

Р.М. РУДЕНКО,¹ О.О. ВОЙЦІХОВСЬКА,¹ В.В. ВОЙТОВИЧ,¹ А.Г. КОЛОСЮК,¹
М.М. КРАСЬКО,¹ В.Ю. ПОВАРЧУК,¹ М.П. РУДЕНКО,² Л.М. КНОРОЗОК²

¹ Інститут фізики НАН України

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

² Ніжинський державний університет ім. Миколи Гоголя

(Вул. Графська, 2, Ніжин 16600)

ФОРМУВАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ В ПЛІВКАХ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ, ЛЕГОВАНОГО ОЛОВОМ

УДК 539

Досліджено процес формування кристалічної фази кремнію в плівках аморфного кремнію, легованого оловом. Показано, що включення металевого олова відіграють ключову роль в процесі кристалізації досліджуваних зразків a-SiSn (Sn ~1–10 ат.%) при температурах 300–500 °С. Процес кристалізації умовно можна поділити на два етапи. На першому етапі у об'ємі свіжоосаджених плівок внаслідок дифузії атомів олова в аморфній матриці кремнію відбувається формування металевих включень олова. На другому етапі відбувається формування нанокристалічної фази кремнію внаслідок руху атомів кремнію від аморфної до кристалічної фази через сформовані металеві включення олова. Присутність металевих включень олова забезпечує формування кристалітів кремнію при значно нижчій температурі, ніж температура твердофазної рекристалізації (~750 °С). У роботі проаналізована можливість існування взаємозв'язку між розмірами нанокристалічного кремнію, який формується, та розмірами металевих включень олова, які сприяють його формуванню.

Ключові слова: нанокристалічний кремній, метало-індукована кристалізація, олово.

1. Вступ

Тенденції розвитку сучасної електроніки вимагають використання функціональних елементів з розмірами порядку декількох нанометрів. Тому активно розвиваються технології формування напівпровідникових наноструктур та досліджуються їх фізичні властивості. Оскільки кремній є найбільш поширеним напівпровідниковим матеріалом, то значна увага науковців приділяється вивченню нанокристалічного кремнію (nc-Si), властивості якого суттєво відрізняються від властивостей кристалічного (c-Si) та аморфного (a-Si) матеріалу. Нанокристалічний кремній розширює область застосування кремнієвого матеріалу. Так, у nc-Si, на відміну від c-Si, випромінювальна рекомбінація може реалізуватися без обов'язкової участі фонона подібно до прямозонних напівпро-

відників [1]. Тому на базі нанокристалічного кремнію в субоксидній матриці кремнію (SiO_x) створюють світловипромінювальні прилади у видимій та ближній ІЧ областях [2–4], а на основі аморфно-нанокристалічних плівок кремнію – високоефективні багатошарові сонячні елементи [5, 6] тощо.

Фізичні властивості тонких плівок кремнію та субоксиду кремнію в значній мірі залежать від співвідношення часток аморфної та нанокристалічної фаз, розміру та концентрації кремнієвих нанокристалів [2, 3, 7–9]. Також вважають, що нанокристалічні включення частково знімають механічні напруження в аморфній матриці, створюючи при цьому можливість формування менш напруженої сітки з меншою кількістю слабких зв'язків, яка менше піддається деградації під дією зовнішніх чинників [6, 7]. Контролюючи співвідношення аморфної і кристалічної фаз таких плівок, можна керувати їх оптичними і електричними властивостями. Тому на сьогодні важливим є розуміння механізму формування нанокристалічного кремнію.

© Р.М. РУДЕНКО, О.О. ВОЙЦІХОВСЬКА,
В.В. ВОЙТОВИЧ, А.Г. КОЛОСЮК,
М.М. КРАСЬКО, В.Ю. ПОВАРЧУК,
М.П. РУДЕНКО, Л.М. КНОРОЗОК, 2020

Існує багато способів формування nc-Si , серед яких слід виділити методи, які базуються на використанні металів [10–13]. Відомо, що за допомогою металів можна значно понизити температуру кристалізації аморфного кремнію та прискорити цей процес. В останні роки основна увага дослідників приділяється вивченню металоіндукованої кристалізації у структурах, отриманих пошаровим осадженням металу та аморфного кремнію [11]. Внаслідок термічних обробок шари металу та кремнію міняються місцями, і одночасно з цим відбувається кристалізація кремнію. Багато робіт присвячено вивченню механізмів та умов формування мікрокристалічного кремнію у таких двошарових структурах. Проте питання формування нанокристалічного кремнію з розмірами до 10 нм внаслідок металоіндукованої кристалізації вивчено досить мало. У роботах, як правило, лише приводиться факт присутності кристалів кремнію з розмірами декількох десятків нанометрів, а аналіз передумов їх формування не проводиться [див. наприклад, 14, 15].

Відомо, що використання навіть одного і того самого металу в одних випадках веде до формування нанокристалічного кремнію, а в інших – мікрокристалічного. Так, наприклад, нами раніше було показано, що у легованих під час осадження оловом плівках аморфного кремнію [7–9] та субоксиду кремнію [2] відбувається пониження температури кристалізації та формування nc-Si з розмірами до 10 нм. У роботі [14] повідомляється про нанокристалічний кремній (<10 нм) у плівках, отриманих одночасним випаровуванням кремнію та алюмінію. Подібних розмірів кристаліти також можуть формуватися у зразках аморфного кремнію, імплантованого іонами олова [15]. У той самий час у роботах [10–12, 16] показано, що при пошаровому осадженні кремнію та олова або алюмінію або інших металів відбувається формування мікрокристалічного кремнію (~0,1–100 мкм). Таким чином, індукована металом кристалізація аморфного кремнію може вести як до формування нанокристалічного кремнію (розміри кристалітів <10 нм), так і до формування мікрокристалічного кремнію (розміри кристалітів >10 нм). Питання про те, що саме є визначальним у випадку металоіндукованої кристалізації для формування кристалітів кремнію з розмірами менше 10 нм залишається вивченим недостатньо. Розуміння цих

процесів має велике практичне значення, що зумовлює актуальність таких досліджень.

Серед різних металів, які можуть бути використані для металоіндукованої кристалізації кремнію, слід виділити олово. По-перше, олово на відміну від інших є ізовалентною домішкою для кремнію. По-друге, олово відрізняється низькою температурою евтектики сплаву “кремній–олово”, що дозволяє отримувати кристаліти кремнію при досить низьких температурах. По-третє, олово має низьку розчинність у кристалічному кремнії, що дозволяє отримати кристалічний матеріал з меншим ступенем забруднення металічними домішками порівняно з використанням інших металів [17].

Тому метою даної роботи було дослідити особливості формування нанокристалічного кремнію в аморфних плівках, отриманих одночасним осадженням кремнію та олова.

2. Опис експерименту

Досліджувані зразки аморфного кремнію a-SiSn , легованого оловом, були отримані методом термічного випаровування у вакуумі порошоків олова (марки ПО-1, чистота 99,1%, розмір зерна 40–45 мкм) та кремнію (кремній КЕФ-4.5). Вміст олова у досліджуваних зразках становив 0, 1, 4, 10, 15 ат.%. Осадження плівок відбувалося на кремнієві та кварцові підкладки при температурі 300 °С. Товщина плівок становила 300–800 нм. Вміст домішок у досліджуваних плівках контролювали за допомогою методу оже-електронної спектроскопії на оже-мікророзонді JAMP-9500F. Для зміни фазового складу нанесені плівки піддавалися ізохронному відпалу протягом 20 хв в атмосфері аргону в інтервалі температур від 300 до 750 °С з кроком 50 °С. Дослідження фазового складу плівок проводилося на основі аналізу спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС). Детальний опис знаходиться в наших попередніх роботах [8, 9]. Спектри КРС реєстрували при кімнатній температурі на спектрометрі Jobin Yvon T-64000 за допомогою збуджуючого випромінювання лазера Ar^+ з довжиною хвилі 488 нм. Середні розміри кристалітів кремнію та частку кристалічної фази було оцінено на основі розкладу спектрів КРС на смуги, які відповідають аморфній та кристалічній фазам в рамках моделі просторового обмеження фононів [18–20]. Детальна інформація про методіку отриман-

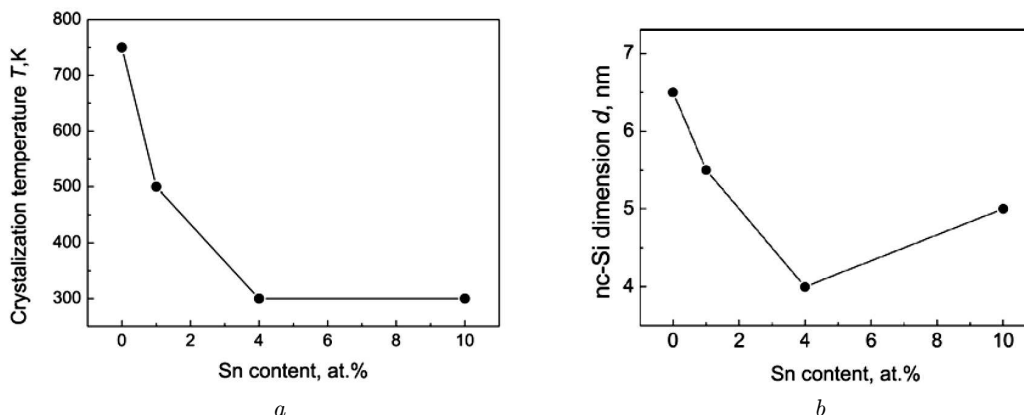


Рис. 1. Залежність температури кристалізації (а) та розмірів нанокристалів кремнію при температурі кристалізації (б) від концентрації олова у зразках a-SiSn (Sn~0–10 ат.%)

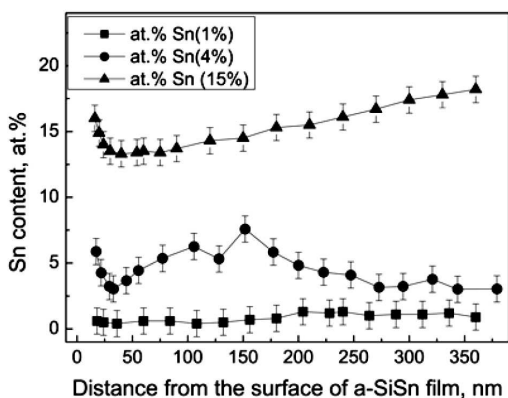


Рис. 2. Профілі розподілу домішки Sn у товщині плівок a-SiSn з різним вмістом Sn

ня плівок a-SiSn, їх домішковий склад, структурні та оптичні характеристики приведена в роботах [7–9].

3. Результати та їх обговорення

3.1. Експериментальні результати

На рис. 1 показана залежність температури кристалізації (а) та розмірів нанокристалів кремнію при температурі кристалізації (б) від вмісту олова. Бачимо, що температура кристалізації зразків a-SiSn (Sn~1–10 ат.%) залежить від вмісту олова і є нижчою від температури кристалізації нелегованого аморфного кремнію (750 °C). Для зразків з вмістом олова 1 ат. % Sn кристалізація аморфної фази кремнію відбувається після відпалу при 500 °C, а у зразках з вмістом 4 та 10 ат. % Sn кри-

сталічна фаза присутня відразу після осадження при температурі 300 °C. Розміри кристалітів кремнію для зразків є меншими за 10 нм. Тобто олово має суттєвий вплив на формування нанокристалічного кремнію у зразках a-SiSn при температурах 300–500 °C. Аналіз спектрів комбінаційного розсіяння світла показує, що після кристалізації частка кристалічної фази становить 60–80 % об'єму досліджуваних плівок a-SiSn (Sn~0–10 ат.%).

На рис. 2 показано розподіл олова по товщині зразків з вмістом 1, 4 та 15 ат.%. Профілі розподілу олова у товщині плівки були отримані за допомогою реактивного іонного травлення та електронної спектроскопії. Швидкість травлення становила близько 15 нм/хв. Бачимо, що олово практично рівномірно розподіляється в об'ємі плівки. Враховуючи, що відразу після осадження зразки без олова та з вмістом 1 ат.% Sn не містять кристалічної фази кремнію (рис. 1), надалі будемо вважати, що атоми Si та Sn в момент осадження розміщуються рівномірно по всьому об'єму, і, таким чином, формують аморфну структуру плівки a-SiSn.

Вміст олова у досліджуваних зразках становить 1 ат.% і більше, що є вище межі розчинності в кристалічному кремнії [17], тому в об'ємі плівок імовірно будуть формуватися металеві скупчення, які, відповідно до [11, 13, 21, 22 та ін.], виконують ключову роль у пониженні температури кристалізації матриці a-Si у системах “аморфний кремній–метал”. Оскільки температури осадження плівок та термообробки є вищими за температуру плавлення олова (231,9 °C [17]), то скупчення олова ймовірно будуть у рідкому стані.

3.2. Вплив олова на пониження температури кристалізації аморфного кремнію

Взаємодія кремнію з металом при відносно низьких температурах (близько температури евтектики) без ослаблення кремнієвих зв'язків мало ймовірна тому, що ковалентний зв'язок Si-Si дуже міцний (енергія зв'язку ~ 2 еВ [23]). Одним з можливих пояснень причин ослаблення кремнієвих зв'язків у присутності металу є "модель екранування" ("screening model"), запропонована S. Hiraki [24]. Відповідно до даної моделі вільні електрони, які присутні у металічному олові, будуть екранувати сили Кулонівської взаємодії сусідніх атомів кремнію. Внаслідок цього відбувається звуження забороненої зони та перехід примежової області кремнію товщиною 2-4 моношарів у власний металічний стан [24]. Змішування примежового шару кремнію, який перебуває в металічному стані, з металічним оловом при низьких температурах можна пояснити аналогічно до змішування металу з металом. Найважливішим фактором при змішуванні металів при низьких температурах може бути когезійний (груповий) механізм, який суттєво відрізняється від механізму змішування ковалентних напівпровідників [24]. Когезійна енергія металу в основному визначається густиною його мобільних вільних електронів або електронного газу. Доки щільність електронів не збільшується, немає ніяких електронних обмежень на одночасний рух іонів металу, що необхідно для того, щоб відбулося перемішування [24]. Таким чином, примежовий шар кремнію, який контактує з металевим оловом, внаслідок проникнення в нього електронів перейде у власний металевий стан, внаслідок чого буде легко змішуватися з металічним оловом при відносно невисоких температурах, що забезпечить взаємодію скупчень олова з оточуючим кремнієм.

Процес змішування кремнію з оловом, у отриманих нами зразках шляхом одночасного випаровування Si та Sn, швидше за все відбувається подібно до змішування аморфного кремнію з алюмінієм у пошарових структурах [10, 25]. Відомо, що значення енергії активації дифузії домішкових атомів в металічному олові, як правило, не перевищує значення енергії активації його самодифузії (1,1 еВ [26]). У той самий час енергія активації дифузії атомів кремнію в рідкому олові є ще нижчою та становить близько 0,2 еВ [27]. Легко бачити, що

вказані величини є значно меншими, ніж енергії активації дифузії Sn в c-Si (4-5 еВ [28]), Sn в a-Si (1,7 еВ [29], 1,3 еВ [30]), Si в c-Si (3-4 еВ [31, 32]), Si в a-Si (2,8-4,4 еВ [33, 34]) та є меншими, ніж енергія активації рекристалізації аморфного кремнію (3-4 еВ [21, 33, 35]). Тому, очевидно, що при контакті металічного олова з аморфним кремнієм в першу чергу найбільш енергетично вигідним є процес, коли атоми кремнію проникають в метал. У результаті маємо, що в об'ємі досліджуваних плівок буде формуватися сплав Si-Sn внаслідок того, що скупчення олова будуть розчинятися в собі оточуючу аморфну матрицю кремнію.

У загальному випадку рушійною силою упорядкування структури аморфного кремнію є різниця хімічних потенціалів μ^E атомів кремнію в аморфному стані μ^{a-Si} та у кристалічному стані μ^{c-Si} [11]:

$$\mu^E = \mu^{a-Si} - \mu^{c-Si} > 0. \quad (1)$$

Тому, згідно з умовою рівноваги, μ^{a-Si} та μ^{c-Si} мають відповідати хімічному потенціалу атомів Si у сплаві Si-Sn, який перебуває у рівновазі з неупорядкованим та кристалічним кремнієм. Згідно з моделлю ідеального розчину хімічний потенціал кремнію μ^{Si} у розчині Si-Sn залежить від концентрації кремнію X^{Si} :

$$\mu^{Si} = \mu_0 + RT \ln X^{Si}, \quad (2)$$

де μ_0 – хімічний потенціал кремнію, R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура.

Різниця хімічних потенціалів атомів Si, які перебувають у розчині у рівновазі з аморфною структурою ($\mu^{Si} = \mu^{Sn/a-Si}$) та з кристалічною структурою ($\mu^{Si} = \mu^{Sn/c-Si}$), веде до різниці відповідних рівноважних концентрацій неупорядкованої фази кремнію $X^{Sn/a-Si}$ та кристалічної фази $X^{Sn/c-Si}$. Тоді їх відношення буде таким:

$$\frac{X^{Sn/a-Si}}{X^{Sn/c-Si}} = \exp\left(\frac{\mu^E}{RT}\right) > 1. \quad (3)$$

Тобто розчинність кремнію з неупорядкованої фази є вищою, ніж розчинність упорядкованої фази. Наявність цієї різниці розчинностей зумовлює транспорт атомів кремнію від аморфної до кристалічної фази через металеве олово подібно до a-Si в пошарових структурах a-Si/Al [11, 21]. При концентрації $X^{Si} < X^{Sn/a-Si}$ ($\mu^{Si} < \mu^{Sn/a-Si}$) аморфний

кремній буде розчинятися у сплаві Si–Sn, понижаючи значення свого хімічного потенціалу, до досягнення максимальної розчинності $X^{Sn/a-Si}$. З іншого боку, даний розчин є пересиченим по відношенню до кристалічного кремнію $X^{Si} > X^{Sn/c-Si}$ ($\mu^{Si} > \mu^{Sn/c-Si}$). Тому атоми кремнію виводяться за межі сплаву Si–Sn та формують кристалічну фазу. Тобто під час росту кристалічної фази кремнію у розчині існує певна концентрація кремнію X^{Si} ($X^{Sn/c-Si} < X^{Si} < X^{Sn/a-Si}$), яка є нижчою межі розчинності по відношенню до аморфного кремнію $X^{Sn/a-Si}$ у сплаві Si–Sn, і одночасно вище межі розчинності по відношенню до кристалічної фази $X^{Sn/c-Si}$. Внаслідок наявності металевго олова відбувається кристалізація кремнію, яка супроводжується пониженням хімічного потенціалу атомів Si.

Описані вище процеси добре пояснюють, чому присутність включень металевго олова веде до пониження температури кристалізації досліджуваних нами зразків. Скупчення олова здатні розчинити в собі атоми кремнію з аморфної матриці. Коли концентрація кремнію в розчині досягає межі розчинності по відношенню до аморфної фази, сформований сплав Si–Sn є пересиченим по відношенню до кристалічної фази. Тому в осад випаде кристалічний кремній.

3.3. Вплив олова на формування нанокристалічного кремнію

Спробуємо тепер розібратися, які фактори є визначальними для формування кристалітів кремнію з розмірами порядку декількох нанометрів у плівках a-SiSn. Як зазначалося у вступі навіть один і той самий метал може спричинити формування як нанокристалічного, так і мікрокристалічного кремнію [10–12, 14–16]. Можливо внаслідок використання різних технологій отримання зразків, формуються різні за розмірами металеві включення, з якими контактує аморфний кремній. Так, при шаровому осадженні, скоріше за все, розмір металевих включень є більшим, хоча і залежить від товщини шару, а при іонній імплантації металом або при одночасному осадженні кремнію та металу відбувається формування порівняно невеликих за розміром включень металу в матриці a-Si.

Логічно припустити, що може існувати взаємозв'язок між розмірами кристалітів кремнію, які

формуються, та розмірами скупчень олова, у яких розчиняється аморфна фаза. Тобто розміри кристалітів кремнію, які формуються, є пропорційними розмірам металевих включень, які їх формують.

Припустимо, що у досліджуваних плівках a-SiSn, формуються нанокристали кремнію, які складаються з такої ж кількості атомів Si, яка одночасно може бути розчинена з a-Si у одному металевому скупченні олова, тобто рівна максимальній розчинності при даній температурі. Згідно з даним припущенням чим більші розміри мають скупчення олова, тим більші розміри будуть мати кристаліти кремнію, які формуються в об'ємі плівки. Припустимо, що в об'ємі плівки формуються металеві скупчення олова однакових розмірів, кожне з яких здатне розчинити у собі з аморфної матриці таку кількість атомів Si, якої достатньо для формування нанокристала кремнію, розміри якого рівні експериментально визначеним у [8, 9] (рис. 1).

Зрозуміло, що зроблені припущення є ідеалізованими, і в реальності особливості формування кристалітів кремнію у присутності металу є набагато складнішими, а процес може залежати від великої кількості зовнішніх умов, включаючи температуру. Проте така ідеалізація дає нам можливість зробити певні висновки.

Будемо вважати, що одночасно з тим як відбувається вивід одних атомів кремнію у вигляді кристала, інші з навколишньої аморфної матриці будуть розчинятися в олові. При незмінній температурі такий процес може продовжуватися до тих пір, поки скупчення олова має контакт з аморфним кремнієм. У роботах [29, 36] вважають, що скупчення металу є рухомими в аморфній матриці, і вони рухаючись залишають за собою кристалічний слід. У результаті такого руху металевих включень відбудеться кристалізація аморфної матриці. Коли вся доступна оточуюча аморфна матриця кристалізується, то процес зупиняється тому, що зникає градієнт концентрацій, який зумовлений різницею розчинностей кремнію з аморфної та кристалічної матриці.

Для оцінки правильності зробленого вище припущення, проаналізуємо на його основі експериментальні результати, які представлені в даній роботі та у роботах [8, 9].

Почнемо з того, що оцінимо у скільки разів розчинність аморфного кремнію в олові вища порів-

няно з кристалічним. Система, у якій чисте олово контактує з a-Si, не перебуває у стані термічної рівноваги. Причина формування пересиченого розчину кремнію в олові полягає у різниці значень енергії Гіббса між метастабільною аморфною та стабільною кристалічною фазами кремнію. Ця різниця – надлишкова енергія Гіббса μ_G^E – може бути записана таким чином:

$$\mu_G^E = \mu_G^{a-Si} - \mu_G^{c-Si} = h^E - Ts^E, \quad (4)$$

де μ_G^{a-Si} та μ_G^{c-Si} – молярні енергії Гіббса аморфної та кристалічної фази кремнію відповідно; $h^E = 11,9$ кДж/моль та $s^E = 1,66$ Дж/(моль · К) – молярні надлишкові ентальпії та ентропія відповідно [11, 33].

З іншого боку, надлишкова енергія Гіббса пов'язана з активністю a рівністю [11]:

$$\mu_G^E = RT \ln a, \quad (5)$$

де R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура.

Тому, враховуючи (3), активність a у нашому випадку показує у скільки разів розчинність кремнію з аморфної фази вище, ніж з кристалічної. Спираючись на дані про температурну залежність надлишкової енергії Гіббса аморфного кремнію відносно кристалічного, приведені у роботи [37], отримуємо, що коефіцієнт активності для аморфного кремнію при температурі 300 °С становить близько 7,8, а при 500 °С – близько 4,2. Відповідно для вказаних температур у скільки ж разів буде вищою розчинність аморфного кремнію порівняно з кристалічним.

3.3.1. Розміри скупчень олова в a-SiSn (Sn ~ 4 та 10 ат.%)

Як показано на рис. 1 у об'ємі свіжоосаджених плівок a-SiSn (Sn ~ 4 та 10 ат.%) присутні кремнієві кристаліти з середніми розмірами ~4–5 нм, що відповідає приблизно 2500 атомам Si. Враховуючи, що розчинність кремнію в олові при 300 °С становить 0,036 ат. % (значення отримані з інтерполяції даних [17]), та, оскільки, для даної температури активність становить $a \approx 7,8$, то розчинність аморфного кремнію в олові буде становити близько 0,28 ат. %. Відповідно до цього олов'яна крапля, яка здатна розчинити в собі 2500 атомів Si, повинна бути сформована із близько $1 \cdot 10^6$ атомів Sn, що

відповідає поперечним розмірам сферичної олов'яної краплі близько 30–40 нм. Відповідно до вмісту олова у вказаних плівках відстань між центрами сусідніх металічних скупчень з поперечними розмірами 30–40 нм повинна становити в середньому ~75–80 нм, що відповідає концентрації включень олова $\sim 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Розраховані значення практично збігаються з розмірами та концентрацією скупчень олова, встановлених із аналізу TEM та HR TEM зображень плівок Si_{0,95}Sn_{0,05} та представлених у роботі [38]. Дане співпадіння підтверджує правильність зробленого нами припущення.

Слід також відзначити, що у зразках з вмістом олова 10 ат.% відразу після осадження розміри nc-Si становлять 5 нм (рис. 1), що є трохи більшим, ніж розміри nc-Si у a-SiSn (Sn ~ 4 ат.%). Імовірно така тенденція зумовлена тим, що у плівках з більшим вмістом олова можуть формуватися включення металу більших розмірів, що також свідчить про правильність зробленого нами припущення.

Визначимо тепер коефіцієнт дифузії олова в досліджуваних плівках a-SiSn. Вище було оцінено, що відстань між центрами сусідніх скупчень олова становить близько 80 нм. Тобто радіус дифузійної сфери становить близько 40 нм. З іншого боку, оскільки радіус олов'яних скупчень приблизно рівний 20 нм, то радіус дифузійної сфери становить $20 + \sqrt{Dt}$ нм, де D – коефіцієнт дифузії Sn в плівці, t – час дифузії. Будемо вважати, що $t \sim 1000$ с. Це стільки приблизно часу сумарно триває процес осадження плівки на підкладку (100–200 с) при 300 °С та її поступове охолодження до температури 200–250 °С (800–900 с). Нижчі температури не бралися до уваги тому, що при них на порядки зменшується розчинність Si в Sn та сповільнюється дифузія Sn в Si [17, 28, 39]. Наші математичні розрахунки показали, що коефіцієнт дифузії олова в аморфній структурі плівки a-SiSn при $T = 300$ °С рівний $D = 4 \cdot 10^{-15}$ см²/с. Одержане значення є значно більшим, ніж величина коефіцієнта дифузії олова в кристалічному кремнії (у c-Si коефіцієнт дифузії Sn досягає $D = 5 \cdot 10^{-15}$ см²/с лише при $T = 1100$ °С) [28, 39], але практично збігається зі значенням коефіцієнта дифузії олова в плівках аморфного гідрогенізованого кремнію a-Si:H ($D = 2,8 \cdot 10^{-15}$ см²/с при $T = 300$ °С [30]). Тобто значення коефіцієнта дифузії олова в аморфній матриці кремнію, отримане теоретично із зробленого нами припущення, має

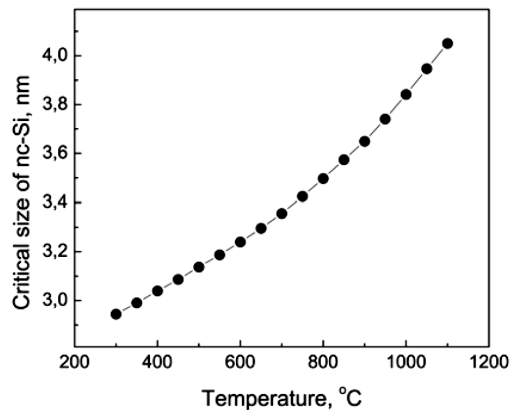


Рис. 3. Теоретична залежність критичних розмірів нанокристалів кремнію в a-Si від температури

величину, яка є близькою до експериментальних даних, що представлені в роботі інших дослідників. Співпадіння теоретичних та експериментальних результатів свідчить про достовірність припущення про існування взаємозв'язку між розмірами нанокристалів кремнію та розмірами скупчень олова у досліджуваних нами плівках a-SiSn.

Оскільки коефіцієнт дифузії олова в кристалічному кремнії є на декілька порядків меншим, ніж в аморфному, то у досліджуваних нами плівках a-SiSn формування скупчень металевого олова можливе саме за рахунок руху атомів Sn в a-Si. Даний висновок добре узгоджується з енергією активації Sn в a-Si, що обговорювалося вище.

3.3.2. Розміри скупчень олова в a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%)

Розглянемо тепер плівки a-SiSn з вмістом олова ~1 ат.%. Як показано на рис. 1, в цих плівках відсутня кристалічна фаза відразу після осадження. nc-Si спостерігаються лише після відпалу при 500 °C. Враховуючи отриманий вище коефіцієнт дифузії олова в досліджуваних плівках, маємо, що у зразках з вмістом олова ~1 ат.% за час $t \sim 1000$ с може сформуватися скупчення олова з максимальними поперечними розмірами близько 10–15 нм та відстанню між ними близько 50 нм (або відповідна концентрація металевих скупчень олова $\sim 5 \cdot 10^{15}$ см⁻³). Олов'яне скупчення таких розмірів може розчинити в собі близько 150 атомів Si, що відповідає діаметру сферичного нанокристалу кремнію з поперечними розмірами ~1,5–2 нм. По-

ясненням відсутності смуг на спектрах КРС, які відповідають за кристалічну фазу в таких зразках відразу після осадження [8, 9], може бути неможливість даної методики виявити досить малий об'єм кристалічної фази. З іншого боку, отримані розміри кристалітів можуть бути меншими за критичні для даної температури, через що вони відразу після формування знову перейдуть в аморфний стан.

Оцінимо критичні розміри кристалітів кремнію для досліджуваного діапазону температур. Відомо, що критичний радіус зародка можна обчислити за допомогою такого виразу [40]:

$$R_c = \frac{2\gamma_{ac}Q}{\mu^E}, \quad (6)$$

де γ_{ac} – різниця значень поверхневих вільних енергій γ_a аморфної та γ_c кристалічної фаз, згідно з [41] $\gamma_{ac} = 600$ мДж/м², μ^E – різниця значень хімічних потенціалів атома кремнію в аморфній та в кристалічній фазах, $Q = 1,1$ см³/моль – молярний об'єм кремнію.

Використавши значення вільної енергії Гіббса аморфної фази кремнію по відношенню до кристалічної, приведені у роботі [37], отримаємо теоретичну залежність критичних розмірів кристалітів кремнію в a-Si від температури (рис. 3). Залежність критичних розмірів, наведена на рис. 3, добре узгоджується з отриманими нами раніше результатами [7–9]. Розміри нанокристалів кремнію, які ми спостерігали в роботах [7–9], є більшими за критичні в усьому досліджуваному температурному діапазоні термічних обробок 300–1100 °C.

Як бачимо з рис. 3, критичні розміри nc-Si при $T = 300$ °C становлять близько 3 нм. Таким чином, кристаліти кремнію розміром ~1,5–2 нм, які сформувалися відразу після осадження у плівках a-SiSn з вмістом олова ~1 ат.% є нестабільними і знову перейдуть в аморфну фазу. Це пояснює відсутність відразу після осадження максимумів на КРС спектрах, які відповідають кристалічній фазі кремнію, для зразків a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%).

При збільшенні температури відпалу до $T = 500$ °C відбудеться збільшення розчинності c-Si в скупченнях металевого Sn до 0,14 ат.% (значення отримані з інтерполяції даних [17]) та зменшення активності аморфної фази кремнію до $a \approx 4,2$, але в цілому межа розчинності атомів Si (з аморфної фази) в олові зростає (0,56 ат.%) приблизно

вдвічі проти відповідної величини при температурі 300 °С (0,29 ат.%). Припустимо, що скупчення олова збільшують свої розміри лише в процесі осадження плівки, а подальші термообробки при температурах вище 300 °С не ведуть до їх зростання. Тоді після відпалу при 500 °С розміри скупчень олова залишаться незмінними (~10–15 нм), а розміри кристалітів кремнію зростуть за рахунок збільшення межі розчинності в олові та становитимуть 2–2,5 нм. Отримане значення також менше за критичні розміри nc-Si для температури 500 °С (рис. 3). Отже, припущення про те, що розміри скупчень олова при термообробках залишаються незмінними, є невірним. Спробуємо оцінити розміри скупчень олова при температурі відпалу 500 °С, виходячи з середніх розмірів кристалітів кремнію, визначених експериментально ($d \approx 5,5$ нм, рис. 1). Отримаємо, що розміри скупчень олова повинні бути ~35 нм, а середня відстань між ними ~140 нм (або концентрація $\sim 4 \cdot 10^{14}$ см⁻³). Тобто виходячи з припущення про взаємозв'язок розмірів скупчень олова та нанокристалів кремнію, випливає, що внаслідок відпалу при 500 °С розміри скупчень металевго олова повинні зрости з 10–15 до 35 нм, щоб забезпечити можливість формування нанокристалічного кремнію з розмірами, які перевищують критичні. Слід відзначити, що ріст розмірів скупчень металічного олова без їх руху є малоімовірним. Тому ймовірно металеві скупчення олова в аморфній матриці кремнію досить легко рухаються, оскільки за час 600 с можливе зростання їх розмірів від 10–15 нм до 35 нм.

Для формування нанокристалітів кремнію необхідно, щоб скупчення олова досягли таких розмірів, коли вони здатні формувати nc-Si з розмірами, які більші за критичні. Тому зрозуміло, що у зразках a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%) відразу після осадження при 300 °С кристалічна фаза відсутня тому, що за час росту та охолодження плівки не встигають утворитися скупчення олова достатніх розмірів для формування стабільних кристалітів кремнію з розмірами, більшими за критичні. Лише після наступної термічної обробки скупчення олова досягають необхідних розмірів, і формується кристалічна фаза кремнію.

Як ми вже зазначали, сформовані скупчення олова будуть розчиняти в собі аморфний кремній, а потім з розчину буде виводитися кремній у вигляді кристалітів. Таким чином, процес кристалі-

зації можна розглядати як рух атомів кремнію через скупчення олова від аморфної до кристалічної фази. Тоді густина потоку J атомів Si виражається як [10]:

$$J = cv, \quad (7)$$

де v – швидкість руху атомів Si через скупчення олова, $c = 5 \cdot 10^{22}$ см⁻³ – концентрація атомів кремнію.

3.4. Швидкість фронту кристалізації nc-Si в a-SiSn

Різниця концентрацій кремнію в олові, який перебуває в рівновазі з аморфною c_{a-Si} та кристалічною c_{c-Si} фазами, забезпечує рух атомів Si від a-Si до c-Si. Вважаючи, що ми маємо випадок одномірної дифузії, можна записати перший закон Фіка:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \approx -D \frac{c_{a-Si} - c_{c-Si}}{d_{Sn}}, \quad (8)$$

де d_{Sn} – поперечні розміри скупчення олова, D – коефіцієнт дифузії кремнію в олові.

Оскільки питання дифузії кремнію в металічному олові вивчено недостатньо, то в даній роботі ми припускаємо, що коефіцієнт дифузії кремнію в олові рівний коефіцієнту самодифузії олова при 300 °С ($D = 3 \cdot 10^{-5}$ см²/с [42]).

Зробивши математичні розрахунки, отримаємо, що у досліджуваних плівках a-SiSn швидкість руху атомів Si в скупченні олова повинна бути $v \sim 10^{-2}$ см/с. Отримана величина є значно більшою, ніж швидкість росту кристалічної фази при термічній кристалізації аморфного кремнію ($v \sim 1-10 \cdot 10^{-10}$ см/с при температурі 400–500 °С [25, 35]), проте вона є порівнюваною зі швидкістю руху фронту кристалізації ($v \sim 10^{-4}$ см/с) під час відпалу при температурі 450 °С плівок кремнію, імплантованих оловом [15]. Така висока швидкість кристалізації зумовлена тим, що олово при температурах 300–500 °С знаходиться в рідкому стані, через що транспорт атомів Si в ньому від аморфної до кристалічної матриці відбувається дуже швидко. При температурах, вищих за температуру плавлення металу, подібна картина спостерігається і для інших систем “аморфний кремній–метал”. Наприклад, у роботі [36] повідомляють, що у кремнії, імплантованому атомами In, кристалізація відбувається більше ніж в 10^4 разів швид-

ше, ніж найшвидша твердофазна епітаксія кремнію, і час процесу кристалізації зразків не перевищує 10 с. Коли ж дифузія відбувається через метал, який знаходиться у твердому стані, то швидкість фронту кристалізації, відповідно до величини коефіцієнта дифузії кремнію в металі, буде значно меншою. Так, при індукованій алюмінієм кристалізації при температурах 400–500 °С $v \sim 1 \cdot 10^{-8}$ см/с [10, 43].

Швидкість фронту кристалізації $v \sim 10^{-4} \text{--} 10^{-2}$ см/с забезпечить кристалізацію досліджуваних нами зразків за час порядку декількох десятків секунд чи й менше. Цей час набагато менший, ніж взятий в розрахунок час формування скупчень олова ($t \sim 1000$ с). Тобто час, необхідний для процесу кристалізації зразків α -SiSn, в основному визначається часом формування металевих скупчень олова, тобто є обмежений часом дифузії олова в аморфному кремнії. Схожі висновки були зроблені в роботі [29] із порівняння енергій активації металоіндукованої кристалізації та енергії активації дифузії олова в α -Si.

Таким чином, процес кристалізації досліджуваних плівок α -SiSn (Sn ~ 1 –10 ат.%) умовно можна поділити на два етапи. Першим етапом є формування скупчень олова в процесі охолодження плівки після осадження або в процесі наступних термічних обробок. Другим етапом є розчинення атомів кремнію з аморфної матриці в скупченнях олова та їх наступний вивід зі сплаву назовні у вигляді кристалічної фази. Тривалість першого етапу є значно більшою, ніж другого. Вона визначається дифузією атомів олова в аморфному кремнії, а її час може становити близько 1000 секунд при температурах 300–500 °С. Тривалість другого етапу скоріше за все не перевищує декількох десятків секунд, оскільки вона визначається досить високою швидкістю руху фронту кристалізації, яка, у свою чергу, зумовлена дифузією атомів кремнію через краплю розплавленого олова.

Зроблений аналіз свідчить про те, що наше припущення про існування взаємозв'язку між розмірами кристалітів кремнію, які формуються, та розмірами включень металічного олова, які сприяють формуванню кристалічної фази кремнію, досить добре узгоджується з нашими експериментальними результатами та результатами, які представлені в роботах інших дослідників. Тому можна говорити, що скупчення металу при металоіндуко-

ваній кристалізації відіграють ключову роль не лише в пониженні температури кристалізації аморфної матриці, а й можуть мати суттєвий вплив на розміри кристалів, які формуються. Вплив металевого олова на формування нанорозмірних кристалів кремнію у досліджуваних плівках, скоріше за все, зумовлений тими самими фізичними процесами, що і вплив нанорозмірних скупчень металу на формування нанодротів кремнію у механізмах “пар–рідина–тверде тіло”, “тверде тіло–рідина–тверде тіло” та інших [13]. Висновок про пропорційність розмірів кристалітів кремнію, які формуються, розмірам металевих включень, які сприяють їх формуванню, має велике практичне значення, оскільки вказує на можливий напрямок розвитку технології формування нанокристалічного кремнію з наперед визначеними розмірами.

4. Висновки

Отримані результати дозволяють зробити такі висновки:

1. Металеві скупчення олова відіграють головну роль у процесах формування нанокристалічного кремнію у досліджуваних α -SiSn (Sn ~ 1 –10 ат.%) зразках при температурах 300–500 °С.

2. Процес формування нанокристалічного кремнію умовно можна поділити на два етапи. Першим етапом є формування металевих скупчень олова в процесі осадження та при подальших термічних обробках. Цей етап є довготривалим та визначається дифузією атомів олова в аморфному кремнії. Тривалість даного етапу може становити близько 1000 секунд. Другим етапом є розчинення в металевих скупченнях олова оточуючої аморфної матриці та вивід назовні нанокристалічного кремнію. Цей етап є короткотривалим та визначається дифузією атомів кремнію від аморфної до кристалічної матриці кремнію через металеві скупчення олова. Тривалість цього етапу не перевищує декількох десятків секунд.

3. Проведений аналіз експериментальних результатів вказує на можливість існування взаємозв'язку між розмірами кристалітів кремнію, які формуються, та розмірами металевих включень олова, які сприяють їх формуванню. Пропорційність розмірів сформованого α -Si розмірам металевих включень може мати важливе практичне значення, оскільки вказує можливий спосіб фор-

мування нанокристалічного кремнію з наперед визначеними розмірами.

1. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, J. Diener, F.Koch. Optical properties of silicon nanocrystals. *Opt. Mater.* **17**, 35 (2001).
2. V.V. Voitovych, R.M. Rudenko, A.G. Kolosiuk, M.M. Kras'ko, V.O. Juhimchuk, M.V. Voitovych, S.S. Ponomarov, A.M. Kraitchinskii, V.Yu. Povarchuk, V.A. Makara. Effect of tin on the processes of silicon-nanocrystal formation in amorphous SiO_x thin-film matrices. *Semiconductors* **48**, 73 (2014).
3. V.V. Voitovych, R.M. Rudenko, V.O. Yuchymchuk, M.V. Voitovych, M.M. Kras'ko, 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, *Ukr. J. Phys.* **61**, 980 (2016).
4. V. Švrček, A. Slaoui, J.-C. Muller. Silicon nanocrystals as light converter for solar cells. *Thin Solid Films* **451–452**, 384 (2004).
5. A. Kherodia, A.K. Panchal. Analysis of thickness-depedent optical parameters of a-Si:H/nc-Si:H multilayer thin films. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **6**, 23 (2017).
6. A. Shan, E. Vallat-Shauvain, P. Torres, J. Meier, U. Kroll, C. Hof, C. Droz, M. Goerlitzer, N. Wyrsh, M. Vanechek. Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): A new material for photovoltaics and optoelectronics. *Mater. Sci. Eng.* **69–70**, 219 (2000).
7. V.V. Voitovych, V.B. Neimash, N.N. Kras'ko, A.G. Kolosiuk, V.Yu. 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 (2010).
8. R.M. Rudenko, V.V. Voitovych, M.M. Kras'ko, A.G. Kolosyuk, A.M. Kraichynskiy, V.O. Yuhymchuk, V.A. Makara. Influence of high temperature annealing on the structure and the intrinsic absorption edge of thin-film silicon doped with tin. *Ukr. J. Phys.* **58**, 769 (2013).
9. R.M. Rudenko, M.M. Kras'ko, V.V. Voitovych, A.G. Kolosyuk, V.YU. Povarchuk, A.M. Kraichynskiy, V.O. Yuhymchuk, V.YA. Bratus', M.V. Voitovych, I.A. Zaloilo. Behavior of hydrogen during crystallization of thin silicon films doped with tin. *Ukr. J. Phys.* **58**, 1165 (2013).
10. T.J. Konno, R. Sinclair. Crystallization of silicon in aluminium/amorphous-silicon multilayers, *Phil. Mag. B* **66**, 749 (1992).
11. O. Nast, S.R. Wenham. Elucidation of the layer exchange mechanism in the formation of polycrystalline silicon by aluminium-induced crystallization. *J. Appl. Phys.* **88**, 124 (2000).
12. M. Jeon, C. Jeong, K. Kamisako. Tin induced crystallisation of hydrogenated amorphous silicon thin films. *Mater. Sci. Technol.* **26**, 875 (2010).
13. A. Sarikov. Metal induced crystallization mechanism of the metal catalyzed growth of silicon wire-like crystals. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 143102 (2011).
14. Jae-Hyun Shim, Nam-Hee Cho. Formation of nanocrystallites in the nc-Si films by co-sputtering aluminium and silicon. *Solid State Phenom.* **124–126**, 495 (2007).
15. Fuyu Lin, Miltiadis. Crystallization of tin-implanted amorphous silicon thin films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **279**, 553 (1993).
16. Jong-Hyeok Park, M. Kurosawa, N. Kawabata, M. Miyao, T. Sadoh. Au-induced low-temperature ($\sim 250^\circ\text{C}$) crystallization of Si on insulator through layer-exchange process, *Electrochem. Sol.-St. Lett.* **14**, H232 (2011).
17. R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian. The Si-Sn (silicon-tin) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **5**, 273 (1984).
18. P. Mishra, K.P. Jain. First- and second-order Raman scattering in nanocrystalline silicon. *Phys. Rev. B* **64**, 073304 (2001).
19. 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).
20. S.V. Gajslar, O.I. Semenova, R.G. Sharafutdinov, B.A. Kolesov. Analysis of Raman spectra of amorphous-nanocrystalline silicon films, *Phys. Solid State* **46**, 1528 (2004).
21. G.L. Olson, J.A. Roth. Kinetics of solid phase crystallization in amorphous silicon, *Mater. Sci. Rep.* **3**, 1 (1988).
22. G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Rocca, D. Comedi, I. Chambouleyron. Local coordination of Ga impurity in hydrogenated amorphous germanium studied by extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 281 (1999).
23. Linwei Yu, B. O'Donnell, P.-J. Alet, S. Conesa-Boj, F. Peiró, J. Arbiol, Pere Roca i Cabarrocas. Plasma-enhanced low temperature growth of silicon nanowires and hierarchical structures by using tin and indium catalysts. *Nanotechnology* **20**, 225604 (2009).
24. A. Hiraki. Low temperature reactions at Si/metal interfaces: What is going on at the interfaces? *Surf. Sci. Rep.* **3**, 357 (1984).
25. W. Knaepen, S. Gaudet, C. Detavernier, R.L. Van Meirhaeghe, J.J. Sweet, C. Lavoie. In situ x-ray diffraction study of metal induced crystallization of amorphous germanium. *J. Appl. Phys.* **105**, 083532 (2009).
26. G. Neumann, C. Tuijn. *Self-Diffusion and Impurity Diffusion in Pure Metals: Handbook of Experimental Data* (Elsevier, 2009) [ISBN: 978-1-85617-511-1].
27. S. Sharafat, N. Ghoniem. Summary of thermo-physical properties of sn, and compounds of Sn-H, Sn-O, Sn-C, Sn-Li, and Sn-Si and comparison of properties of Sn, Sn-Li, Li, and Pb-Li. *Report SS/NG: UCLA-UCMEP-00-31* (UCLA, 2000).
28. P. Kringhøj, R.G. Elliman. Diffusion of ion implanted Sn in Si, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, and Ge. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 324 (1994).

29. R.P. Thornton, R.G. Elliman, J.S. Williams. Amorphous-to-polycrystalline phase transformations in Sn-implanted silicon. *J. Mater. Res.* **5**, 1003 (1990).
30. Г.С. Куликов, К. Х. Ходжаев. Влияние легирования фосфором на диффузию олова в пленках a-Si:H. *Физика и техника полупроводников* **29**, № 5, 961 (1995).
31. S. Coffa, L. Calcagno, S.U. Campisano, G. Calleri, G. Ferla. Diffusion of ion-implanted gold in p-type silicon. *J. Appl. Phys.* **64**, 6291 (1988).
32. J. Hirvonen, A. Anttila. Self-diffusion in silicon as probed by the (p, γ) resonance broadening method. *Appl. Phys. Lett.* **35**, 703 (1979).
33. R.B. Iverson, R. Reif. Recrystallization of amorphized polycrystalline silicon films on SiO₂: Temperature dependence of the crystallization parameters. *J. Appl. Phys.* **62**, 1675 (1987).
34. F. Strauß, L. Dörrer, Th. Geue, J. Stahn, A. Koutsoubas, S. Mattauch, H. Schmidt. Self-diffusion in amorphous silicon. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 025901 (2016).
35. U. Köster. Crystallization of amorphous silicon films. *Phys. Stat. Solidi A* **48**, 313 (1978).
36. E. Nygren, A.P. Pogany, K.T. Short, J.S. Williams, R.G. Elliman, J.M. Poate. Impurity-stimulated crystallization and diffusion in amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 439 (1988).
37. E.P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate, D.C. Jacobson. Heat of crystallization and melting point of amorphous silicon. *Appl. Phys. Lett.* **42**, 698 (1983).
38. M.F. Fyhn, J. Chevallier, A.N. Larsen. a-Sn and b-Sn precipitates in annealed epitaxial Si_{0.95}Sn_{0.05}. *Phys. Rev. B* **60**, 5770 (1999).
39. T.H. Yeh, S.M. Hu, R.H. Kastl. Diffusion of tin into silicon. *J. Appl. Phys.* **39**, 4266 (1968).
40. J. Kühnle, R.B. Bergmann, J.H. Werner. Role of critical size of nuclei for liquid-phase epitaxy on polycrystalline Si films, *J. Cryst. Growth* **173**, 62 (1997).
41. R. Sinclair, J. Morgiel, A.S. Kirtikar, I.-W. Wu, A. Chiang. Direct observation of crystallization in silicon by in situ high-resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy* **51**, 41 (1993).
42. C.H. Ma, R.A. Swalin. Self diffusion in liquid tin. *J. Chem. Phys.* **36**, 3014 (1962).
43. H. Qinghengt, E.S. Yang, H. Izmirliyan. Diffusivity and growth rate of silicon in solid-phase epitaxy with an aluminum medium. *Solid-State Electron.* **25**, 1187 (1982).

Одержано 27.09.19

R.M. Rudenko, O.O. Voitsihovska,
V.V. Voitovych, M.M. Kras'ko, A.G. Kolosyuk,
V.Yu. Povarchuk, M.P. Rudenko, L.M. Knorozok

FORMATION OF NANOCRYSTALLINE SILICON IN TIN-DOPED AMORPHOUS SILICON FILMS

S u m m a r y

The process of crystalline silicon phase formation in tin-doped amorphous silicon (a-SiSn) films has been studied. The inclusions of metallic tin are shown to play a key role in the crystallization of researched a-SiSn specimens with Sn contents of 1–10 at% at temperatures of 300–500 °C. The crystallization process can conditionally be divided into two stages. At the first stage, the formation of metallic tin inclusions occurs in the bulk of as-precipitated films owing to the diffusion of tin atoms in the amorphous silicon matrix. At the second stage, the formation of the nanocrystalline phase of silicon occurs as a result of the motion of silicon atoms from the amorphous phase to the crystalline one through the formed metallic tin inclusions. The presence of the latter ensures the formation of silicon crystallites at a much lower temperature than the solid-phase recrystallization temperature (about 750 °C). A possibility for a relation to exist between the sizes of growing silicon nanocrystallites and metallic tin inclusions favoring the formation of nanocrystallites has been analyzed.