

В.Б. НЕЙМАШ,¹ В. МЕЛЬНИК,¹ Л.Л. ФЕДОРЕНКО,² П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ,²
В.В. СТРІЛЬЧУК,² А.С. НІКОЛЕНКО,² М.В. ІСАЄВ,³ А.Г. КУЗЬМИЧ³

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, 41, Київ 03028)

³ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет

(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

ІНДУКОВАНА ОЛОВОМ КРИСТАЛІЗАЦІЯ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ ПРИ ІМПУЛЬСНОМУ ЛАЗЕРНОМУ ОПРОМІНЕННІ

УДК 538.91

Методом комбінаційного розсіювання світла досліджено процеси індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію в тонкоплівкових структурах Si–Sn–Si під дією різних видів імпульсного лазерного опромінення. 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. 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. Теоретичний розрахунок просторового і часового розподілу температур в зоні дії лазерного променя використано для інтерпретації експериментальних результатів.

Ключові слова: сонячні елементи, тонкі плівки, нанокристали, кремній, олово, металом індукована кристалізація.

1. Вступ

Плівковий композит “нанокристали nc-Si в матриці аморфного a-Si” (nc-Si) вважається перспективним матеріалом для наступного покоління сонячних елементів (СЕ) на квантових точках [1]. Це зумовлено тим, що він має ряд фізичних властивостей, актуальних для приладів фотоелектричного перетворення енергії Сонця: квазіпрямозонний механізм поглинання світла, залежність ширини забороненої зони від розміру нанокристалів, стійкість до ефекту Стеблера–Вронського, придатність до формування на гнучких підкладках. Застосування нанокомпозитного кремнію в ролі базового матеріалу дозволяє принципово збільшити ефективність СЕ завдяки створенню поліморфних гетероструктур каскадного типу [2, 3] і зменшувати собівартість виробництва СЕ завдяки перевагам тонкоплівкової і рулонної технологій [4, 5]. Серед голов-

них проблем, що гальмують практичну реалізацію переваг nc-Si є недостатній розвиток технологій управління розміром та концентрацією нанокристалів Si при економічно виправданих швидкостях формування плівки. Тому незважаючи на велику кількість вже існуючих технологій виготовлення nc-Si, багато уваги приділяється їх вдосконаленню та пошуку нових (наприклад, [6–12]).

Одним з перспективних шляхів у цьому напрямку є використання явища метал-індукованої кристалізації (МІК) аморфного кремнію [13–17]. Зокрема, було показано можливість формування в матриці аморфного Si нанокристалів з розмірами 2–7 нм і часткою фазового об'єму до 80% за допомогою низькотемпературної кристалізації аморфного Si, стимульованої оловом [18–20]. Вказані експериментальні результати трактуються за допомогою нового механізму МІК, запропонованого в [20–22], який суттєво відрізняється від відомих для інших металів [13, 15–17]. Відповідно до цього механізму нанокристали кремнію формуються внаслідок циклічного повторення процесів утворення і розпаду пересиченого розчину кремнію в олові у вузько-

© В.Б. НЕЙМАШ, В. МЕЛЬНИК, Л.Л. ФЕДОРЕНКО,
П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ, В.В. СТРІЛЬЧУК,
А.С. НІКОЛЕНКО, М.В. ІСАЄВ,
А.Г. КУЗЬМИЧ, 2017

му шарі евтектики на інтерфейсі a-Si/Sn мікрокраплин олова в об'ємі аморфного Si. В роботі [23] показано, що процес індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію можна стимулювати дією лазерного світла. Це дозволяє вимірювати за допомогою комбінаційного розсіяння світла (КРС) температуру, розмір і займаний нанокристаллами об'єм в процесі їх формування і одночасно керувати процесом кристалізації змінюючи інтенсивність і тривалість дії лазерного випромінювання. Метою даної роботи є визначення температурних та часових параметрів МІК в системі a-Si/Sn, оцінка ролі фотоіонізації в процесах утворення нанокристалів Si, а також перспектив використання імпульсного лазерного випромінювання для регулювання розмірів та концентрації нанокристалів при індукованій оловом кристалізації аморфного кремнію. Для цього ми досліджували вплив інтенсивності I імпульсного випромінювання лазерів у діапазоні $1,4 \cdot 10^4$ – $2,18 \cdot 10^8$ Вт·см⁻², з тривалістю імпульсів $\tau = 10$ нс та $\tau = 150$ мкс (довжина хвилі світла $\lambda = 535$ нм та $\lambda = 1,07$ мкм), на розміри нанокристалів та частку, займаного ними, об'єму плівки композита nc-Si/a-Si.

2. Експеримент

Досліджено 3-шарові плівкові структури, поперечний розріз яких схематично зображено на рис. 1. Вони виготовлені шляхом послідовного осадження кремнію та олова методом термічно випарування у вакуумі на підкладку монокристалічного кремнію c-Si при температурі 150–200 °С. Всі три процеси осадження здійснювалися у одній вакуумній камері без розгерметизації при залишковому тиску 10^{-3} Па з послідовним використанням трьох різних випарувачів. Розпорошувалися Si (99,999%) та Sn (99,92%). Значення товщин шарів $X : Y : Z$ в послідовності від підкладки $d = 1$ мм наведені у таблиці разом із параметрами лазерного опромінення. Зразки розміщалися на прямокутні ділянки розміром $0,5 \times 0,5$ 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 таблиці. В нашому експерименті діаметр світлового пучка становив 70 мкм, а крок сканування – 50 мкм. Тому можна вважати, що вся поверхня кожної ділян-

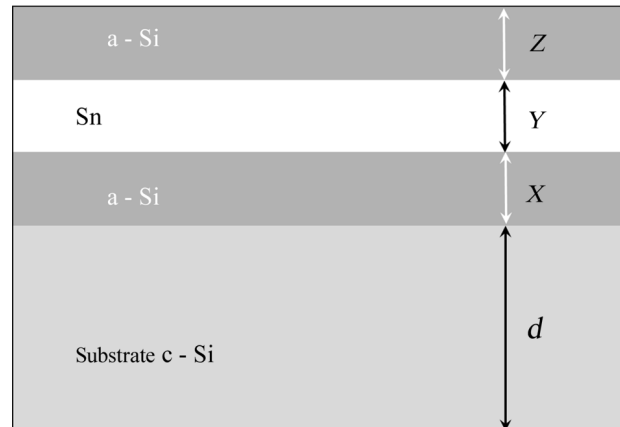


Рис. 1. Схема поперечного розрізу шаруватих структур a-Si/Sn/a-Si/c-Si, що були досліджені у роботі. Товщина підкладки $d = 1$ мм

ки піддавалась однаковому опроміненню. Різні ділянки опромінювалися імпульсами різної потужності. Регулювання потужності лазерного світла здійснювалося за допомогою фокусувальної системи, ослаблення стопою, набраною із скляних пластин та нейтрально-сіримі фільтрами. Таким чином, на кожному зразку було отримано серію ділянок, кожна з яких опромінювалася різною потужністю при однаковій тривалості імпульсу та довжині хвилі світла. Фазовий склад кожної ділянки потім досліджувався шляхом вимірювання і аналізу спектрів КРС. Крім того, фотографувалося зображення поверхні у оптичному мікроскопі в області довкола місця вимірювання спектра КРС.

Зразки та режими їх лазерної обробки

Зразок №	Товщина шарів X:Y:Z, нм	Довжина хвилі лазера, нм	Тривалість імпульсу	Діапазон потужності світла, Вт·см ⁻²
1	50:100:200	1070	150 мкс	$(1,4-2,9) \cdot 10^4$
2	50:100:200	1070	150 мкс	$1,3 \cdot 10^5$
3	50:100:200	1070	10 нс	$(5,3-18,0) \cdot 10^7$
4	50:100:200	1070	150 мкс	$(2,9-7,8) \cdot 10^4$
5	50:100:200	535	10 нс	$(5,5-8,5) \cdot 10^6$
6	50:100:200	535	10 нс	$(8,5-21,8) \cdot 10^6$
6:1	50:100:200	1070	150 мкс	$(2,3-6,9) \cdot 10^4$
6:2	50:100:200	1070	10 нс	$(7,4-15,3) \cdot 10^7$
7	50:100:200	535	10 нс	$(3,5-10,3) \cdot 10^6$
8	0:100:200	1070	10 нс	$(8,4-52,0) \cdot 10^7$
8	0:100:200	1070	10 нс	$(2,0-21,8) \cdot 10^7$

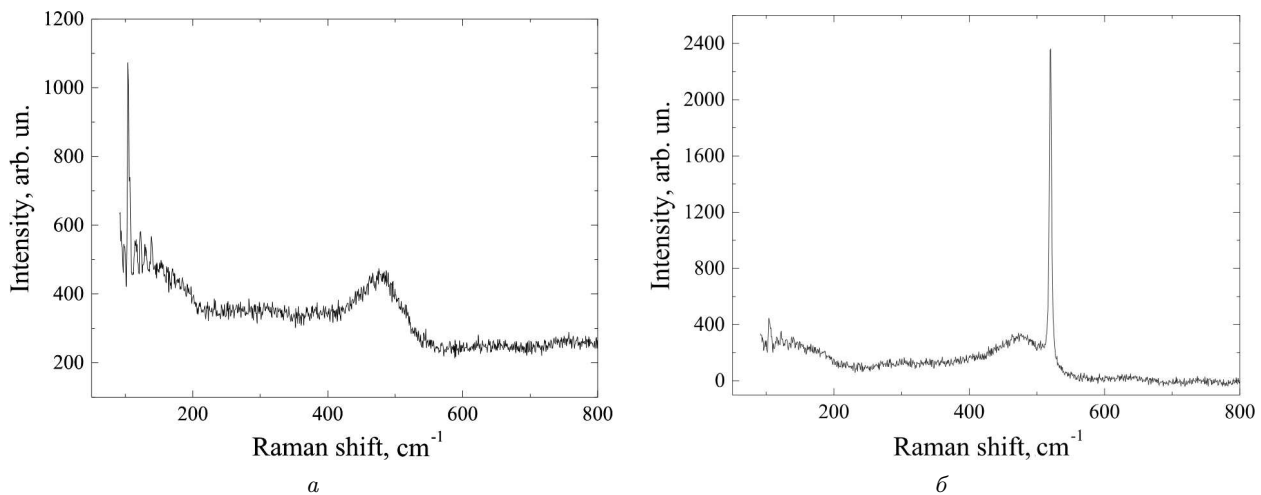


Рис. 2. Характерний вигляд спектрів КРС для аморфного (а) і частково кристалізованого (б) кремнію

Вимірювання спектрів мікро-КРС проводилося при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіяння за допомогою спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus VX41 та термоелектрично-охолоджуваним ПЗЗ детектором. Спектральна роздільна здатність становила $0,15 \text{ cm}^{-1}$. Для збудження спектрів КРС використовувалась лінія $\text{Ar}^+ - \text{Kr}^+$ лазера з довжиною хвилі $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$. Збуджуюче випромінювання за допомогою об'єктива Olympus $10 \times 0,25$ фокусувалось на поверхні досліджуваного зразка в область площею $\sim 5 \text{ mkm}^2$. Вимірювання проводилися при потужності збуджуючого лазерного випромінювання 1 mW , що забезпечувало густину потужності на зразку близько $20 \text{ kWt} \cdot \text{cm}^{-2}$, яка не приводить до суттєвого лазерного розігріву зразків порівняно з їх кімнатною температурою.

3. Результати та їх обговорення

Типові спектри КРС в діапазоні $100 - 850 \text{ cm}^{-1}$ вихідних зразків показано на рис. 2. Спектри зразків № 7, 8 до лазерної обробки містять лише широку смугу (а) з максимумом поблизу 475 cm^{-1} , що характерно для чисто аморфного Si [24]. Після певних режимів лазерних обробок в них додатково з'являється вузька смуга з максимумом в області $500 - 520 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, б), що відповідає нанокристалічній фазі кремнію [24, 25]. Це результат МІК аморфного кремнію під впливом лазерного опромінення [23]. Вихідні спектри тришарових зразків

№ 1 – 6:2 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 нанокристалів 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 [24, 25] зі спрощеннями, описаними в [20]. Зокрема встановлено, що у зразках № 1, 2, 3, 6, 6:1 вихідні параметри кристалічності становлять: $L = 1,5 \text{ nm}$, $X_C = 48\%$. Зміна саме цих параметрів під впливом одиночних лазерних імпульсів різної інтенсивності, тривалості і довжини хвилі розглядається нижче.

Дослідження впливу інтенсивності лазерного опромінення з $\lambda = 1,07 \text{ mkm}$ та $\tau = 150 \text{ mks}$ на шарувату структуру $a\text{-Si}/\text{Sn}/a\text{-Si}$. На рис. 3 показано, як змінюються розміри нанокристалів та частка займаного ними об'єму з ростом інтенсивності лазерного опромінення після сканування одиночними імпульсами для зразків №3 та №6. Видно, що, починаючи приблизно з інтенсивності $5,5 \cdot 10^4 \text{ Wt} \cdot \text{cm}^{-2}$, розміри нанокристалів і частка кристалічної фази збільшуються з ростом потужності лазерного світла. Зокрема збільшення потужності випромінювання з $5,5 \cdot 10^4 \text{ Wt} \cdot \text{cm}^{-2}$ до $7,8 \cdot 10^4 \text{ Wt} \cdot \text{cm}^{-2}$ приводить до збільшення розміру нанокристалів з $1,5 \text{ nm}$ до $5,0 \text{ nm}$. Якісно подібно змінюється і частка об'єму кристалічної

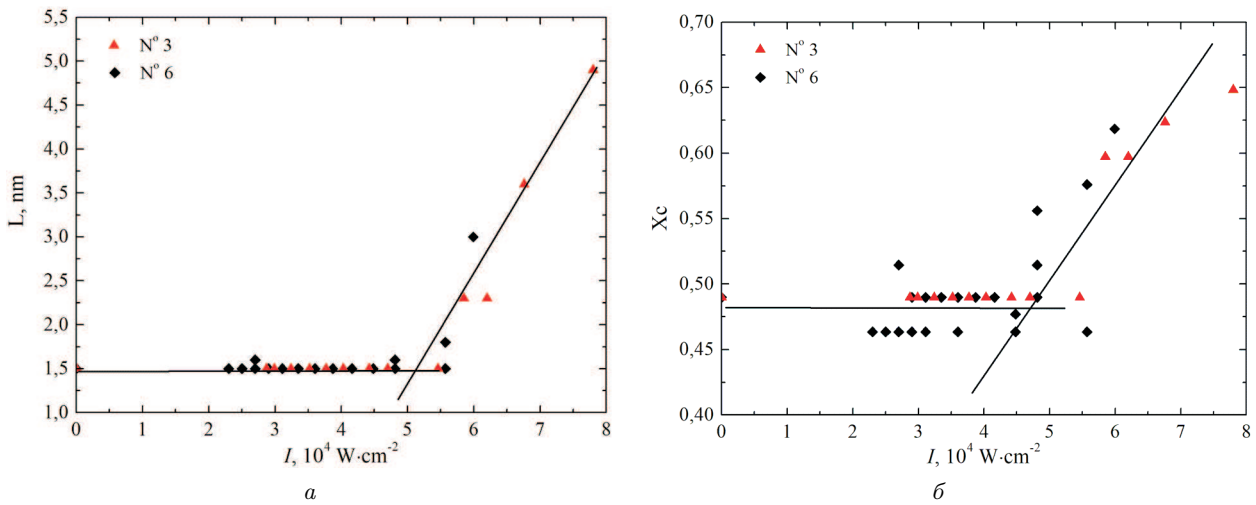


Рис. 3. Залежність розмірів нанокристалів (а) та частки займаного ними об'єму (б) від потужності лазерного опромінення для зразків № 3 та № 6. Точки – експеримент, лінії – лінійна екстраполяція

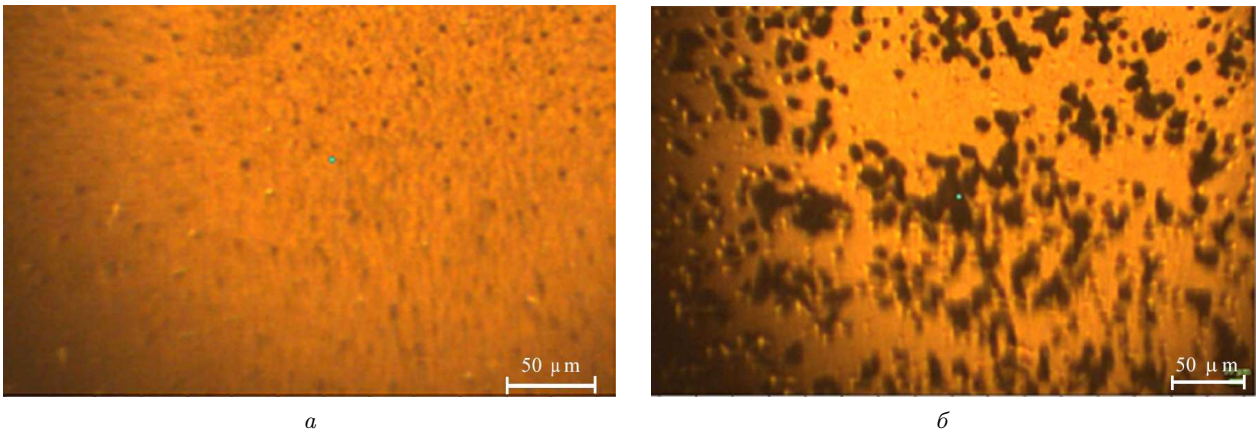


Рис. 4. Зображення у оптичному мікроскопі ділянок поверхні зразків після лазерного опромінення з інтенсивністю: $I \leq 5 \cdot 10^4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (а), $I = 8,2 \cdot 10^4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (б)

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 [23] про вплив інтенсивності опромінення на розмір і концентрацію кристалів при МІК в структурах a-Si/Sn/a-Si під дією безперервного лазера. Як видно з рис. 3, такий вплив має пороговий характер починаючи з потужностей $5 \cdot 10^4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, що може бути пов'язано, зокрема, з досягненням температури плавлення олов'яного шару в досліджуваних структурах. Згідно з [22] перехід олова у рідкий стан є необхідною умовою для МІК аморфного Si.

Характерно, що зі збільшенням I з $5,5 \times 10^4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ до $8 \cdot 10^4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ (і відповідно температури в зоні дії лазерного променя) ріст частки об'єму кристалічної фази відбувається значно повільніше, ніж ріст розміру нанокристалів, хоча об'єм кристала $\sim L^3$. Це означає, що лише незначна частина вихідних нанокристалів служить зародками для преципітації розчину Si у Sn. Основна їх частина не росте, бо мають розмір менше критичного зародка. На рис. 4 наведено типові зображення, отримані за допомогою оптичного мікроскопа, вихідної та опроміненої у допороговому інтервалі потужностей ділянок поверхні зразків (рис. 4, а), а також ділянки, опромінені імпульсами макси-

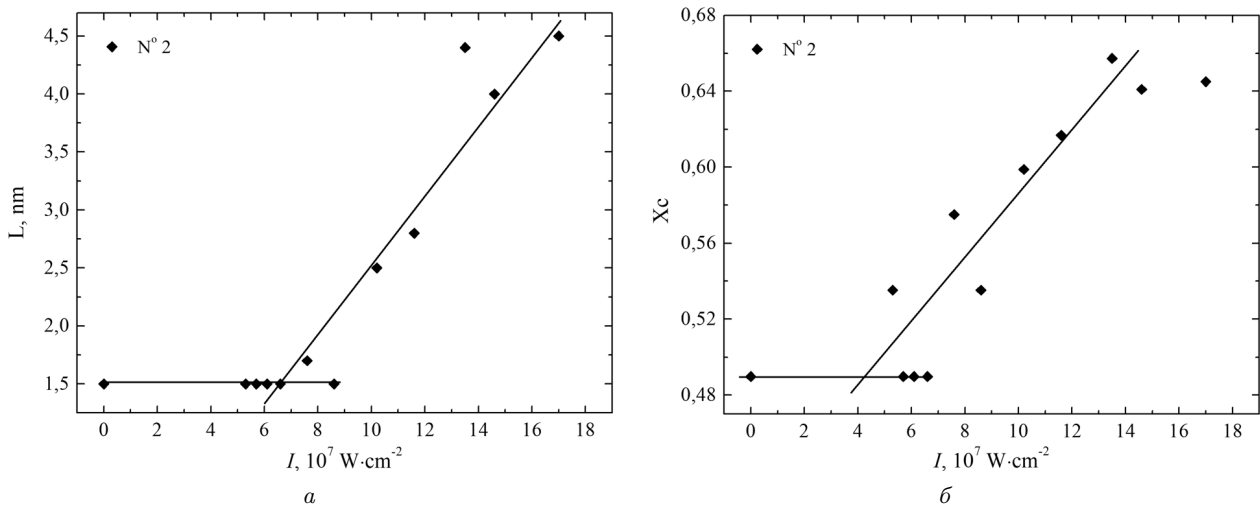


Рис. 5. Залежність розміру кристалів (а) та частки займаного ними об'єму (б) у зовнішньому шарі зразку №2. Точки – експеримент, лінії – лінійна екстраполяція

мальної потужності (рис. 4, б). Завдяки використанню для збудження КРС лазерного променя діаметром близько 2 мкм з аналізу спектрів різних частин зразків встановлено, що темні плями відповідають областям з більш високою концентрацією нанокристалів у аморфній матриці порівняно зі світлим фоном. Видно, що такі області спостерігаються вже у вихідних зразках. Вони залишаються не змінними після лазерного опромінення допороговими інтенсивностями. При надпорогових інтенсивностях відбувається ріст розмірів таких областей. Збільшення сумарної площі темних областей корелює із збільшенням частки об'єму, займаного нанокристалом X_C , яка визначається із спектрів КРС.

Дослідження впливу інтенсивності лазерного опромінення з $\lambda = 1,07$ мкм та $\tau = 10$ нс на шарувату структуру *a-Si/Sn/a-Si*. Аналогічні попереднім зразки №2, №6:1 (тришарова структура *a-Si/Sn/a-Si* 50:100:200 нм), частково кристалізовані ($L = 1,5$ нм, $X_C = 48\%$) опроміювалися світлом тією самою довжиною $\lambda = 1070$ нм, але на чотири порядки коротшими (10 нс) і на три порядки потужнішими ($\sim 10^7$ Вт·см⁻²) імпульсами. Результати впливу такого опромінення на параметри кристалічності кремнію показані на рис. 5. Видно, що як і попередньому випадку спостерігається пороговий характер залежності кристалізації від інтенсивності лазерного опромінення (при значеннях інтенсивності $I = 7,5 \cdot 10^7$ Вт·см⁻²).

Як і у попередньому випадку в мікроскопі спостерігається корельовано з інтенсивністю лазерних імпульсів зростання сумарної площі темних плям областей кристалізації при перевищенні інтенсивності деякого порога. Знаючи інтенсивність і тривалість лазерного імпульсу в обох випадках легко оцінити і порівняти щільності поглинутої енергії порога кристалізації: $E^{tc} = I\tau$. Виявилось, що у першому випадку поглинута енергія на одиницю площі $E_1^{tc} = 8,3$ Дж·см⁻², а у другому – $E_2^{tc} = 0,75$ Дж·см⁻². Тобто, у випадку більш потужного лазерного опромінення для початку МК потрібно на порядок менше енергії. Це можна пояснити принаймні двома шляхами: стимулюючим впливом фотоіонізації [23, 26] або більшим розігрівом наносекундним імпульсом порівняно з мікросекундним внаслідок інерційності тепловідводу [27, 28].

На рис. 6 показано експериментальні 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 $I = 15 \cdot 10^7$ Вт·см⁻² не викликають фазових трансформацій у аморфній плівці. При збільшенні потужності відбувається модифікація плівки, з'являється кристалічна складова. При цьому розмір кристалів відразу перевищує 10 нм. При потужностях $I = 20 \cdot 10^7$ Вт·см⁻² і більше КРС реєструє лише монокристалічний кремній підкладки. Це свідчить про те, що в ін-

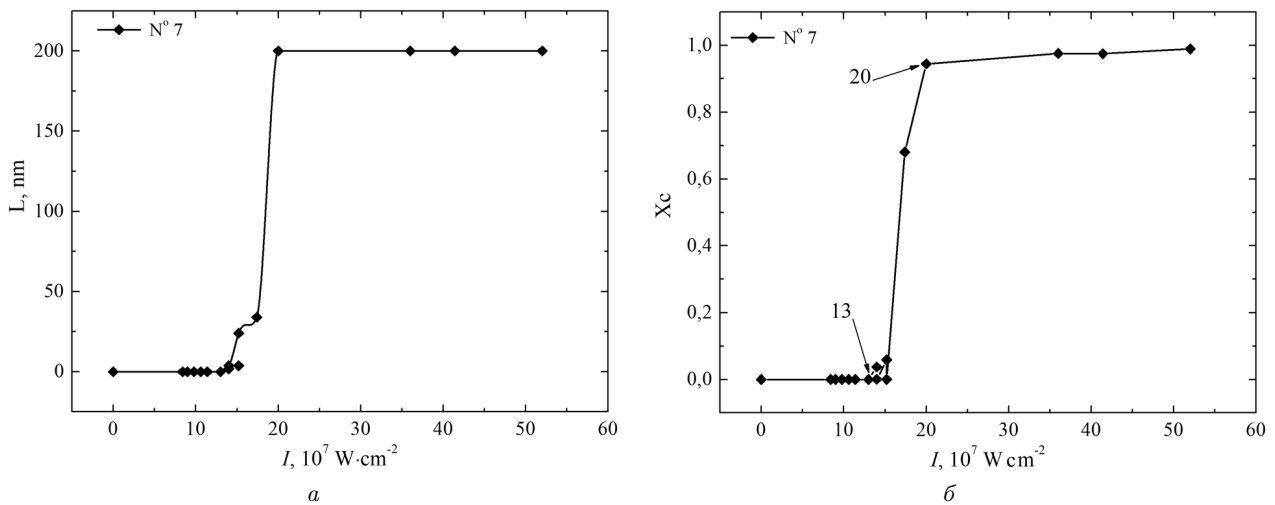


Рис. 6. Залежність розмірів (а) нанокристалів Si та частки займаного ними об'єму (б) від потужності лазерного імпульсу довжиною 10 нс, зразок № 7

тервалі зміни інтенсивності I з $1,5 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ до $2,0 \cdot 10^8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ аморфна плівка руйнується без суттєвої кристалізації. Якісно аналогічно поводить себе і зразок № 8, який теж не містив кристалічних зародків. Таким чином, на відміну від розглянутих вище аморфно-кристалічних зразків № 2 і № 6, в яких чітко спостерігався ріст кристалічної фази з ростом I , в аморфних без кристалічних зародків зразках № 7 і № 8 при аналогічній обробці лазером МПК не відбувається. Тому можна стверджувати, що процес МПК містить етап утворення зародків (інкубаційний період) тривалістю понад 10 нс та етап їх швидкого росту в рази (з 1,5 нм до 4,5 нм) за час ~ 10 нс.

Дослідження впливу інтенсивності лазерного опромінення з $\lambda = 535 \text{ нм}$, $\tau = 10 \text{ нс}$ на шарувату структуру $a\text{-Si}/\text{Sn}/a\text{-Si}$. На відміну від світла з $\lambda = 1,07 \text{ мкм}$, яке слабо поглинається в $a\text{-Si}$ і розігріває головним чином шар олова в досліджуваних структурах, світло з $\lambda = 535 \text{ нм}$ майже повністю поглинається у зовнішньому шарі аморфного кремнію. Зразки № 4, 5, 6: 2 ми опромінили лазерним світлом з довжиною хвилі $\lambda = 535 \text{ нм}$ та тривалістю імпульсу $\tau = 10 \text{ нс}$, як у попередньому випадку з $\lambda = 1,07 \text{ мкм}$, в діапазоні потужностей з $I = 10^6 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ до $I = 10^7 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

Результати вимірювання і аналізу спектрів КРС показані на рис. 7. Видно набагато більший, ніж у попередніх дослідженнях розкид значень параметрів кристалічності. Це може бути наслід-

ком нерівномірної фазової трансформації зовнішньої плівки $a\text{-Si}$. 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 $\approx 2 \text{ мкм}$. Очевидно, у випадку довгохвильового світла ($\lambda = 1,07 \text{ мкм}$), яке поглинається головним чином у теплопровідному металевому шарі досліджуваних структур, можливі неоднорідності розігріву в перерізі лазерної плями встигають вирівнюватись під час лазерного імпульсу на відміну від випадку короткохвильового ($\lambda = 535 \text{ нм}$) світла, яке поглинається в слабо теплопровідному шарі аморфного кремнію. Дійсно, характерний розмір розігріву матеріалу при дії імпульсного джерела можна оцінити із співвідношення [29, 30]: $l_{\text{th}} = [(D_{\text{th}} + D) \tau]^{1/2}$, де D_{th} – температуропровідність, D – коефіцієнт біполярної дифузії нерівноважних носіїв заряду (для напівпровідників), τ – тривалість лазерного імпульсу. Для олова $D_{\text{th}} = 0,37 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [31] за час $\tau = 10 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ характерний розмір прогріву матеріалу становить $l_{\text{th}} = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}$.

У той самий час, коефіцієнт поглинання зеленого світла аморфним кремнієм становить $\alpha = 6 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ [32, 33], характерна глибина поглинання $l_{\alpha} = 1/\alpha = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, а теплова глибина $l_{\text{th}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ [34, 35]. У цьому випадку глибина прогрівання визначається більшою із

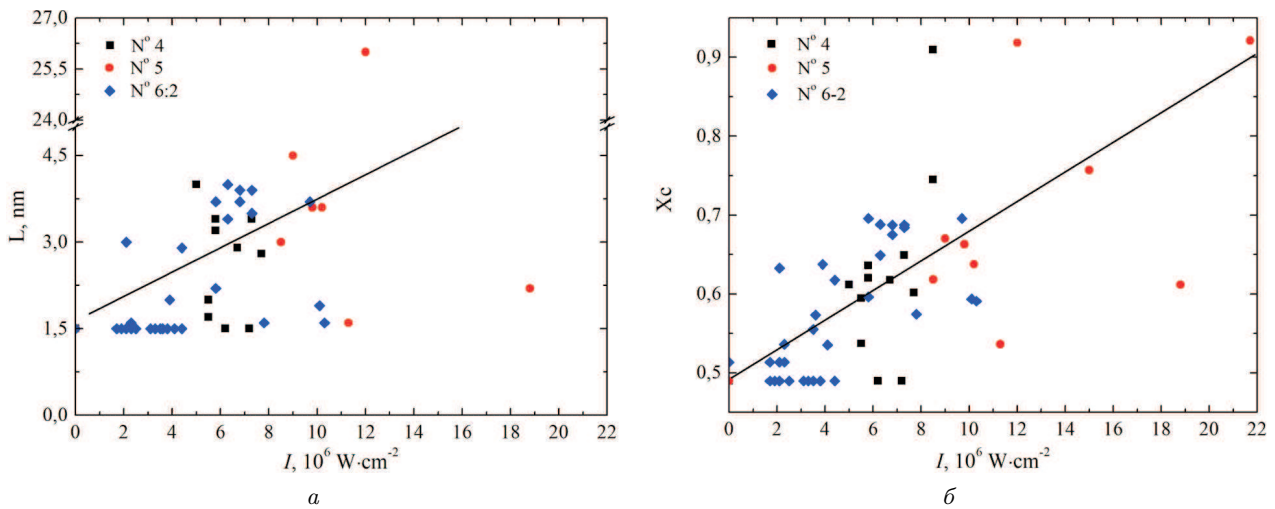


Рис. 7. Залежність розмірів (а) нанокристалів Si та їх частки об'єму від потужності імпульсу лазера для зразків №4, №5, №6:2

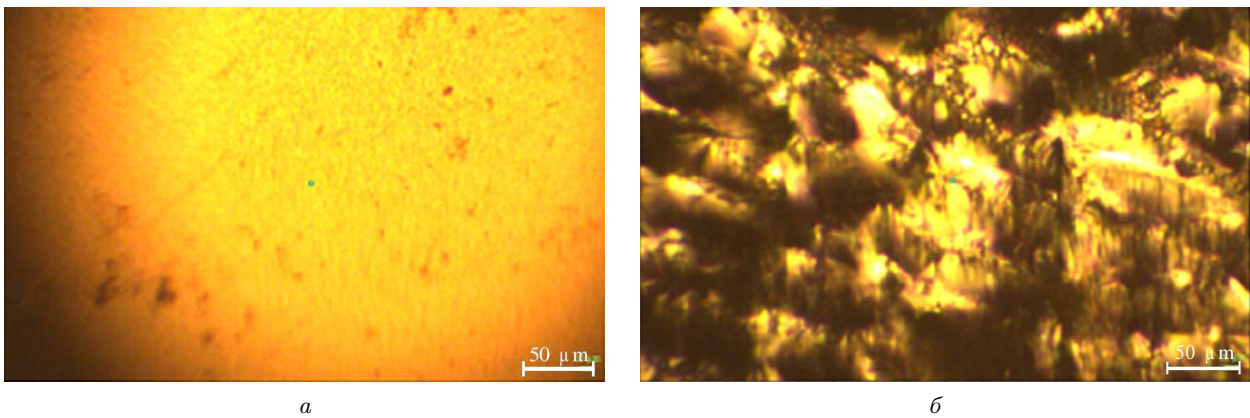


Рис. 8. Вплив інтенсивності лазерного (535 нм, 10 нс) імпульсу на вид поверхні a-Si без зародків у оптичному мікроскопі: $I = 0$ (а), $I = 8,2 \cdot 10^4$ Вт·см⁻² (б)

величин, тобто, глибиною поглинання l_{α} . А от у латеральному вимірі (по площі) працює теплова глибина. Це на порядок менше, ніж товщина зовнішнього шару аморфного кремнію у досліджуваних структурах. Внаслідок гірших умов тепловідводу зростає максимальна температура локального розігріву і відповідно температурний градієнт. Це може спричинити більші локальні деформаційні напруження і відповідно більші пошкодження зовнішнього шару a-Si. Навіть незважаючи, що при короткохвильовому опроміненні потужність 10-наносекундних імпульсів на порядок менша, ніж при довгохвильовому. Дійсно, з рис. 8, де наведено мікрофотографії поверхні досліджу-

ваних зразків до і після лазерного випромінювання, видно, що даний вид лазерного опромінення приводить до кардинальної зміни стану поверхні порівняно з вихідним.

Для чисельного розрахунку температурних умов МІК при імпульсному лазерному опроміненні розглянемо формування нерівноважного температурного розподілу у одновимірному наближенні (по товщині досліджуваних структур). Для цього використаємо одновимірне рівняння теплопровідності, основою якого є закон Фур'є:

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

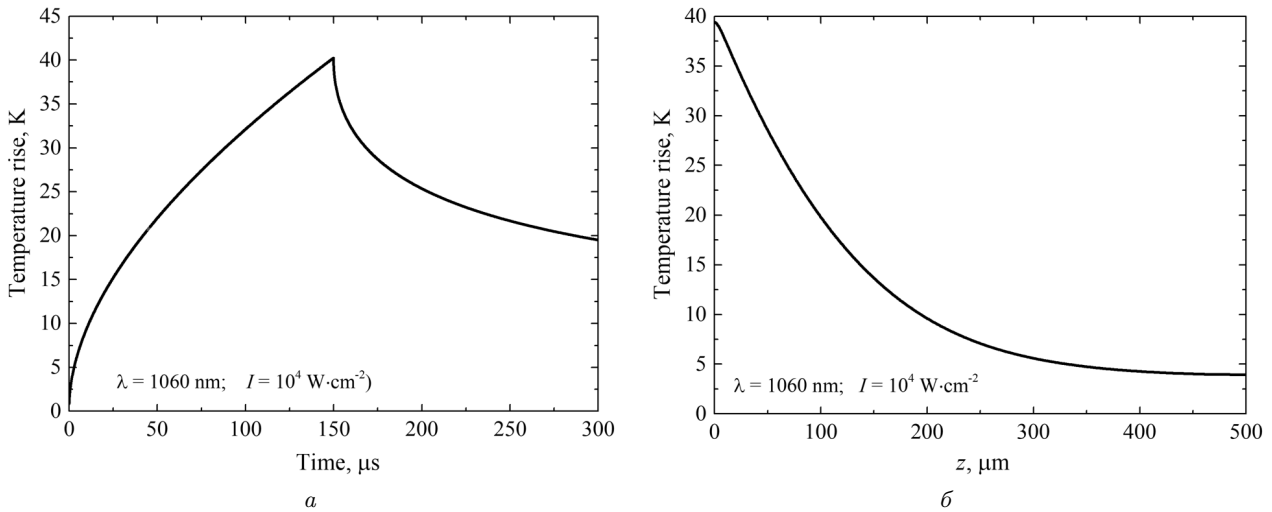


Рис. 9. Розрахунковий приріст температури поверхні опромінюваного зразка під час лазерного імпульсу та відразу після нього (а); розподіл приросту температури по товщині зразка на момент закінчення лазерного імпульсу (б)

де s та ρ – питома теплоємність та густина досліджуваного середовища, κ – коефіцієнт теплопровідності, $P(z, t)$ – функція, яка характеризує просторовий та часовий розподіл об’ємних джерел тепловиділення. Дане наближення дає гарні оцінки температури в області дії лазерного пучка, у випадку, якщо його діаметр значно перевищує довжину теплової дифузії [36, 37].

У лінійному наближенні можна розділити просторову та часову складову розподілу:

$$P(z, t) = f(z)g(t).$$

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

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

де $\alpha(z)$ – це просторовий розподіл коефіцієнта оптичного поглинання. У всіх випадках, як початкову умову було використано умову відсутності приросту температури у досліджуваній структурі ($\theta(z, 0) = 0$).

Проаналізуємо лазерний нагрів, викликаний дією імпульсу тривалістю 150 мкс. У цьому випадку довжина фронтів лазерного імпульсу значно менше його загальної тривалості. Тому форма

імпульсу вважалася прямокутною:

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

де $\tau = 150$ мкс – тривалість імпульсу.

Оскільки тривалість імпульсу набагато більша, ніж характерний час поширення тепла у напиленому шарі, розглядалося наближення поширення тепла у кристалі підкладки. При цьому, об’ємні джерела виділення тепла в модифікованому шарі розглядалися, як поверхневе джерело:

$$\kappa \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=0} = P_s(t), \quad P_s(t) = \int_0^{Z+Y+X} P(z, t) dz.$$

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

$$\kappa \frac{\partial \theta}{\partial z} \Big|_{z=Z+Y+X+d} = 0.$$

Результуюча часова залежність температури на поверхні зразка наведена на рис. 9, а при потужності лазерного випромінювання 10^4 Вт·см⁻². Типова залежність просторового розподілу температури у досліджуваній структурі наведена на рис. 9, б у момент часу $t = \tau$.

Згідно з рис. 5 поріг зміни структурного стану настає в області інтенсивності близько $5 \times$

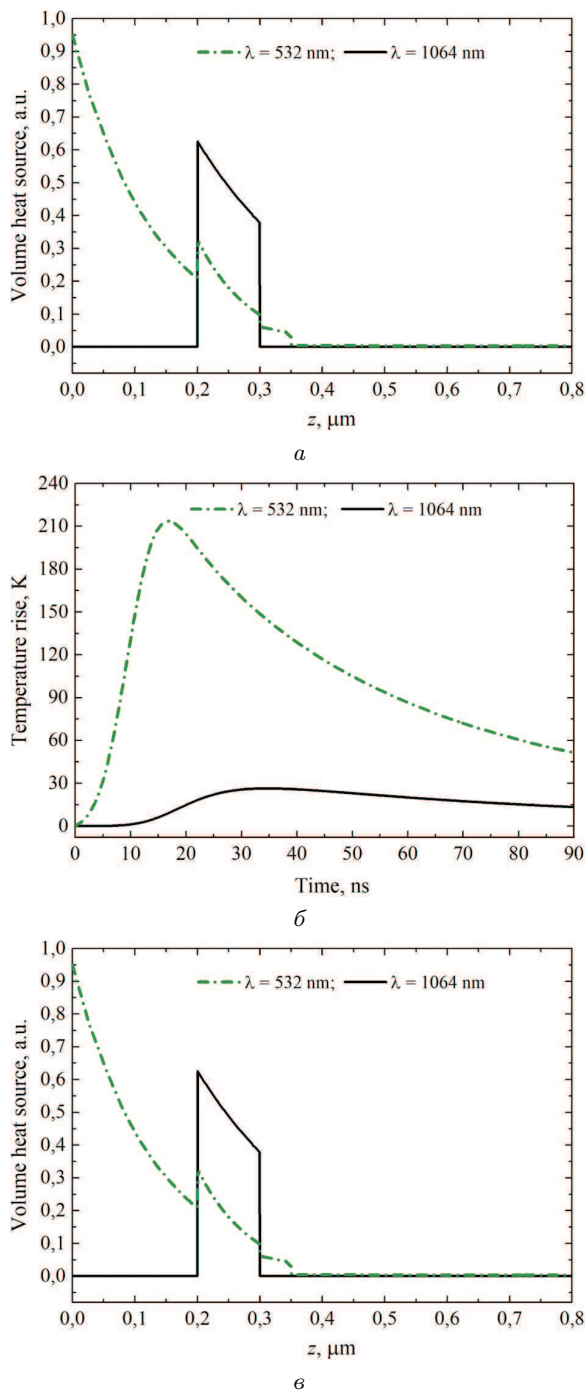


Рис. 10. Розрахункові: розподіл джерел тепловиділення ($f(z)$) по товщі структури Si-Sn-Si (а); розігрів поверхні структури з часом (б); температурні поля в момент часу $t = 2\tau$ (в) при опроміненні 10 нс імпульсами інфрачервоного (лінія неперервна) і зеленого (лінія точка пунктир) лазерів потужністю $1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$

$\times 10^4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$, тобто при інтенсивності в 5 разів більшій, застосованій у розрахунку, результати якого показані на рис. 9, а та рис. 9, б. Тому, щоб оцінити температуру при інтенсивності $5 \cdot 10^4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ в лінійному наближенні ми множимо на 5 температуру, яку отримали при інтенсивності $10^4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ і додаємо кімнатну температуру (300 К). Це відповідає максимальній температурі на поверхні: $300 \text{ К} + 40 \text{ К}/(\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2})5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} = 500 \text{ К}$. Ця температура є близькою до T плавлення олова $230 \text{ }^\circ\text{C} + 273 \text{ К} = 503 \text{ К}$. При максимальній потужності на рис. 4 близько $8 \times 10^4 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ розрахункова температура становитиме $300 \text{ К} + 40 \text{ К}/(\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2})8 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} = 620 \text{ К}$ близько $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$, що узгоджується з даними попередніх робіт про температури оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію [18–21]. 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. 10 наведено 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 $1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$.

Як видно з рис. 10, а, у випадку опромінення інфрачервоним випромінюванням, розігрів середовища пов'язаний здебільшого з поглинанням випромінювання у шарі олова. У даному випадку часовий розподіл інтенсивності в лазерному імпульсу розглядався, як такий, що розподілений за законом Гаусса:

$$g(t) = \exp \left[-4 \ln 2 \frac{(t - \tau)^2}{\tau^2} \right].$$

Як видно з рис. 10, б при такій потужності, температура на поверхні структури близька до температури плавлення олова у випадку опромінення випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 532 \text{ нм}$. Що корелює з даними наведеними на рис. 7 – кристалізація починається вже при мінімальній інтенсивності лазерного імпульсу. Інтенсивності $1 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2}$ недостатньо для початку кристалізації у випадку опромінювання світлом з довжиною хвилі $\lambda = 1070 \text{ нм}$. Однак, при інтенсивності

60 МВт·см⁻², коли спостерігається поріг кристалізації експериментально, відповідно до розрахунків температура у поверхневому шарі має сягати у лінійному наближенні $300 \text{ K} + 30 \text{ K}/(\text{МВт} \cdot \text{см}^{-2}) \times 60 \text{ МВт} \cdot \text{см}^{-2} = 2100 \text{ K}$, що значно перевищує температуру плавлення олова. Таке незбігання експериментальних даних та модельних розрахунків, може бути проявом явищ нелінійної оптики, зокрема, ефекту насичення поглинання [38]. Можна припустити, що густина електронних станів суттєво зменшується в нанофрагментах у порівнянні з об'ємом. Тому оптичне поглинання і відповідний розігрів матимуть суттєво менші значення. Наноструктурування тонких шарів олова в подібних структурах Si/Sn/Si спостерігалось в роботі [20] в умовах виготовлення близьких до застосованих тут.

4. Висновки

Збігання по температурі початку структурно-фазових змін з температурою плавлення олова підтверджує механізм індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію як процес циклічного утворення і розпаду рідкого розчину кремнію в олові, запропонований у роботах [20, 21].

Виявлена тут двостадійність МПК – наявність етапу тривалого інкубаційного періоду формування зародків і швидкого етапу їх зростання, характерна для процесів розпаду розчинів, що також може бути аргументом на користь зазначеного механізму.

Отримані результати свідчать про можливий вплив фотоіонізації на МПК аморфного кремнію.

Зважаючи на велику швидкість процесів індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію (10^{-8} – 10^{-4} с), її стимуляція імпульсним світловим опроміненням може бути основою для нових технологій управління розмірами нанокристалів при виготовленні плівкового nc-Si. Крім вже згадуваної задачі побудови кремнієвих фотоелектричних перетворювачів каскадного типу це стосується і створення сонячних елементів за так званою концепцією “all-Si”, коли кремнієві нанокластери формуються між шарами діелектриків таких, як SiO₂, Si₃N₄, та SiC [39, 40]; формування ефективних кремнієвих газових сенсорів з використанням нанокластерних каталізаторів перехідних металів [41, 42]; виготовлення ефе-

ктивних систем твердотілого накопичення водню на основі нанокompatитних кремнієвих структур [43, 44] та ін.

1. M.C. Beard, J.M. Luther, A.J. Nozik. The promise and challenge of nanostructured solar cells. *Nature Nanotechn.* **9**, 951 (2014).
2. Z.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rumyantsev. Solar photovoltaics: Trends and prospects. *Semiconductors* **38**, 899 (2004).
3. B. Yan, G. Yue, X. Xu, J. Yang, S. Guha. High efficiency amorphous and nanocrystalline silicon solar cells. *Phys. Status Solidi B* **207**, 671 (2010).
4. N.S. Lewis. Toward cost-effective solar energy use. *Science* **315**, 798 (2007).
5. R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T.T. Larsen-Olsen, F.C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater. Today* **15**, 36 (2012).
6. M. Birkholz, B. Selle, E. Conrad, K. Lips, W. Fuhs. Evolution of structure in thin microcrystalline silicon films grown by electron-cyclotron resonance chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **88**, 4376 (2000).
7. B. Rech, T. Roschek, J. Müller, S. Wieder, H. Wagner. Amorphous and microcrystalline silicon solar cells prepared at high deposition rates using RF (13.56 MHz) plasma excitation frequencies. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **66**, 267 (2001).
8. M.K. van Veen, C.H.M. van der Werf, R.E.I. Schropp. Tandem solar cells deposited using hot-wire chemical vapor deposition. *J. Non. Cryst. Solids* **338–340**, 655 (2004).
9. Y. Mai, S. Klein, R. Carius, H. Stiebig, L. Houben, X. Geng, F. Finger. Improvement of open circuit voltage in micro-crystalline silicon solar cells using hot wire buffer layers. *J. Non. Cryst. Solids* **352**, 1859 (2006).
10. H. Li, R.H. Franken, R.L. Stolk, C.H.M. van der Werf, J.K. Rath, R.E.I. Schropp. Controlling the quality of nanocrystalline silicon made by hot-wire chemical vapor deposition by using a reverse H₂ profiling technique. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 2087 (2008).
11. R. Amrani, F. Pichot, L. Chahed, Y. Cuminal. Amorphous-nanocrystalline transition in silicon thin films obtained by argon diluted silane PECVD. *Cryst. Struct. Theory Appl.* **1**, 57 (2012).
12. G. Fugallo, A. Mattoni. Thermally induced recrystallization of textured hydrogenated nanocrystalline silicon. *Phys. Rev. B* **89**, 045301 (2014).
13. O. Nast, A.J. Hartmann. Influence of interface and Al structure on layer exchange during aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* **88**, 716 (2000).
14. M. Jeon, C. Jeong, K. Kamisako. Tin induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon thin films. *Mater. Sci. Technol.* **26**, 875 (2010).

15. M.A. Mohiddon, M.G. Krishna. Growth and optical properties of Sn–Si nanocomposite thin films. *J. Mater. Sci.* **47**, 6972 (2012).
16. 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* **119**, 261 (2013).
17. A. Mohiddon, G. Krishna. Metal induced crystallization. in *Crystallization – Science and Technology*, edited by A. Marcello (InTech, 2012), p. 461 [ISBN: 978-953-51-0757-6].
18. V.V. Voitovych, V.B. Neimash, N.N. Krasko, A.G. Koliushuk, V.Y. Povarchuk, R.M. Rudenko, V.A. Makara, R.V. Petrunya, V.O. Juhimchuk, V.V. Strelchuk. The effect of Sn impurity on the optical and structural properties of thin silicon films. *Semiconductors* **45**, 1281 (2011).
19. V.B. Neimash, V.M. Poroshin, A.M. Kabaldin, V.O. Yukhymchuk, P.E. Shepelyavyi, V.A. Makara, S.Y. Larkin. Paper abstract microstructure of thin Si–Sn composite films. *Ukr. J. Phys.* **58**, 865 (2013).
20. V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavyi, V. Yukhymchuk, V. Melnyk, A. Kuzmich, V. Makara, A.O. Goushcha. Tin induced a-Si crystallization in thin films of Si–Sn alloys. *J. Appl. Phys.* **114**, 213104 (2013).
21. 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.* **59**, 1168 (2014).
22. V.B. Neimash, A.O. Goushcha, P.Y. Shepeliavyi, V.O. Yukhymchuk, V.A. Danko, V.V. Melnyk, A.G. Kuzmich. Self-sustained cyclic tin induced crystallization of amorphous silicon. *J. Mat. Res.* **30**, 3116 (2015).
23. 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:(α -Si) composites. *J. Nanomater.* **2016**, 1 (2016).
24. H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
25. I.H. Campbell, P.M. Fauchet. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
26. A. Hiraki. Low temperature reactions at Si/metal interfaces: What is going on at the interfaces? *Surf. Sci. Reports* **3** (7), 357 (1983).
27. S.A. Akhmanov, V.I. Emel'yanov, N.I. Koroteev, V.N. Seminogov. Interaction of powerful laser radiation with the surfaces of semiconductors and metals: Nonlinear optical effects and nonlinear optical diagnostics. *Usp. Fiz. Nauk* **147**, 675 (1985) (in Russian).
28. R. Burbelo, D. Andrusenko, M. Isaiev, A. Kuzmich. Laser photoacoustic diagnostics of advanced materials with different structure and dimensions. *Arch. Metall. Mater.* **56**, 1157 (2011).
29. R. Burbelo, M. Isaiev, A. Kuzmich. Evolution of temperature distribution in implanted Si-based structures: Pulse mode of laser irradiation. *Ukr. J. Phys.* **55**, 317 (2010).
30. M. Isaiev, V. Kuryliuk, A. Kuzmich, R. Burbelo. Photo-thermal transformation in heterogeneous semiconductors structures under its pulse laser irradiation: Role of electron-hole diffusion. *Arch. Metall. Mater.* **58**, 15 (2013).
31. G. Grimvall. *Thermophysical Properties of Materials* (The Royal Institute of Technology, 1999) [ISBN: 9780080542867].
32. G.K.M. Thutupalli, S.G. Tomlin. The optical properties of amorphous and crystalline silicon. *J. Phys. C* **10**, 467 (1977).
33. S. Adachi, H. Mori. Optical properties of fully amorphous silicon. *Phys. Rev. B* **62**, 10158 (2000).
34. D.R. Queen. *The Specific Heat of Pure and Hydrogenated Amorphous Silicon* (Univ. of California, 2011).
35. B.L. Zink, R. Pietri, F. Hellman. Thermal conductivity and specific heat of thin-film amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 55902 (2006).
36. S.P. Rodichkina, L.A. Osminkina, M. Isaiev, A.V. Pavlikov, A.V. Zoteev, V.A. Georgobiani, K.A. Gonchar, A.N. Vasiliev, V.Y. Timoshenko. Raman diagnostics of photoinduced heating of silicon nanowires prepared by metal-assisted chemical etching. *Appl. Phys. B* **121**, 337 (2015).
37. M. Isaiev, O. Didukh, T. Nychporuk, V. Timoshenko, V. Lysenko. Anisotropic heat conduction in silicon nanowire network revealed by Raman scattering. *Appl. Phys. Lett.* **110**, 011908 (2017).
38. O. Plaksin, Y. Takeda, H. Amekura, N. Kishimoto, S. Plaksin. Saturation of nonlinear optical absorption of metal-nanoparticle composites. *J. Appl. Phys.* **103**, 114302 (2008).
39. G. Conibeer. Third-generation photovoltaics. *Mater. Today* **10**, 42 (2007).
40. G. Conibeer, I. Perez-Wurfl, X. Hao, D. Di, D. Lin. Si solid-state quantum dot-based materials for tandem solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 193 (2012).
41. V.G. Litovchenko. On some important results in semiconductor surface science obtained in Ukraine during the independence years (1991–2016). *Ukr. J. Phys.* **62**, 80 (2017).
42. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev, A.A. Evtukh. Mechanism of hydrogen, oxygen and humidity sensing by Cu/Pd-porous silicon-silicon structures. *Appl. Surf. Sci.* **234**, 262 (2004).
43. V.G. Litovchenko, T.I. Gorbanyuk, V.S. Solntsev, A.A. Evtukh. Mechanism of hydrogen-containing and oxygen molecules sensing by Pd- and Cu/Pd-porous Si-Si structures. *Appl. Surf. Sci.* **234**, 262 (2004).
44. V. Lysenko, J. Vitiello, B. Remaki, D. Barbier, V. Skryshevsky. Nanoscale morphology dependent hydrogen coverage of meso-porous silicon. *Appl. Surf. Sci.* **230**, 425 (2004).

Одержано 19.07.17

*V. Neimash, V. Melnyk,
L. Fedorenko, P. Shepelyavyi, V. Strilchuk,
A. Nikolenko, M. Isaiev, A. Kuzmich*

TIN-INDUCED CRYSTALLIZATION
OF AMORPHOUS SILICON UNDER PULSED
LASER IRRADIATION

S u m m a r y

Tin-induced crystallization of amorphous silicon in thin-film Si–Sn–Si structures under the influence of laser irradiation

of various types has been studied, by using Raman scattering. The size and concentration dependences of Si nanocrystals on the power of 10-ns and 150- μ s laser pulses with a wavelength of 535 or 1070 nm are experimentally measured and analyzed. A possibility of effective tin-induced transformation of silicon in a-Si layers 200 nm in thickness from the amorphous to crystalline phase within 10 ns time interval under the action of laser light pulses is demonstrated. The theoretical calculation of the spatial temperature distribution and its time evolution in the area of the laser beam action is used to interpret the experimental results.