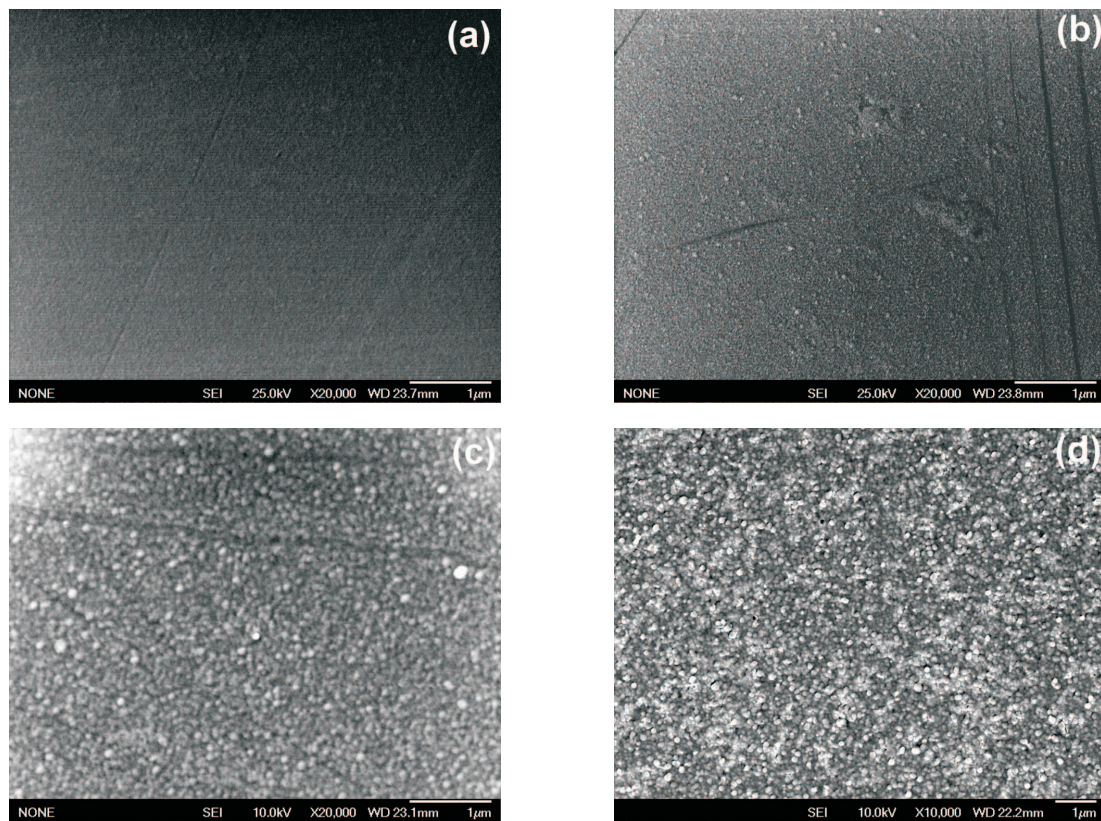


Рис. 1. СЕМ-зображення поверхні плівок, сформованих термовакуумним співвипаровуванням сумішей порошоків кремнію і олова з масовим вмістом останнього: *a* – 0%; *b* – 1%; *c* – 3%; *d* – 5%

Значну роль у формуванні мікроструктури і властивостей сплавів кремнію відіграє співвідношення вмісту в ньому ізовалентних домішок, атоми яких мають ковалентний радіус більший або менший по відношенню до атомів кремнію [11, 15, 16]. Всі наведені вище особливості $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ сплавів та неоднорідність розподілу домішок по товщині і площі плівок суттєво позначаються на таких їх інтегральних параметрах, як оптична ширина забороненої зони, електропровідність, час життя і довжина дифузії нерівноважних носіїв заряду, що, в кінцевому випадку, визначає можливу придатність матеріалу для виготовлення сонячних елементів.

Тому метою даної роботи було дослідження мікроструктури тонких $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ плівок, виготовлених методом термовакуумного співвипаровування в умовах, що дозволяють отримати цей сплав у вигляді аморфно-кристалічного композита з нанорозмірними кристалами кремнію [14].

2. Методика експерименту

Плівки $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ сплаву виготовлялися шляхом термічного співвипаровування у вакуумі суміші порошоків кремнію та олова. Порошок кремнію виготовлявся подрібненням монокристала Si електронної чистоти марки КЕФ-4.5, який ретельно перемішувався з порошком олова марки ПО-1 (вміст Sn – 99,92%) у різних вагових співвідношеннях. Випаровування сумішей здійснювалося з резистивних танталових випаровувачів в універсальному вакуумному пості ВУП-4 та в установці вакуумного напылення УВН-2М-1 при залишковому тиску $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Як підкладки було використано промислові поліровані пластини монокристалічного кремнію та оптично чистого кварцу. Плівки осаджувались з двома різними швидкостями 5–7 та 15–20 нм/с на підкладки, температура яких становила 300 °С. Товщини сформованих плівок, визначені за допомогою інтерферометра МІІІ-4, лежать в діапазоні від 250 до 600 нм.

Рельєф поверхні плівок досліджувався скануючим електронним мікроскопом (СЕМ) JSM-840 в режимах збільшення від $4 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^4$ раз.

Хімічний склад поверхневого шару плівок досліджувався рентгенівським мікрозондовим аналізатором СЕМЕВАХ SX50. Профіль розподілу домішок по товщині плівок досліджувався в процесі їх іонного травлення за допомогою оже-мікрозонда Riber Las 2000 з чутливістю 0,2 атомних відсотка.

Раманівські спектри плівок реєструвалися на спектрометрі Jobin Yvon T64000. Для збудження спектрів використовувалося випромінювання Ar-Kr⁺-лазера з довжиною хвилі 514,5 нм.

3. Результати та їх обговорення

Дослідження морфології поверхні плівок за допомогою СЕМ показали, що добавка незначної долі олова у вихідний кремнієвий порошок, суттєво впливає на їх мікроструктуру. Рельєф поверхні плівок стає зернистим (рис. 1, б-г), при цьому середній розмір зерна зростає зі збільшенням вмісту олова і може сягати розмірів порядку 100 нм.

Із СЕМ-зображень (рис. 2) видно, що зерна мають квазісферичну форму. Як показали дослідження їх компонентного складу за допомогою рентгенівського мікрозондового аналізатора, вміст олова в них приблизно однаковий по всій поверхні плівки. В той самий час, у зернах і скупченнях зерен, що помітно виступають над поверхнею плівки, вміст кисню і вуглецю більший у 2–3 рази порівняно з плоскою поверхнею (рис. 2). В табл. 1 наведено концентрації основних хімічних елементів в місцях, позначених на рис. 2 цифрами 1–3.

Як видно з табл. 1, вміст Sn у всіх пробах приблизно однаковий, в той час як в скупченнях зерен вміст С і О є підвищеним у 2–3 рази порівняно з плоскою ділянкою поверхні. Виявлена різниця у розподілі домішок С та О по поверхні може бути результатом більшого надходження цих елементів, присутніх у складі залишкових газів у нанокристали, в яких суттєво більша площа поверхні в порівнянні з плоскою ділянкою плівки. Зважаючи на виявлену неоднорідність розподілу домішок у мікромасштабі, для інтегральної характеристики хімічного складу виготовлених сплавів були проведені аналогічні виміри концентрації елементів на більшій площі поверхні плівок. Розмір зони скану-

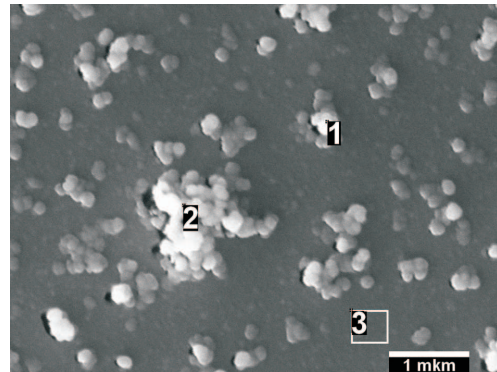


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні плівки, на якій позначено місця визначення хімічного складу речовини: 1 – мале скупчення зерен; 2 – велике скупчення зерен; 3 – ділянка без зерен. Квадратом (400×400 нм) позначена зона дії мікрозонда

вання зондом становив приблизно 3×3 мкм. Результати вимірювань наведено у табл. 2.

Аналізуючи результати, які наведено в табл. 2, необхідно звернути увагу, що за цими даними вміст олова в плівках у кілька разів перевищує його вміст у вихідній суміші (Si + Sn), яка розпилювалася. Такий результат може означати, що відбувається сегрегація слабо розчинного в кремнії олова на поверхні плівки, в процесі її росту.

Таблиця 1. Концентрація основних хімічних елементів (ат. %) в пробах, позначених на рис. 2

Номер проби	Хімічний елемент			
	C	O	Si	Sn
1	11,88	13,00	74,01	1,11
2	13,92	15,81	69,19	1,08
3	5,22	5,43	87,94	1,41

Таблиця 2

Домішка	Зразок №			
	1	2	3	4
Sn (% ваги сировини)	0	1,00	3,00	5,00
Sn (% ваговий плівки)	0	6,56	18,06	22,79
Sn (% атомний плівки)	0	1,29	3,85	6,12
O (% атомний плівки)	22,54	46,15	47,64	16,00
C (% атомний плівки)	0,65	1,54	3,11	0,52

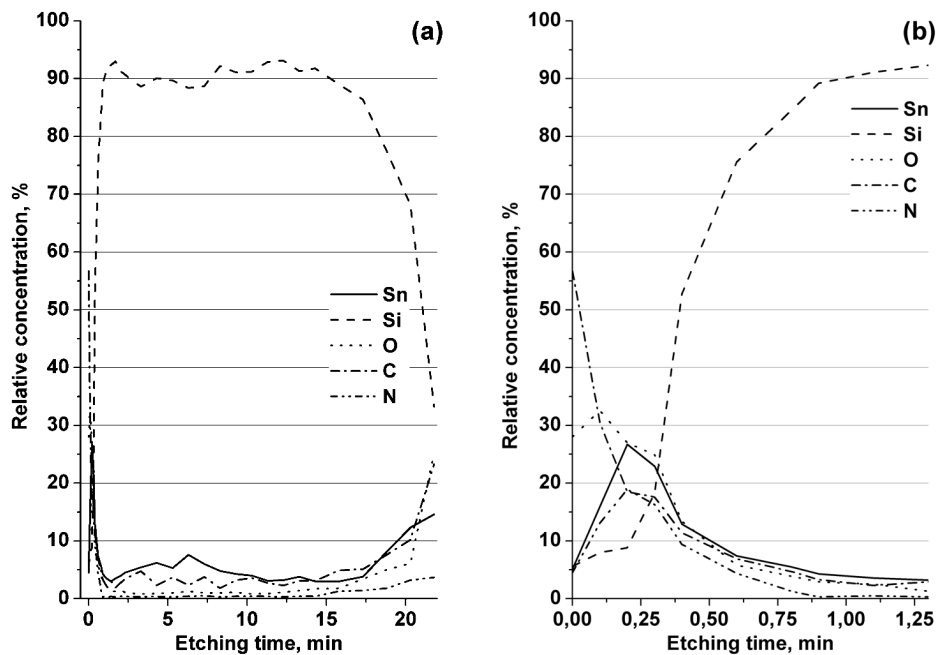


Рис. 3. Розподіл концентрації складових сплаву по всій товщині плівки (а) та в поверхневій її частині (b) від часу іонного травлення

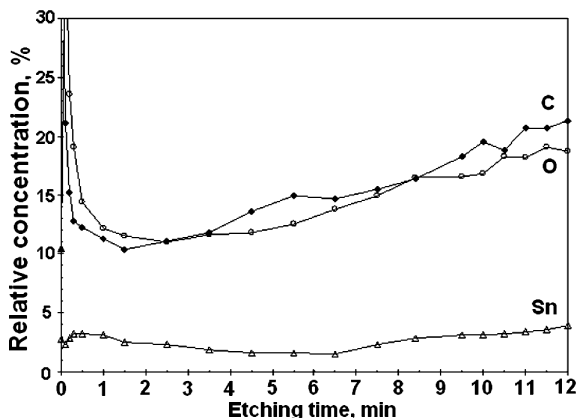


Рис. 4. Розподіл концентрації складових сплаву по товщині плівки від часу іонного травлення

Для визначення розподілу атомів олова по товщині плівок нами проведено оже-аналіз їх компонентного складу при пошаровому іонному травленні. Швидкість розпилення плівок іонами Ag^+ становила 20–25 нм/хв. Чутливість визначення концентрації хімічних елементів $\sim 0,2$ ат.%. Приклади отриманих концентраційних профілів розподілу компонентів деяких сплавів по товщині плівки наведено на рис. 3 та 4.

На рис. 3 показано типовий профіль концентрації компонентів плівки, сформованої зі швидкістю осадження 5–7 нм/с. Видно, що отриманий у даний спосіб Si–Sn сплав містить ще й домішки C, N і O в концентраціях співвимірних з концентрацією Sn. Фактично це 5-компонентний сплав Si–Sn–C–O–N. Причому у зовнішньому поверхневому шарі товщиною приблизно 10–15 нм концентрація всіх домішок у кремнії є більшою у кілька разів порівняно із їх концентрацією у глибині плівки. Це узгоджується з результатами, наведеними у табл. 2, і підтверджує припущення про сегрегацію олова поверхню плівки в ході її росту. Подібний характер концентраційного розподілу компонентів сплаву по товщині спостерігається і в плівках з іншим вмістом олова, вирощених зі швидкістю 5–7 нм/с. В той самий час збільшення швидкості формування плівки до 15–20 нм/с веде до більш однорідного розподілу домішки Sn по її товщині (рис. 4).

Порівняння розподілів олова по товщині плівок, які наведені на рис. 3 та 4 свідчить, що збільшення втричі швидкості росту плівки суттєво зменшує коливання концентрації Sn, а її приповерхневий максимум в розподілі майже повністю зни-

кає. Однак при збільшенні швидкості росту зростає концентрація технологічних домішок вуглецю та кисню по всій товщині плівок. Це свідчить про те, що головним джерелом надходження С і О в сплав за такого способу виготовлення є залишкова атмосфера у камері розпилення. Зникнення приповерхневого максимуму в розподілі Sn по товщині плівки може бути результатом двох факторів: зменшення сегрегації цієї домішки поверхнею плівки внаслідок пришвидшення її росту та підвищення поверхневої температури плівки при збільшенні щільності атомарного потоку.

Виникнення на поверхні плівок мікрорельєфу такої форми і таких масштабів може бути зумовлено формуванням кристалічної фази кремнію у вигляді кластерів нанокристалів [17]. Ефективним методом діагностики фазового стану кремнієвих плівок є комбінаційне розсіювання світла (КРС) [18].

На рис. 5 наведено спектри КРС контрольних плівок аморфного кремнію, осаджених у вакуумі із тій самої сировини, але без домішки Sn. На вставці до цього рисунка показано розклад раманівського спектра на окремі компоненти вихідного спектра. Вони мають частоти 145, 306, 365 та 475 cm^{-1} і відповідають ТА, LA, LO та ТО модам відповідно. Тут за умовну одиницю взята амплітуда найбільшої полоси. З аналізу спектрів можна зробити висновок, що у всіх плівках присутня тільки аморфна фаза. Відпалі при температурах 450 і 700 $^{\circ}\text{C}$ не приводять до появи кристалічної фази, хоча частотне положення та півширина смуг дещо змінюються. Такі зміни свідчать, що відбувається впорядкування структури аморфного кремнію, тобто розташування атомів кремнію в ближньому порядку наближається до ідеальної тетраедричної конфігурації [19]. Зазначимо, що відпал плівки навіть при 700 $^{\circ}\text{C}$ був не достатній для трансформації аморфної фази в кристалічну.

У той самий час плівки, леговані оловом вже безпосередньо після осадження, містять кристалічну фазу. Дійсно, з рис. 6 видно, що в спектрах таких плівок проявляється відносно вузька смуга з частотним положенням $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$, характерна для нанокристалічного кремнію. Як свідчить аналіз спектрів КРС, відпал таких плівок приводить до збільшення відносної частки кристалічної фази. Інтенсивність смуги, що відповідає нанокристалі-

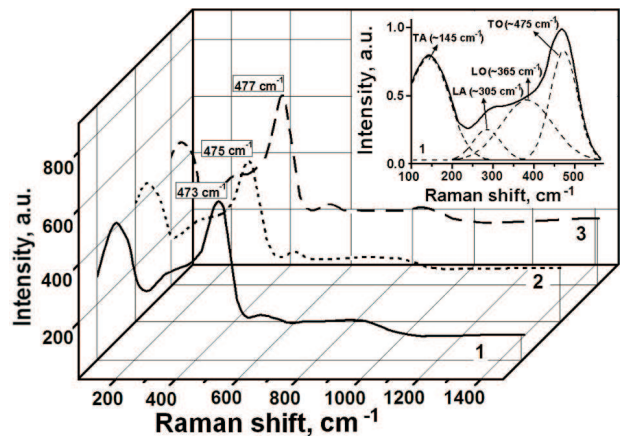


Рис. 5. Спектри КРС контрольних плівок без олова: 1 – вихідний; та після 30 хв. відпалу при температурах: 2 – 450 $^{\circ}\text{C}$, 3 – 700 $^{\circ}\text{C}$

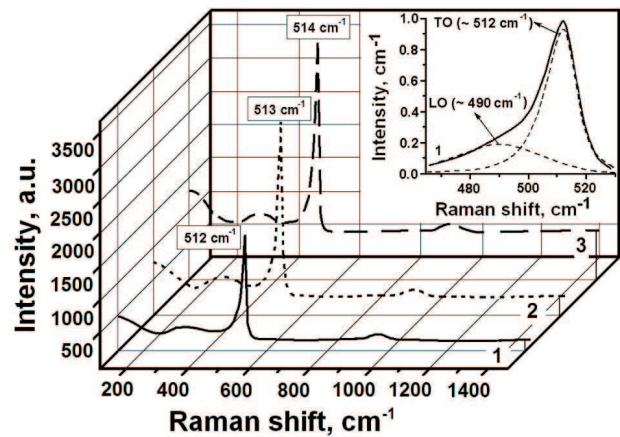


Рис. 6. Спектри КРС плівок Si-Sn сплаву з вмістом Sn близько 1 ат.%, виміряні безпосередньо після виготовлення (1) та після 30 хв відпалу при 450 $^{\circ}\text{C}$ (2) і 700 $^{\circ}\text{C}$ (3)

чному кремнію зростає, півширина зменшується, а сама смуга зміщується у височастотний бік.

Щоб оцінити вміст кристалічної та аморфної фаз в плівці Si:Sn можна скористатися відомою формулою з роботи [20]:

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

де I_c , I_a – інтегральні інтенсивності смуг розсіювання кристалічної та аморфної компонент, y – відношення перерізу розсіювання кристалічного та аморфного кремнію. В роботі [20] запропоновано емпіричну формулу по визначенню величини y за-

лежно від середніх розмірів нанокристалів L :

$$y(L) = 0,1 + \exp(-L/25). \quad (2)$$

У свою чергу, середній розмір нанокристалів L можна оцінити за формулою [21, 22]:

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

де Γ_0 – півширина фоновної смуги монокристалічного Si, $\nu(q)$ – дисперсійні залежності для ТО (ЛО) коливань.

Розклад спектра в області від 400 до 550 см^{-1} на гаусову компоненту, характерну для аморфного кремнію, та асиметричну компоненту, що описується формулою (3) і відповідає нанокристалічній фазі дозволив нам оцінити частку кожної з них. Зокрема, для вихідної плівки з вмістом Sn близько 1 ат. % згідно з формулою (3) середній розмір нанокристалів становить $\sim 3,5$ нм. Використавши дане значення та формули (2) та (1), нами була оцінена частка кристалічної фази у вихідній плівці, яка дорівнює 0,85. При відпалі плівок при 700 °С протягом 30 хвилин дана величина зростає до 0,9.

4. Висновки

У даній роботі проведено комплексне дослідження впливу легування оловом кремнієвих плівок на їх морфологічні та структурні властивості при виготовленні їх методом термічного розпилення обох компонент. Досліджено плівки кремнію з концентрацією домішки олова 1-5 вагових % (тобто $\sim 0,25$ – $1,25$ ат. %). Встановлено, що принаймні поверхневий шар плівок, доступний для дослідження КРС з довжиною хвилі 514,5 нм, являє собою аморфно-кристалічний композит. Співвідношення об'ємів кристалічної та аморфної фаз в плівках залежить від інтегральної концентрації домішки олова і параметрів відпалу зразків. Зокрема, для не відпалених плівок з інтегральним вмістом Sn біля 1 ат. % доля кристалічної фази становить 85%. Домінуючий розмір нанокристалів кремнію у аморфній матриці плівки становить $\sim 3,5$ нм. Мікроструктура поверхні плівок характеризується наявністю зернистого рельєфу квазісферичної форми. Розмір зерен суттєво залежить від вмісту олова і може сягати ~ 100 нм. Розподіл олова на поверхні плівок є однорідним. Металевих кластерів чи інших виділень з підвищеним

вмістом олова не виявлено. Розподіл Sn, а також технологічних домішок C, O, N по глибині плівок є однорідним, крім поверхневого шару товщиною 10–20 нм. Встановлено, що ступінь однорідності розподілу домішки Sn по товщині плівки залежить від швидкості її росту. Це слід враховувати при інтерпретації результатів досліджень КРС. Плівки, виготовлені в таких же умовах, але без домішки олова мають подібний розподіл технологічних домішок, але є чисто аморфними. Зернистість рельєфу поверхні для них не спостерігається.

Результати роботи свідчать про здатність домішки олова ефективно стимулювати утворення нанокристалів кремнію в аморфній матриці кремнієвих плівок в процесі їх формування. Отриманий цим методом наноккомпозит, може становити інтерес для використання у фотоелектричних перетворювачах енергії.

Робота виконана при частковій підтримці Державної цільової науково-технічної програми “Нанотехнології та наноматеріали” і українсько-російської програми розвитку співробітництва в сфері нанотехнологій.

Автори дякують В. Войтовичу, А. Колосюку і Р. Руденку за надані зразки та графічне оформлення результатів.

1. Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, and V.D. Rumyantsev, *Semiconductors* **38**, 899 (2004).
2. N.S. Lewis, *Science* **315**, 798 (2007).
3. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19**, 84 (2011).
4. J. Ahn, K. Jun, and K. Lim, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1718 (2003).
5. A.V. Shah, H. Schade, M. Vanesek et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **12**, 113 (2004).
6. D. Girginoudi, N. Georgoulas, and F.J. Thanailakis, *J. Appl. Phys.* **66**, 354 (1989).
7. A. Mohamedi, M.L. Thèye, M. Vergnat, G. Marchal, and M. Piecuch, *Phys. Rev. B* **39**, 3711 (1989).
8. G.N. Parsons, J.W. Cook, G. Lucovsky, S.Y. Lin, and M.J. Mantini, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 470 (1986).
9. D.L. Williamson, C.R. Kerns, and S.K. Deb, *J. Appl. Phys.* **55**, 2816 (1984).
10. R. Ragan, K.S. Min, and H.A. Atwater, *Mater. Sci. Eng. B* **87**, 204 (2001).
11. A.J. Kurt and N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **54**, 14480 (1996).
12. M. Vergnat, M. Piecuch, G. Marchal, and M. Gerl, *Philos. Mag. B* **51**, 327 (1985).
13. S.Yu. Shiryaev, J.L. Hansen, P. Kringhøj, and A.N. Larsen, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2287 (1995).

14. V.V. Voitovych, V.B. Neimash, N.N. Krasko, A.G. Kolesiuk, V.Yu. Povarchuk, R.M. Rudenko, V.A. Makara, R.V. Petrunya, V.O. Juhimchuk, and V.V. Strelchuk, *Semiconductors* **45**, 1281 (2011).
15. C. Claeys, E. Simoen, V.B. Neimash, A. Kraitichinskii, M. Krasko, O. Puzenko, A. Blondeel, and P. Clauws, *J. Electrochem. Soc.* **148**, G738 (2001).
16. В. Б. Неймаш, В.В. Войтович, А.М. Крайчинский, Л.И. Шпінар, М.М. Красько, В.М. Попов, А.П. Поканевич, М.І. Городиский, Ю.В. Павловский, В.М. Цмоць, О.М. Кабалдин, УФЖ **50**, 492 (2005).
17. J. Koh, A.S. Ferlauto, P.I. Rovira, R.J. Koval, C.R. Wronski, and R.W. Collins, *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 43 (2005).
18. E.I. Terukov, V.Kh. Kudoyarova, V.Yu. Davydov *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B* **69-70**, 266 (2000).
19. R. Tsu, *J. Non-Cryst. Solids* **97-98**, 163 (1988).
20. E. Bustarret, M.A. Hachicha, and V. Brunel, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1675 (1978).
21. H. Richter, Z.P. Wang, and L. Ley, *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
22. H. Cambell and P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).

Одержано 15.11.12

*В.Б. Неймаш, В.Н. Порошин,
А.Н. Кабалдин, В.А. Юхимчук, П.Е. Шепелявий,
В.А. Макара, С.Ю. Ларкин*

МИКРОСТРУКТУРА ТОНКИХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК Si-Sn

Резюме

Методами оже и рамановской спектроскопии, рентгеновского флуоресцентного анализа и электронной микроскопии исследованы особенности микроструктуры тонких плёнок

сплава Si-Sn, изготовленных термовакuumным испарением Si и Sn. Исследованы свойства плёнок с содержанием Sn в интервале от 1 до 5 весовых процентов. Установлено существенное влияние олова на формирование микрорельефа поверхности плёнок и нанокристаллов в аморфной матрице. Квазисферичные образования на поверхности плёнок могут достигать размеров порядка 100 нм. Доля нанокристаллической кремниевой фазы в плёнке может достигать 90% ее объема. Проанализирована роль условий и скорости роста плёнок в распределении концентрации Sn и технологических примесей C и O по поверхности и толщине плёнок.

*V.B. Neimash, V.M. Poroshin,
A.M. Kabaldin, V.O. Yukhymchuk, P.E. Shepelyavyi,
V.A. Makara, S.Yu. Larkin*

MICROSTRUCTURE OF THIN Si-Sn COMPOSITE FILMS

S u m m a r y

Microstructure investigations of thin Si-Sn alloy films were carried out, by using Auger and Raman spectroscopies, X-ray fluorescence analysis, and electron microscopy. The films were produced by the thermal-vacuum coevaporation of Si and Sn. The properties of films with the Sn content ranging from 1 to 5 wt.% are studied. A significant influence of the tin impurity on the formation of a film surface microrelief and nanocrystals in the amorphous matrix is found. The size of quasispherical formations on the film surface can be of the order of 100 nm. The volume fraction of the silicon nanocrystalline phase in a film can reach 90%. The roles of fabrication conditions and growth rate on the distributions of Sn and technological impurities C and O over the film surface and across the film thickness are analyzed.