

В.В. ВОЙТОВИЧ,<sup>1</sup> Р.М. РУДЕНКО,<sup>1</sup> В.О. ЮХИМЧУК,<sup>2</sup> М.В. ВОЙТОВИЧ,<sup>2</sup>  
М.М. КРАСЬКО,<sup>1</sup> А.Г. КОЛОСЮК,<sup>1</sup> В.Ю. ПОВАРЧУК,<sup>1</sup> І.М. ХАЦЕВИЧ,<sup>2</sup>  
М.П. РУДЕНКО<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики НАН України

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

<sup>2</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

(Просп. Науки, 45, Київ 03650)

<sup>3</sup> Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

(Вул. Крапив'янського, 2, Ніжин 16600)

## ВПЛИВ ОЛОВА НА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТОНКОПЛІВКОВОЇ СУБОКСИДНОЇ МАТРИЦІ КРЕМНІЮ

УДК 538.975

Досліджено процеси кристалізації аморфного кремнію (*a*-Si) в субоксидній матриці *a*-SiO<sub>x</sub>Sn. Показано, що температура, при якій починається процес кристалізації, тим нижча, чим більше олова міститься в *a*-SiO<sub>x</sub>Sn плівках. Для зразків з максимум олова (2% до об'єму SiO<sub>x</sub>) кристалізація починається при температурі 500 °С, для зразків з середнім значенням олова (1%) температура кристалізації становить 800 °С і для зразків з мінімум олова (0,5%), процес кристалізації *a*-Si починається при 1000 °С. З іншого боку, показано, що олово не впливає на процеси розділення фаз *a*-Si та SiO<sub>2</sub> у досліджуваних зразках в процесі відпалів. З розрахунків встановлено, що у *a*-SiO<sub>x</sub>Sn плівках з високим вмістом олова (1 та 2%) в процесі кристалізації *a*-Si формуються кристаліти кремнію значно менших розмірів ( $d \approx 5-7$  нм) порівняно із нелегованими оловом зразками ( $d \geq 10$  нм). Запропоновано метало-індукований механізм кристалізації *a*-Si, який передбачає наявність металічних кластерів олова в SiO<sub>x</sub>, які створюють умови для більш раннього переходу аморфної фази кремнію в кристалічну. Враховуючи експериментальні дані, ми припускаємо, що у нашому випадку необхідною умовою для початку кристалізації *a*-Si є наявність металічних скупчень олова в SiO<sub>x</sub>, і має місце метало-індукований механізм кристалізації.

**Ключові слова:** кристалізація, аморфний кремній, олово, кристаліти кремнію нанорозмірів.

### 1. Вступ

Здатність нанокристалічного кремнію (nc-Si) в аморфній матриці (SiO<sub>2</sub>) випромінювати видиме світло відкриває перспективу створення світлови-

промінювальних елементів, сумісних з кремнієвою технологією [1]. На сьогодні максимальна квантова ефективність світлодіодів на основі оксиду кремнію становить  $\sim 0,1$  % [2], а комерційно прийнятний для неї рівень становить  $\sim 10$  % [3]. Відомо, що квантова ефективність світлоелементів на основі нанокompatитного матеріалу (nc-Si/SiO<sub>2</sub>) визначається їх випромінювальною здатністю, яка в значній мірі залежить від розмірів та концентрації nc-Si в SiO<sub>2</sub>.

© В.В. ВОЙТОВИЧ, Р.М. РУДЕНКО,  
В.О. ЮХИМЧУК, М.В. ВОЙТОВИЧ,  
М.М. КРАСЬКО, А.Г. КОЛОСЮК,  
В.Ю. ПОВАРЧУК, І.М. ХАЦЕВИЧ,  
М.П. РУДЕНКО, 2016

Добре відомо, що  $\text{nc-Si/SiO}_2$  композит утворюється в результаті розпаду при підвищених температурах нестехіометричної фази оксиду кремнію ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ ), що схематично можна описати реакцією:  $y\text{SiO}_x \rightarrow (y-x)\text{Si} + x\text{SiO}_y$  ( $0 < x < y \leq 2$ ), де  $x$  – початковий індекс стехіометрії півки,  $y$  – кінцеве значення індекса стехіометрії, яке залежить від температури відпаду [4–7]. Зазвичай, кремній, який утворився внаслідок трансформації  $\text{SiO}_x$  в  $\text{SiO}_2$  є аморфним (a-Si) і починає кристалізуватися лише при температурах, вищих за  $1000^\circ\text{C}$ . В попередніх наших роботах [8–11] було показано, що металічна домішка олова (Sn) може суттєво впливати на процеси кристалізації a-Si та концентрацію і розміри nc-Si в аморфній  $\text{SiO}_2$  матриці. В даній роботі досліджено структурні перетворення та процеси формування nc-Si в тонких півках субоксиду кремнію з різним вмістом олова.

## 2. Експеримент

Дослідження проводилося на чотирьох серіях зразків тогкоплівкового нестехіометричного оксиду кремнію (a- $\text{SiO}_x\text{Sn}$ , де  $x \approx 1,2$ ) з різним вмістом олова (див. таблицю). Зразки були отримані в результаті термічного випаровування у вакуумі ( $\sim 10^{-3}$  Па) з танталової ринвочки розплаву суміші порошків SiO фірми Cerac Inc. (чистота 99,9 %, розмір зерна 40–45 мкм) та Sn марки ПО-1 (чистота 99,1 %, розмір зерна 40–45 мкм) у різних співвідношеннях по об'єму (див. таблицю). Розігрів танталової ринвочки здійснювався резистивним методом. Осадження півки відбувалося на кремнієві, кварцові та сапфірові підкладки. Температура підкладок при осадженні становила  $300^\circ\text{C}$ , а швидкість осадження півки  $\sim 50 \text{ \AA}/\text{с}$ . З метою трансформації аморфної кремній-оксидної півки в аморфно-кристалічну, зразки піддавались ізохронній термообробці в діапазоні температур  $300$ – $1000^\circ\text{C}$  з кроком відпаду  $100^\circ\text{C}$  в атмосфері аргону. Час відпаду при кожній температурі становив 20 хв. Товщини півки знаходяться в межах від 600 до 800 нм.

Для структурних досліджень використовувалася спектроскопія комбінаційного розсіювання світла (КРС) та інфрачервона спектроскопія (ІЧ). Спектри КРС, реєструвалися при кімнатній температурі на спектрометрі T-64000 фірми Jobin Yvon. Для збудження спектрів використовувалося

випроміювання  $\text{Ar}^+$ -лазера з довжиною хвилі 514,5 нм. ІЧ – спектри пропускання півки a- $\text{SiO}_x$  і a- $\text{SiO}_x\text{Sn}$  реєструвалися за допомогою Фур'є спектрометра Spectrum BXII Perkin Elmer в області антисиметричних валентних коливань Si–O–Si. Вимірювання проводилися при кімнатній температурі з роздільною здатністю  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 показано спектри КРС тонких півки (I–IV серій, таблиця), сформовані на сапфірових підкладах з наступним ізохронним відпадом в атмосфері аргону. Видно, що для всіх чотирьох серій зразків безпосередньо після напилення характерна аморфна фаза, про що свідчить наявність широкої смуги з максимумом  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$  [12]. Після термообробки зразків I та II групи в діапазоні температур від  $300$  до  $900^\circ\text{C}$  їх структура залишається аморфною аж до температури  $900^\circ\text{C}$  включно. Після відпалів при  $1000^\circ\text{C}$  в півках з'являється кристалічна фаза нанорозмірного кремнію, про що свідчить поява в спектрах КРС вузької смуги з максимумом  $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$  [13–15]. Водночас, у зразків III серії кристалічна фаза nc-Si формується вже при температурі  $800^\circ\text{C}$ , а для зразків IV серії при набагато нижчій температурі –  $500^\circ\text{C}$  (смуги в спектрах КРС з частотами  $\sim 516 \text{ cm}^{-1}$  та  $\sim 517 \text{ cm}^{-1}$ , відповідно).

Спектри КРС досліджуваних зразків були проаналізовані з використанням відомої моделі “просторової кореляції фононів” [13]. Були проведені розрахунки об'ємної частки кристалічної фази кремнію ( $f_{nc}$ ) по відношенню до a-Si (рис. 2) та середні розміри кристалітів ( $d$ ) (рис. 3). Методика визначення співвідношення аморфної і кристалічної фаз кремнію, розмірів і концентрації нанокристалічного кремнію в залежності від температури відпаду, детально описані в попередніх наших роботах [8, 11].

### Параметри суміші для напилення півки

Серії зразків	Співвідношення порошків $\text{SiO}_x$ та Sn в об'ємних %
I: a- $\text{SiO}_x$	100 : 0
II: a- $\text{SiO}_x\text{Sn}1$	100 : 0,5
III: a- $\text{SiO}_x\text{Sn}2$	100 : 1
IV: a- $\text{SiO}_x\text{Sn}3$	100 : 2

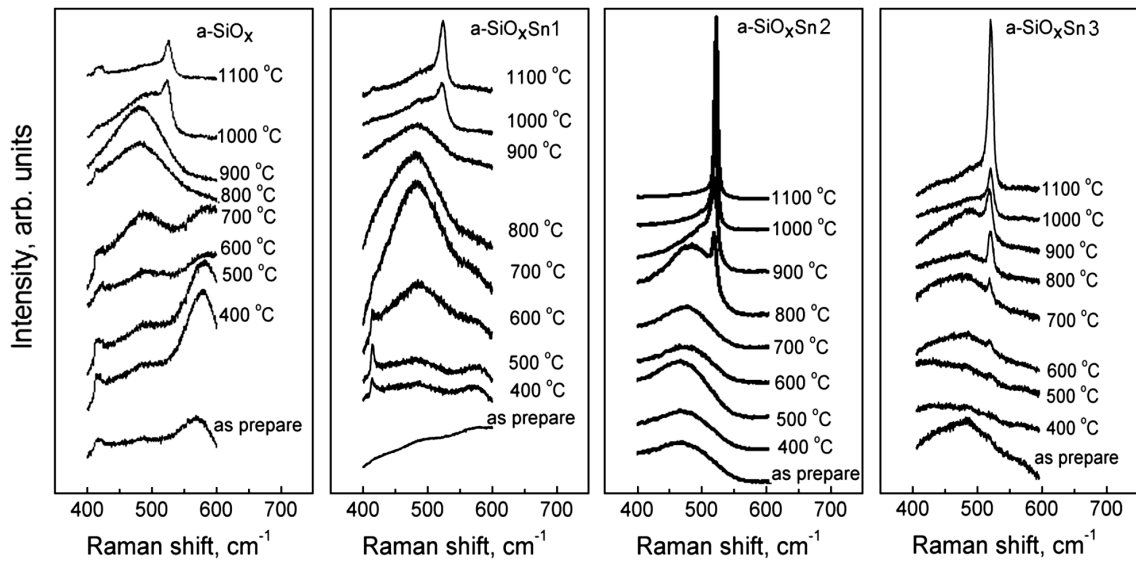


Рис. 1. Спектри КРС зразків I-IV серій безпосередньо після осадження на сапфірові підкладки та наступних ізохронних відпалів

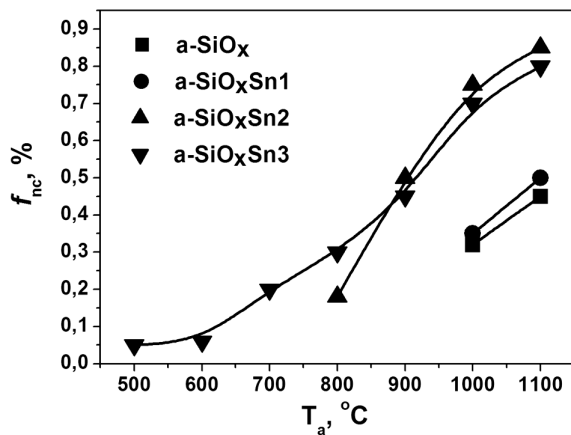


Рис. 2. Залежності об'ємної частки кристалічної фази  $f_{nc}$  від температури відпалу для зразків I-IV серій

Відомо, що використання ІЧ-спектроскопії в області валентних коливань Si-O-Si ( $600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ ) дозволяє охарактеризувати структурний стан матриці  $\text{SiO}_y$  та його трансформацію в процесі термічних відпалів [16]. У роботах [17, 18] експериментально встановлено зв'язок між нестехіометричним значенням  $y$  в  $\text{SiO}_y$  і положенням максимуму ( $\nu_{\max}$ ) смуги ІЧ-поглинання на Si-O-Si зв'язках, що добре описується формулою:

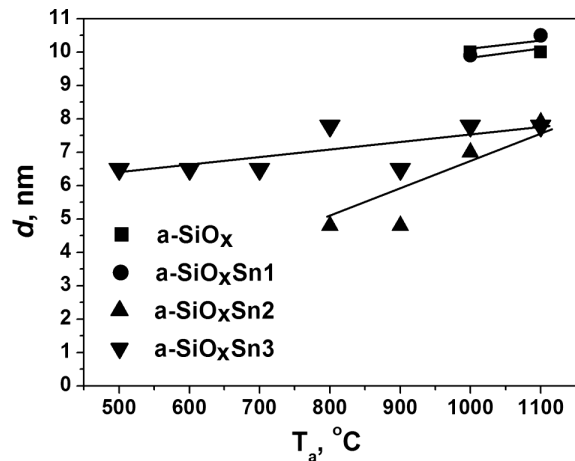
$$y = 1 + a(\nu_{\max} - 980) + b(\nu_{\max} - 980)^2 - c(\nu_{\max} - 980)^3, \quad (1)$$


Рис. 3. Залежності середніх розмірів кристалітів ( $d$ ) від температури відпалу для зразків I-IV серій

де  $a = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 1,05 \cdot 10^{-4}$ ,  $c = 2,85 \times 10^{-7}$ ,  $\nu_{\max}$  в  $\text{cm}^{-1}$ .

На досліджуваних нами зразках реєструвалися спектри ІЧ-поглинання в області  $700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  після кожного кроку ізохронної термообробки в широкому діапазоні температур ( $300\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Після кожного наступного кроку термообробки спостерігався високочастотний зсув згаданої вище ІЧ смуги з  $1015\text{ cm}^{-1}$  до  $1107\text{ cm}^{-1}$ , що свідчить про процеси розділення фаз на стехіометричний оксид кремнію та нанорозмірний кремній [19-23]. Для прикладу, на рис. 4 наведені спектри ІЧ-погли-

нання, що були зареєстровані на зразках після осадження (300 °C) та після останнього кроку термообробки (1100 °C).

Візуальний аналіз форми спектрів ІЧ-поглинання зразків I–IV серій вказує на те, що наявність домішки олова в плівках оксиду кремнію не змінює форми спектрів ІЧ-поглинання, а значить не впливає на процеси термостимульованого розділення фаз. Використовуючи формулу (1) та експериментально отримані положення максимуму смуги ІЧ поглинання ( $\nu_{\max}$ ) досліджуваних зразків (I–IV серій) нами було встановлено залежність значення  $y$  в матриці  $\text{SiO}_y$  досліджуваних зразків від температури відпалу (рис. 5).

Об'ємну долю суми аморфного та нанокристалічного кремнію ( $V_{\text{Si}}$ ), по відношенню до оксиду кремнію, що утворився внаслідок термостимульованого розділення фаз, можна розрахувати за такими формулами [19]:

$$V_{\text{Si}} = 1 - V_{\text{SiO}_y} = \frac{(y-1)M_{\text{Si}}\rho_{\text{SiO}_y}}{(y-1)M_{\text{Si}}\rho_{\text{SiO}_y} + M_{\text{Si}}\rho_{\text{SiO}_y}},$$

$$\rho_{\text{SiO}_y} = \frac{M_{\text{SiO}_y}\rho_{\text{Si}}\rho_{\text{SiO}}}{yM_{\text{SiO}}\rho_{\text{Si}} - (y-1)M_{\text{Si}}\rho_{\text{SiO}}}, \quad (2)$$

$$\rho_{\text{SiO}} = \frac{2M_{\text{SiO}}\rho_{\text{Si}}\rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}\rho_{\text{Si}} + M_{\text{Si}}\rho_{\text{SiO}_2}},$$

де  $\rho_{\text{Si}}$ ,  $\rho_{\text{SiO}_y}$ ,  $\rho_{\text{SiO}}$ ,  $\rho_{\text{SiO}_2}$  – питомі ваги виражені в  $\text{г/см}^3$ ;  $M_{\text{Si}} = 28,09$  г,  $M_{\text{SiO}_y} = 28,09 + 16x$  (г) – ваги грам-молей Si і  $\text{SiO}_y$ ;  $V_{\text{SiO}_y}$  – об'ємна доля матриці  $\text{SiO}_y$ .

На рис. 6 показана залежність  $V_{\text{Si}}$  від  $T_{\text{відп}}$ , згідно з формулою (2) при  $\rho_{\text{Si}} = 2,33$   $\text{г/см}^3$  і  $\rho_{\text{SiO}} = 2,18$   $\text{г/см}^3$  з врахуванням експериментальних даних рис. 5. З рис. 6 випливає, що для всіх досліджуваних серій зразків максимальне значення  $V_{\text{Si}}$  досягає  $\approx 0,36$  (36% від  $\text{SiO}_2$ ) при  $T_{\text{відп}} > 900$  °C.

З рис. 6 видно, що у всіх серіях досліджуваних зразків при температурі відпалу  $T_{\text{відп}} \approx 500$  °C об'ємна доля кремнію досягає  $V_{\text{Si}} \approx 0,16$ . За даними робіт [24, 25] значення  $V_{\text{Si}} \approx 0,16$  є пороговим значенням для ефекту перколяції. Коли об'ємна доля кремнію, що міститься в нанокластерах, перевищує граничне значення, відбувається процес коалесценції, а саме, частина ізольованих нанокластерів Si з імовірністю близької до одиниці “злипається” в нанонитки Si, що пронизують усю товщину діелектричної матриці  $\text{SiO}_y$ .

Враховуючи отримані нами результати, можна припустити, що механізм впливу олова на кри-

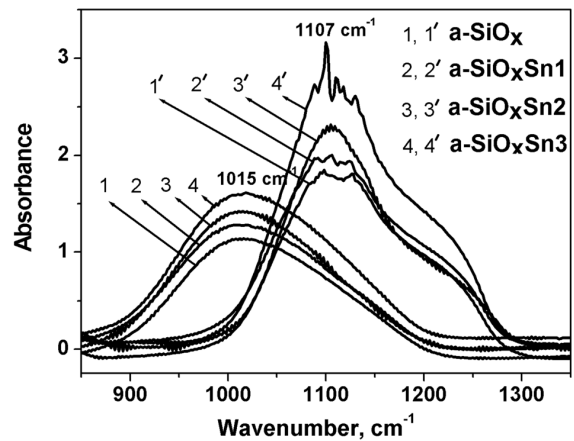


Рис. 4. Спектри ІЧ-поглинання досліджуваних зразків зняті: 1–4 одразу після їх отримання, 1'–4' після термообробки при температурі 1100 °C

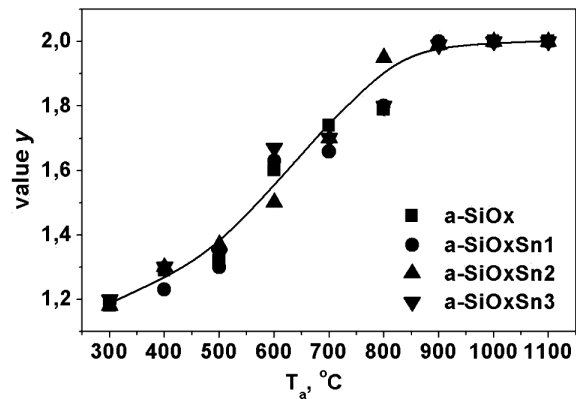


Рис. 5. Залежність значення  $y$  в матриці  $\text{SiO}_y$  досліджуваних зразків від температури відпалу

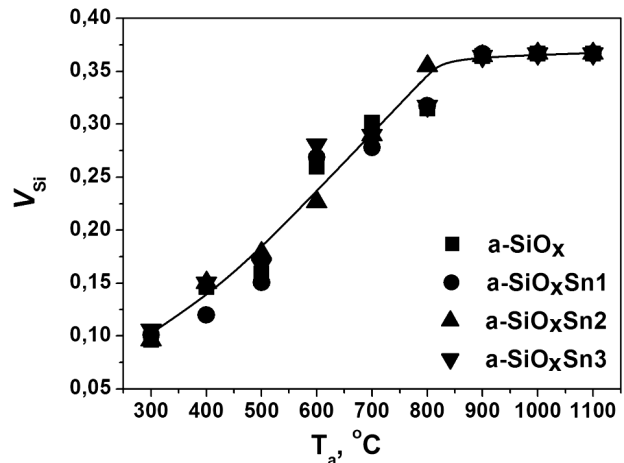


Рис. 6. Залежність об'ємної доли суми аморфного та нанокристалічного кремнію  $V_{\text{Si}}$ , від температури відпалу

сталізацію аморфного кремнію в оксидній матриці кремнію може бути схожим до механізму метало-індукованої кристалізації. Як відомо, метало-індукована кристалізація відбувається в процесі взаємодії  $\alpha$ -Si та металічної краплі, в основному, при температурах плавлення металу. Аморфний кремній розчиняється в рідкому металі, а при температурі нижчій за температуру плавлення металу відбувається розділення фаз кристалічного кремнію і твердого стану металічної домішки [26–29]. Тому, імовірно, кристалізація  $\alpha$ -Si в  $\text{SiO}_x$  зразках лінійно залежатиме від концентрації та розмірів олов'яних вкраплень в оксидній матриці. При легуванні оловом  $\text{SiO}$  матриці, певна частина олова, яка не перевищує межі розчинності, розчиняється в оксидній матриці, інша частина олова збирається в металічні кластери, які в подальшому і впливають на процеси кристалізації аморфного кремнію та розміри нанокристалів. Чим більший вміст олова у зразках, тим більша імовірність взаємодії аморфної фази кремнію з металічними вкрапленнями. Імовірність такої взаємодії також зростає в процесі коалесценції нанокластерів аморфного кремнію. Так, наприклад, у зразках IV групи процес кристалізації починається при температурі  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ( $V_{\text{Si}} \approx 0,16$ ), при якій і відбувається процес коалесценції нанокластерів аморфного кремнію. У зразках III серії, де олова менше, процес кристалізації починається при дещо вищій температурі  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , при якій  $V_{\text{Si}} \approx 0,3$ . Причому розміри кремнієвих кристалітів є дещо меншими ніж у зразках IV серії. У зразках II серії, скоріш за все, концентрація олова не перевищує граничну межу розчинності в матриці  $\text{SiO}$ . Тому, процес кристалізації  $\alpha$ -Si у зразках II серії відбувається при тих самих температурах, що і у зразках I групи без олова.

#### 4. Висновки

В роботі показано, що наявність домішки олова в плівках  $\text{SiO}_x$ , де  $x \approx 1,2$  не впливає на процеси трансформації  $\text{SiO}_x$  в  $\text{SiO}_2$ , але значно понижує температуру, при якій починається процес кристалізації аморфного кремнію у досліджуваних зразках. При цьому, зниження температури кристалізації корелює із збільшення вмісту металічної домішки у досліджуваних зразках. Процес кристалізації для зразків з мінімальним вмістом олова

починається при температурі  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , для зразків з середнім вмістом олова, при температурі  $800\text{ }^\circ\text{C}$  і з максимальним вмістом олова, при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Причому, високий вміст олова у зразках (III, IV серії) приводить до зменшення розмірів кристалів кремнію, які становлять  $\sim 5\text{--}7$  нм. Це значно менші розміри порівняно із зразками з мінімумом вмісту олова та без олова (I–II серії), для яких розміри кристалів кремнію становлять  $\geq 10$  нм. На основі отриманих експериментальних результатів можна вважати, що необхідною умовою початку кристалізації  $\alpha$ -Si є наявність металічних скупчень олова в  $\text{SiO}_x$  і має місце метало-індукований механізм кристалізації.

1. L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.* **57**(10), 1046 (1990) [DOI: 10.1063/1.103561].
2. G. Franzo, A. Irrera, E.C. Moreira, M. Miritello, F. Iacona, D. Sanfilippo, G. Di Stefano, P.G. Fallica, F. Priolo. Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures. *Appl. Phys. A* **74**, 1 (2002) [DOI: 10.1007/s003390101019].
3. M.E. Castagna, S. Coffa, M. Monaco, L. Caristia, A. Messina, R. Mangano, C. Bongiorno. Si-based materials and devices for light emission in silicon. *Physica E* **16**, 547 (2003) [DOI: 10.1016/S1386-9477(02)00644-6].
4. I.P. Lisovsky, I.Z. Indutnyy, V.G. Litovchenko, B.M. Gnenny, P.M. Lytvyn, D.O. Mazunov, O.S. Obere-mok, N.V. Sopinsky, P.E. Shepeliavii. Thermostimulated structural transformations in vacuum-evaporated  $\text{SiO}_x$  films. *Ukr. J. Phys.* **48**(3), 250 (2003).
5. A. Szekeres, T. Nikolova, A. Paneva *et al.* Silicon nanoparticles in thermally annealed thin silicon monoxide films. *Mater. Sci. Eng. B* **124–125**, 504 (2005) [DOI: 10.1016/j.mseb.2005.08.124].
6. S. Hayashi, T. Nagareda, Y. Kanazawa, K. Yamamoto. Photoluminescence of Si-rich  $\text{SiO}_2$  films: Si clusters as luminescent centers. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3840 (1993) [DOI: 10.1143/JJAP.32.3840].
7. M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz *et al.* Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A  $\text{SiO}/\text{SiO}_2$  superlattice approach. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 661 (2002) [DOI: 10.1063/1.1433906].
8. В.В. Войтович, В.Б. Неймаш, Н.Н. Красько та ін. Влияние примеси Sn на оптические и структурные свойства тонких кремниевых пленок. *ФТП* **45**(10), 1331 (2011).
9. Р.М. Руденко, В.В. Войтович, Н.Н. Красько та ін. Вплив високотемпературного відпалу на структуру та край фундаментального поглинання тонкоплівкового кремнію, легованого оловом. *УФЖ* **58**(8), 770 (2013).
10. Р.М. Руденко, М.М. Красько, В.В. Войтович та ін. Поведінка водню при кристалізації тонких плівок кремнію, легованих оловом. *УФЖ* **58**(8), 1166 (2013).

11. В.В. Войтович, Р.Н. Руденко, А.Г. Колосюк та ін. Влияние олова на процессы формирования нанокристаллов кремния в тонких пленках аморфной матрицы  $\text{SiO}_x$ . *ФТП* **48**(1), 77 (2014).
12. A.A. Sirenko, J.R. Fox, L.A. Akimov, X.X. Xi, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber. In situ Raman scattering studies of the amorphous and crystalline Si nanoparticles. *Solid State Commun.* **113**, 553 (2000) [DOI: 10.1016/S0038-1098(99)00539-6].
13. H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981) [DOI: 10.1016/0038-1098(81)90337-9].
14. 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**(10), 739 (1986) [DOI: 10.1016/0038-1098(86)90513-2].
15. P. Mishra, K.P. Jain. First- and second-order Raman scattering in nanocrystalline silicon. *Phys. Rev. B* **64**, 073304 (2001) [DOI: 10.1103/PhysRevB.64.073304].
16. І.П. Лісовський, М.В. Войтович, А.В. Саріков та ін. Трансформація структури оксиду кремнію в процесі формування кремнієвих нановключень при термічних відпалах. *УФЖ* **54**(4), 383 (2009).
17. M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami, Y. Itoch, T. Nozaki. Infrared absorption spectra and composition of evaporated silicon oxides ( $\text{SiO}_x$ ). *Solid State Commun.* **50**(12), 1079 (1984) [DOI: 10.1016/0038-1098(84)90292-8].
18. В.Н. Семиногов, В.И. Соколов, В.Н. Глебов и др. Перколяционный анализ структурных превращений и образование нанокластеров кремния при термическом отжиге пленок  $\text{SiO}_x$ . *Перспективные материалы* **8**, 159 (2010).
19. А.Л. Шабалов, М.С. Фельдман, М.З. Баширов. Колебательные спектры и структура тонких пленок  $\text{SiO}_x$ . *Известия АН АССР: серия физ.-техн. и мат. наук* **3**, 78 (1986).
20. А.П. Кучеров, С.М. Кочубей. Метод разложения сложного контура на элементарные составляющие с использованием предварительного анализа его структуры. *ЖПС* **38**, 145 (1983).
21. I.W. Boyd, J.I.B. Wilson. Silicon-silicon dioxide interface: An infrared study. *J. Appl. Phys.* **62**, 3195 (1987) [DOI: 10.1063/1.339320].
22. H.R. Philipp. Optical properties of non-crystalline Si,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_2$ . *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1935 (1971) [DOI: 10.1016/S0022-3697(71)80159-2].
23. І.П. Лісовський. Структурні превращення в поверхносних слоях кремнієвої і кремній-кислородної фази: диссертация доктора физ.-мат. наук: 01.04.10 (1998).
24. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (Наука, 1979), гл. 5.
25. В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-кристаллическим составом: определение объемной доли нанокристаллической фазы. *ФТТ* **39**(8), 1348 (1997).
26. O. Nast, S.R. Wenham. Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminum-induced crystallization. *J. Appl. Phys.* **88**, 124 (2000) [DOI: 10.1063/1.373632].
27. A. Sarikov. Metal induced crystallization mechanism of the metal catalyzed growth of silicon wire-like crystals. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 143102 (2011) [DOI: 10.1063/1.3644981].
28. O. Nast, T. Puzzer, L.M. Koschier. Aluminium-induced crystallization of amorphous silicon on glass substrates above and below the eutectic temperature. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3214 (1998) [DOI: 10.1063/1.122722].
29. V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavyy *et al.* Tin Induced a-Si Crystallization in Thin Films of Si-Sn Alloys. *J. Appl. Phys.* **114**, 213104 (2013) [DOI: 10.1063/1.4837661].

Одержано 10.12.15

V.V. Voitovych, R.M. Rudenko, V.O. Yuchymchuk,  
M.V. Voitovych, M.M. Krasko, A.G. Kolosiuk,  
V.Yu. Povarchuk, I.M. Khachevich, M.P. Rudenko

#### EFFECT OF TIN ON STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN THE THIN-FILM SILICON SUBOXIDE MATRIX

#### S u m m a r y

The processes of crystallization of amorphous silicon (a-Si) in the  $\text{a-SiO}_x\text{Sn}$  ( $1 \leq x \leq 2$ ) suboxide matrix have been studied. The temperature, at which the crystallization begins, is shown to be lower for  $\text{a-SiO}_x\text{Sn}$  films with higher tin contents. For specimens with the maximum tin content (about 2 vol.%), the crystallization begins at a temperature of 500 °C; for specimens with the average tin content (about 1 vol.%), the crystallization temperature equals 800 °C; and for specimens with the minimum tin content (about 0.5 vol.%), the crystallization of a-Si starts at 1000 °C. On the other hand, it is shown that tin does not influence the separation of a-Si and the  $\text{SiO}_2$  phase in the examined specimens. It is found theoretically that silicon crystallites that are formed during the crystallization of a-Si are much smaller ( $d \approx 5\div 7$  nm) in  $\text{a-SiO}_x\text{Sn}$  films with a high tin content (1 and 2 vol.%) in comparison with the tin-free specimens ( $d \geq 10$  nm). A metal-induced mechanism of crystallization of a-Si has been proposed, which predicts the existence of tin metal clusters in  $\text{SiO}_x$  that create conditions for the easier transition of the amorphous silicon phase into the crystalline one. On the basis of experimental data, it is supposed that, in our case, a necessary condition for the crystallization of a-Si by the proposed metal-induced mechanism to start is the presence of metal (tin) aggregates in  $\text{SiO}_x$ .