

В.Б. НЕЙМАШ,<sup>1</sup> П.Є. ШЕПЕЛЯВИЙ,<sup>2</sup> А.С. НІКОЛЕНКО,<sup>2</sup> В.В. СТРЕЛЬЧУК,<sup>2</sup>  
В.І. ЧЕГЕЛЬ,<sup>2</sup> І.В. ОЛЬХОВИК,<sup>3</sup> С.О. ВОРОНОВ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут фізики НАН України  
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

<sup>2</sup> Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України  
(Просп. Науки, 41, Київ 03680)

<sup>3</sup> Національний технічний університет України  
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"  
(Просп. Перемоги, 37, Київ 03056)

## РОЛЬ ОЛОВА У ФОРМУВАННІ МІКРО- І НАНОСТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ ШАРУВАТИХ ПЛІВОК Si–Sn–Si

УДК 539

*Методи Раманівської спектроскопії, растрової електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії і рентгено-флуоресцентного мікроаналізу застосовані з метою дослідження впливу олова на форму і розміри мікро- та наноструктури поверхні шаруватих плівок Si–Sn–Si, а також на утворення в них нанокристалів Si під час індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію. В даній роботі вирішувалися задачі експериментальної оцінки ефективності формування нанокристалів Si в плівках Si–Sn–Si, а також визначення форм і масштабів шорсткості поверхні плівок, мікророзподілу домішок по їх площі і перерізу. Експериментально підтверджено можливість формування нанокристалів Si масштабу одиниць нанометрів в більшій частині об'єму плівок Si–Sn–Si. Вперше встановлено, що при виготовленні таких плівок методом термічного вакуумного напилення товщина шару олова та її співвідношення з шарами кремнію визначають форму і масштаб періодичної структуризації рельєфу поверхні, яка важлива для виготовлення реальних електронних приладів. Головним елементом структурування рельєфу поверхні плівок виявилися квазисферичні утворення діаметром від 20 нм до 2–3 мкм. Зумовлена ними шорсткість поверхні змінюється в діапазоні від одиниць до кількох десятків нанометрів залежно від умов осадження шарів. Форма поверхневих утворень змінюється від грона-подібних дендритів фрактального типу до опуклих еліпсоїдів і багатокутників. Показано, що первинне структурування відбувається у вигляді утворення шару півсферичних мікрокрапель олова вже у процесі його осадження. Вторинне структурування відбувається на етапі осадження другого шару кремнію на шар олов'яних півсфер. На цьому етапі відбувається формування шару аморфного напівпровідника на поверхні рідинного металу, що досліджувалось вперше. Отриманий таким чином аморфний кремній має порувану структуру, що складається з грона-подібних дендритів фрактального типу масштабу сотень нанометрів. Найменші елементи дендритів теж мають квазисферичну форму діаметром 20–50 нм. Отримані результати обговорені з точки зору можливих застосувань.*

*Ключові слова:* аморфний кремній, олово, тонкі плівки, структура поверхні, нанокристали, термічне вакуумне напилення.

Цитування: Неймаш В.Б., Шепелявий П.Є., Ніколенко А.С., Стрельчук В.В., Чегель В.І., Ольховик І.В., Воронів С.О. Роль олова у формуванні мікро- і наноструктури поверхні шаруватих плівок Si–Sn–Si. *Укр. фіз. журн.* **68**, № 4, 284 (2023).

Citation: Neimash V.B., Shepelyavii P.E., Nikolenko A.S., Strelchuk V.V., Chegel V.I., Olkhovik I.V., Voronov S.O. The role of tin in the formation of micro- and nano-structured surfaces of layered Si–Sn–Si films. *Ukr. J. Phys.* **68**, No. 4, 284 (2023). <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.284>.

284

### 1. Вступ

Кристали кремнію з розмірами в декілька нанометрів проявляють характерні для квантових точок властивості щодо поглинання світла по прямозонному механізму на два порядки ефективніше монокристалів та залежності ширини їх забороненої зони від розміру нанокристалітів [1], а також вони є стійкими до ефекту Стеблера–Вронського і придатні до формування на гнучких підкладках.

*ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2023. Т. 68, № 4*

Застосування нанокремнію для створення ізоморфних гетероструктур каскадного типу [2, 3] може принципово збільшити ефективність і зменшити собівартість сонячних елементів (СЕ) завдяки перевагам тонко-плівкової і рулонної технологій [4, 5].

Серед проблем, що гальмують практичну реалізацію переваг кремнієвих нанокристалів є недостатній розвиток технологій управління розміром та концентрацією нанокристалів Si при економічно виправданих швидкостях формування. 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 металом індукованої кристалізації (МІК) аморфного кремнію [13–17]. За останнє десятиліття була експериментально показана можливість формування в матриці аморфного Si нанокристалів Si розмірами 2–5 нм, які займають до 80% об'єму за допомогою низькотемпературної кристалізації аморфного Si, індукованої оловом [18–20]. Вказані експериментальні результати трактуються за допомогою механізму МІК, запропонованого в [20, 21] і теоретично обґрунтованого у [22]. Він суттєво відрізняється від механізмів, відомих для інших металів [13, 15–17]. Відповідно до даного механізму нанокристали кремнію формуються внаслідок циклічного повторення процесів утворення і розпаду пересиченого розчину кремнію в олові у вузькому рухомому шарі евтектики на інтерфейсі аморфного кремнію та металевого олова. Виявилось, що в результаті цього в шаруватих плівках Si-Sn-Si може утворюватися аморфно-кристалічний композит, до 90% об'єму якого займають нанокристали кремнію розміром одиниць нанометрів [23]. Завдяки тому, що олово є ізовалентним кремнію елементом, його атоми електрично нейтральні в Si і, на відміну від більшості інших металів, не впливають на електричні і рекомбінаційні параметри напівпровідника. Ця обставина створює принципову перевагу застосування МІК саме олова.

Однак значною перешкодою практичному застосуванню індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію у виготовленні плівкового нанокремнію для сонячних елементів є суттєва неоднорідність поверхні та об'єму таких плівок. Це

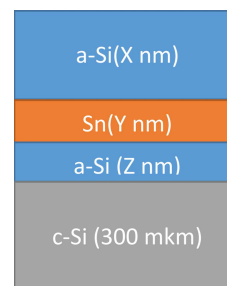


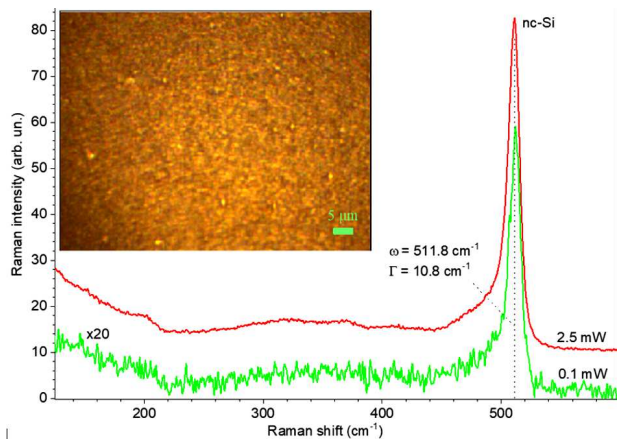
Рис. 1. Схема розташування і позначення шарів кремнію та олова у досліджуваних структурах

стосується як аморфних плівок сплавів кремній-олово [20], так і шаруватих плівок Si-Sn-Si [24]. Ці фактори суттєво перешкоджають використанню такого типу плівок в традиційній планарній технології кремнієвого приладобудування і тому потребують вивчення причин і механізмів їх виникнення. З іншого боку, ці ж фактори надають можливості для принципово нових видів мікро- і наноструктуризації поверхні кремнієвих плівок, властивості і перспективи застосування яких досі практично не вивчені. Тому метою даної роботи було експериментальне дослідження і аналіз ролі олова в структуризації саме рельєфу поверхні плівок Si-Sn-Si в доповнення роботи [24].

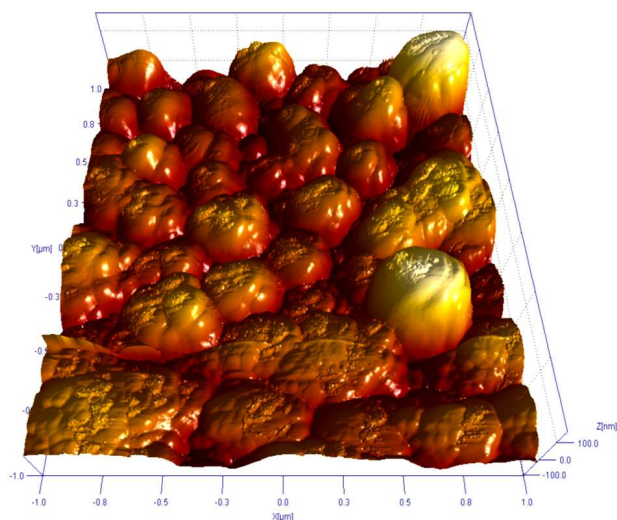
## 2. Експеримент

Об'єктами досліджень служили плівкові 3-шарові структури “аморфний кремній-металеве олово-аморфний кремній” на підкладках із монокристалічного кремнію марки КЭФ-4,5. Вони виготовлені шляхом послідовного осадження парів кремнію (99,999%), олова (99,92%) та знову кремнію термічно випарених у вакуумі з танталових випарників, розжарених електричним струмом. Осадження відбувалося на поліровані до 6 класу досконалої підкладки з монокристалічного кремнію електронного рівня чистоти товщиною 300 мкм при температурі підкладок  $\sim 150$  °С в послідовності: шар аморфного кремнію Z на монокристалічну підкладку, на нього шар олова Y, потім другий шар аморфного кремнію X поверх шару олова, як показано на рис. 1.

Товщини шарів X, Y, Z дискретно змінювалися в межах 5–200 нм з кроком 5–50 нм і оцінювалися по зміні частоти кварцового резонатора, на поверхню якого йшло паралельне осадження. Всі осадження здійснювалися у одній вакуумній



**Рис. 2.** Раманівські спектри поверхневого шару плівки a-Si (~50 нм)\Sn (~100 нм)\a-Si (~200 нм) при двох різних потужностях лазерного променя збудження після термообробки при 800 °С. На вставці показано вигляд поверхні досліджуваної структури під оптичним мікроскопом a-Si (~50 нм)\Sn (~100 нм)\a-Si (~200 нм)



**Рис. 3.** АСМ-зображення поверхні досліджуваної структури a-Si (~50 нм)\Sn (~100 нм)\a-Si (~200 нм)

камері без розгерметизації при залишковому тиску  $10^{-3}$  Па шляхом послідовного використання 3-х різних випарників. Ближній до підкладки шар аморфного кремнію Z потрібен для кращої адгезії олов'яного шару до монокристалічної кремнієвої підкладки. Шар олова Y під час подальших термообробок створює умови для переходу кремнію із аморфного стану у нанокристалічний завдяки ефекту МПК [22]. Наслідки такого переходу у ша-

рі кремнію X ми вивчали методами раманівської спектроскопії за допомогою спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000, обладнаного конфокальним мікроскопом Olympus BX41 і термоелектрично охолоджуванім CCD детектором.

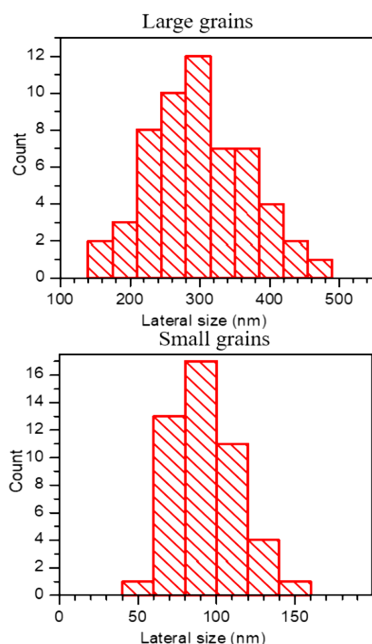
Основна увага в роботі присвячена якійсній і кількісній характеристиці рельєфу поверхневого шару структур, а також просторового розподілу елементного складу по площі і поперечному перерізу структур Si-Sn-Si при різних співвідношеннях товщини шарів кремнію і олова. Для цього були застосовані скануючі електронні мікроскопи на вторинних електронах (СЕМ) з рентгенівськими мікрозондами JEM-2000 FXII, растровий VEGA 3 SBU і атомно-силовий мікроскоп (АСМ) NanoScope IIIa Dimension 3000. В СЕМ застосовувалися два типи детекторів: BSE – детектор розсіяних електронів, розташований під кутом близько 60 градусів до напрямку електронного променя та детектор InBeam – кільцевий детектор навколо скануючого променя, який реєструє в основному електрони, відбиті під малими кутами до променя.

### 3. Результати та їх обговорення

На рис. 2 для прикладу показано характерний раманівський спектр зовнішнього шару X структури a-Si (~50 нм)\Sn (~100 нм)\a-Si (~200 нм), термообробленої у вакуумі при 800 °С.

Видно, що при потужності лазера на зразку 0,1 мВт реєструється сигнал від нанокристалічної фази кремнію (nc-Si) на частоті  $511,8 \text{ cm}^{-1}$  (півширина смуги  $\sim 10,8 \text{ cm}^{-1}$ ), що відповідає розміру нанокристалів біля 3 нм та їх частці об'єму біля 90%. Збільшення потужності до 2,5 мВт призводить до незначного низькочастотного зсуву піка nc-Si до  $511,0 \text{ cm}^{-1}$  (півширина смуги  $\sim 10,9 \text{ cm}^{-1}$ ) внаслідок нагріву лазером. На поверхні не залишається сліду від дії лазерного променя. Це означає, що нагрів зразка лазером не перевищує температуру плавлення олова або про відсутність олова у вільному стані.

На вставці до рис. 2 показано оптичне зображення поверхні досліджуваної структури. Негомогенний характер зображення свідчить про суттєву шорсткість поверхні. Це підтверджується результатами досліджень засобами АСМ, рис. 3-6, проведеними на подібних зразках зі структурою



**Рис. 4.** Кількісний розподіл по латеральних розмірах зерен квазисферичної структуризації рельєфу поверхні структур Si\Sn\Si

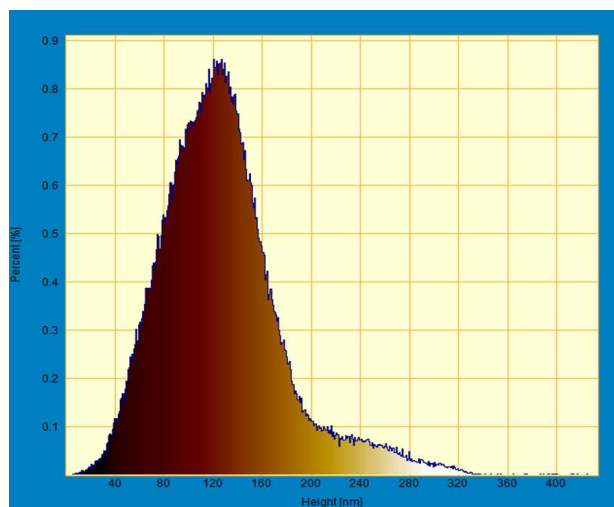
a-Si (~50 нм)\Sn (~100 нм)\a-Si (~200 нм). Вони свідчать про те, що поверхня зразка має зернисту структуру. Форму зерен можна охарактеризувати як квазисферичну.

На поверхні великих зерен (скупчень) чітко вирізняються більш дрібні зерна. Великі зерна мають середній латеральний розмір ~300 нм, а дрібні зерна мають середній розмір ~100 нм, як це випливає із розподілу зерен за розмірами, що наведений на рис. 4

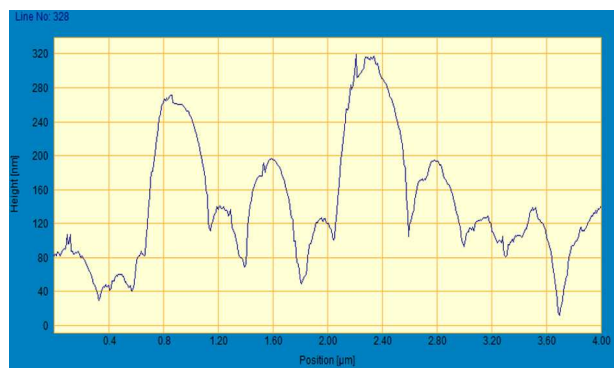
На рис. 5 показана гістограма висот (відносний розподіл перепаду між верхівкою і впадиною) квазисферичних зерен структуризації рельєфу поверхні.

Найбільш наглядно в кількісному відношенні шорсткість досліджуваних структур ілюструє латеральний профіль висот, приведений на рис. 6.

Слід зауважити, що на цьому рисунку, як і на рис. 4 масштаб осі абсцис вказано в мікрометрах, а осі ординат в нанометрах. Це необхідно враховувати при візуальному порівнянні графічних результатів досліджень методами атомно-силової і електронної мікроскопії, що приведені на рис. 7–9, де розміри по обох осях вказані у одному масштабі. Зокрема на рис. 7 наведені СЕМ-зображення по-



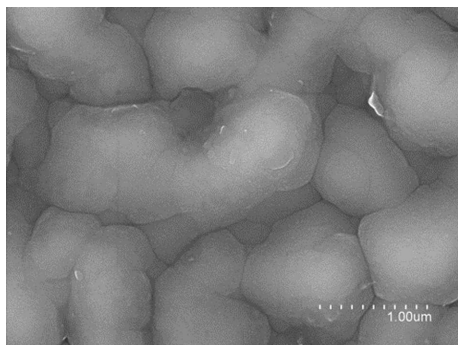
**Рис. 5.** Гістограма висот квазисферичних зерен рельєфу поверхні, отримана на основі АСМ-досліджень



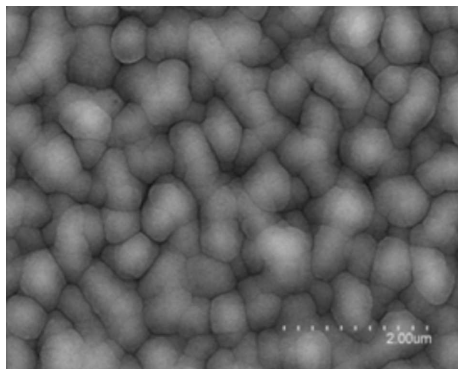
**Рис. 6.** Гістограма висот квазисферичних зерен рельєфу поверхні, отримана на основі АСМ-досліджень

верхні структур Si\Sn\Si з різною товщиною шару олова Y.

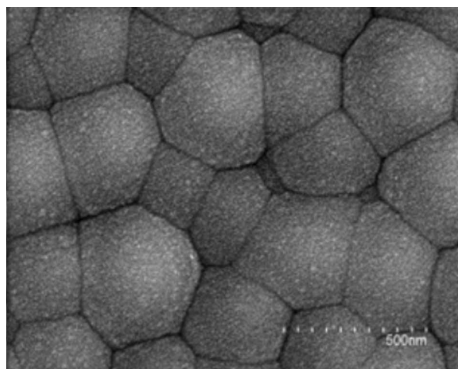
З рис. 7 видно, що при зменшенні товщини шару олова зі 100 нм до 25 нм форма поверхневої структуризації a-Si змінюється від еліптичної (при співвідношенні шарів a-Si\Sn\Si = 50\100\200 нм) до сферичної (при a-Si\Sn\Si = 50\50\200 нм) та випуклих неправильних 4-, 5- чи 6-гранників (a-Si\Sn\Si = 50\25\200 нм). При цьому латеральний розмір поверхневих утворень зменшується з 1000 до 200 нм, а структуризація рельєфу поверхні стає більш чіткою. На рис. 8 показано СЕМ-зображення сколотого торця 3-шарової структури зі співвідношенням товщини шарів Si\Sn\Si = 50\25\200 нм. Видно чотири зони рівня контрасту. Перша зни-



a



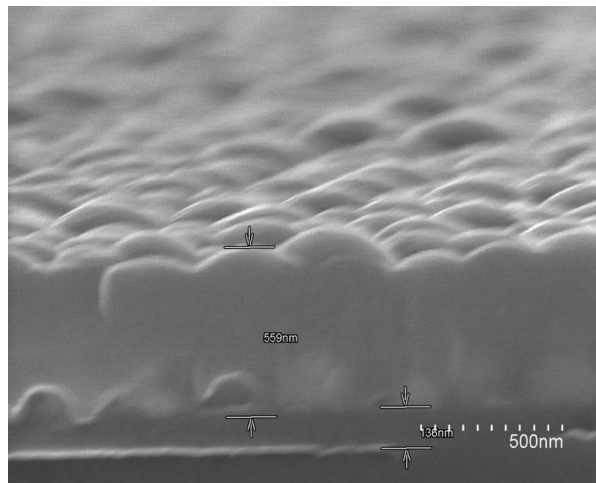
b



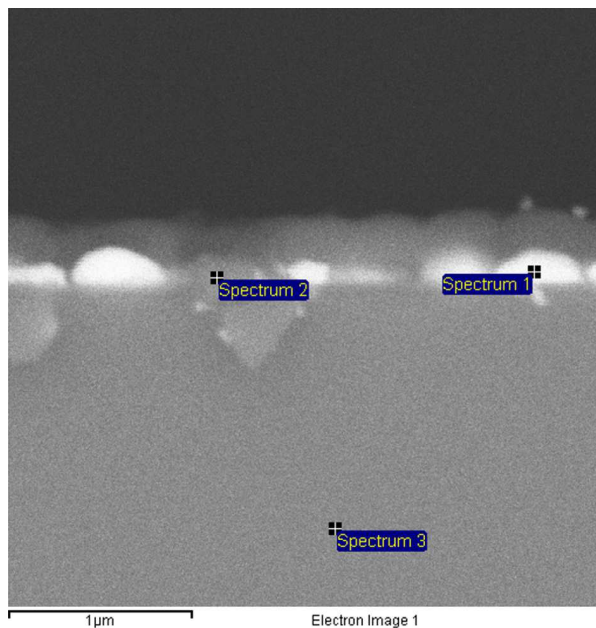
c

**Рис. 7.** СЕМ-зображення поверхні шаруватих структур  $\text{Si}/\text{Sn}/\text{Si}$  з різною товщиною шару Sn.  $\text{a-Si}/\text{Sn}/\text{a-Si} = 50/100/200$  нм (a),  $\text{a-Si}/\text{Sn}/\text{a-Si} = 50/50/200$  нм (b),  $\text{a-Si}/\text{Sn}/\text{a-Si} = 50/25/200$  нм (c)

зу – темна однорідна зона, що відповідає монокристалічному кремнію підкладки. Над нею через тонкий світлий проміжок спостерігається друга темна зона нижнього шару аморфного кремнію. Вище видно шар із півсфер, що відповідають краплям олова, а ще вище – шар кремнію.



**Рис. 8.** СЕМ-зображення поперечного перерізу 3-шарової структури  $\text{Si}/\text{Sn}/\text{Si} = 50/25/200$  нм



**Рис. 9.** СЕМ-зображення торця шаруваті структури  $\text{Si}/\text{Sn}/\text{Si}$  та місця аналізу елементного складу сформованої плівки методом рентгено-флуоресцентної спектроскопії, результати якої наведено в таблиці під рисунком

На рис. 8 наведено СЕМ-зображення торця шаруваті структури  $\text{Si}/\text{Sn}/\text{Si}$  та позначено місця, в яких проведено аналіз елементного складу методом рентгено-флуоресцентної аналізу.

При розгляді результатів таблиці слід врахувати те, що в методиці рентгено-флуоресцентного

мікроаналізу для кремнію геометричні розміри зони збудження флуоресценції значно перевищують діаметр збуджуючого електронного пучка і становлять порядок мікрометра. Тому при розгляді об'єктів такого ж і меншого масштабів необхідно враховувати, що оцінка вмісту елементів йде усереднено по зоні збудження. У випадку поперечного перерізу плівки (коли промінь збудження падає на її торець) ця зона може суттєво перевищувати розмір досліджуваного мікрооб'єкта. Відповідно результат аналізу відображає вміст елементів у об'ємі, більшому, ніж об'єм мікрооб'єкта. Саме тому вміст олова у спектрі №1 становить лише 35% замість 100%, очікуваних з контрасту зображення. Високий, на рівні 23–30%, вміст вуглецю в досліджених спектрах зумовлено залишковим забрудненням камери мікроскопа після попередніх дослідів з вуглецевими композитами. Про це свідчить рівність вмісту вуглецю в спектрах монокристалічної підкладки та осаджених шарів. Зазначимо, що шорсткість сформованої плівки помітна і на СЕМ-зображенні поверхні зразка (див. рис. 9). Більш детальний її вигляд в режимі InBeam із застосуванням кільцевого детектора навколо скануючого променя, який реєструє в основному електрони, відбиті під малими кутами, показано на рис. 10. Перехід в режим "InBeam" дозволяє помітити, що квазисферичні утворення на поверхні наших зразків мають більш складну структуру. При високому збільшенні виявилось, що вони складаються з більш дрібних квазисферичних утворень на порядок меншого масштабу. Найменші утворення, що тут чітко розділяються, мають розмір менше 20 нм. Вони формують структури, схожі на 3-вимірні дендрити фрактального типу.

Ці результати добре узгоджуються з АСМ-даними по шорсткості та зернистості, які наведені

#### Результати аналізу елементного складу сформованої плівки методом рентгено-флуоресцентної спектроскопії

Спектр	Всі дані зважені					
	Статистичні дані	C	O	Si	Sn	Всього
Спектр 1	Так	22.95	6.96	34.67	35.42	100
Спектр 2	"	29.72	5.00	55.19	10.09	100
Спектр 3	"	29.59	0.00	70.41	0.00	100

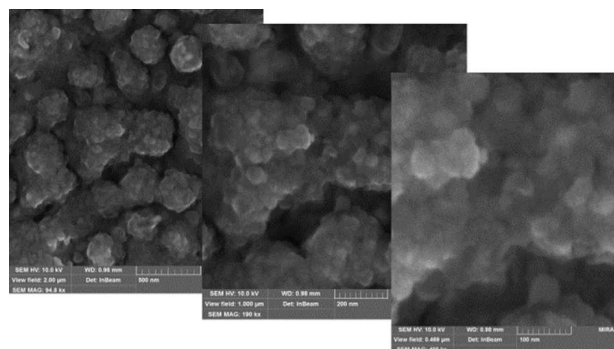


Рис. 10. СЕМ-зображення зовнішньої поверхні X-шару зразка №3 при різному збільшенні

на рис. 3–6. Фактично сформовані плівки являють собою пористий кремній з діаметрами пор, що лежать в діапазоні від 20 до 200 нм. Сили поверхневого натягу та слабка адгезія олова до кремнію зумовлюють утворення крапель (півсфер) олова на поверхні кремнієвого шару при його осадженні на нижню сторону підігрітої підкладки. З тих самих причин подальше осадження кремнію на хвилясту поверхню рідкого олова на певному етапі приводить до формування на ній острівцевої плівки аморфного кремнію і видавлювання (витікання) нових вже менших півсфер (крапель) рідкого олова. При подальшому осадженні Si ці процеси можуть продовжуватися з утворенням все дрібніших структур такого ж типу. Цим можна пояснити фрактальний характер структуризації поверхні досліджених зразків.

#### 4. Висновки

1. Експериментально продемонстрована можливість отримання аморфно-кристалічного нанокompозита, який містить нанокристаліти кремнію з середніми розмірами 3 нм і їх часткою в об'ємі плівки понад 90%, шляхом індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію в шаруватих плівках Si/Sn/Si.

2. Шаруваті плівки Si/Sn/Si, виготовлені методом термічно-вакуумного осадження, мають поверхню, рельєф якої структурований у вигляді квазисферичних утворень з латеральним розміром від 20 нм до 2–3 мкм. В залежності від товщини шару олова їх форма і розмір змінюється від випуклих еліпсоїдів та багатокутників до гронаподібних дендритів фрактального типу. Такі ден-

дрити можуть створювати поруватий (розміри пор лежать в діапазоні від 1 до 100 нм) шар аморфного кремнію, фізичні властивості якого досі не вивчалися.

3. Першопричиною структуризації поверхні плівок  $\text{Si}/\text{Sn}/\text{Si}$  є розплавлення і розпад на мікрокраплі шару олова під час осадження олова і кремнію. Утворення мікрокрапель Sn під дією сил поверхневого натягу в умовах слабкого змочування оловом кремнію зумовлює квазисферичний рельєф шару рідкого олова, на який відбувається подальше осадження атомів кремнію і формування зовнішньої поверхні.

4. Отримані результати можуть бути використані як для зменшення, так і для збільшення шорсткості поверхні плівок  $\text{Si}/\text{Sn}/\text{Si}$ , що є важливим в контексті розвитку існуючих технологій формування плівкового нанокремнію для приладобудування та для створення покриттів, здатних ефективно розсіювати світло. Крім того, ці результати відкривають певні перспективи для розробки нових способів виготовлення поруватого кремнію методом термічно-вакуумного осадження.

5. Отримані в даній роботі результати можуть бути використані для вдосконалення існуючих технологій формування плівкового нанокремнію для сонячних елементів, а також для виготовлення ізоморфних кремнію світлорозсіювальних покриттів.

*Робота виконана за підтримки Цільової комплексної програми Національної академії наук України “Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій” в рамках конкурсного проекту № 12|20-Н “Індуквана оловом нанокристалізація об’єму і наноструктуризація поверхні тонких плівок аморфного кремнію”.*

1. M.C. Beard, J.M. Luther, A.J. Nozik. The promise and challenge of nanostructured solar cells. *Nat. Nano.* **9** (12), 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 (a)* **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 microcrystalline silicon solar cells using hot wire buffer layers. *J. Non-Crystalline Solids* **352** (23–25), 1859 (2006).
10. /H. Li, R. Franken, R. Stolk, C. van der Werf, J. Rath, R. Schropp. Controlling the quality of nanocrystalline silicon made by hot-wire chemical vapor deposition by using a reverse H<sub>2</sub> profiling technique. *J. Non-Crystalline Solids* **354** (23), 2087 (2008).
11. R. Amrani, F. Pichot, L. Chahed, Y. Cuminal. Amorphous-nanocrystalline transition in silicon thin films obtained by argon diluted silane PECVD. *Crystalline Structures, Theory and Applications* **1** (1), 57 (2012).
12. G. Fugallo, A. Mattoni. Thermally induced recrystallization of textured hydrogenated nanocrystalline silicon. *Phys. Rev. B* **89** (4), 045301 (2014).
13. O. Nastand, A. Hartmann. Influence of interface and Al structure on layer exchange during aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. *J. Appl. Phys.* **88** (2), 716 (2000).
14. M. Jeon, C. Jeong, K. Kamisako. Tin induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon thin films. *Mater. Sci. Techn.* **26** (7), 875 (2010).
15. M.A. Mohiddon, M.G. Krishna. Growth and optical properties of Sn-Si nanocomposite thin films. *J. Mater. Sci.* **47** (19), 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*. Edit by A. Marcelllo (Cryst.-Sci. Technol., 2012).
18. V.V. Voitovych, V.B. Neimash, N.N. Krasko, A.G. Kolosuk, 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** (11), 1281 (2011).
19. V.B. Neimash, V.M. Poroshin, A.M. Kabaldin, V.O. Yuhymchuk, P.E. Shepelyavyi, V.A. Makara, S.Y. Larkin.

- Microstructure of thin Si–Sn composite films. *Ukr. J. Phys.* **58** (9), 865 (2013).
20. V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavii, 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** (21), 213104 (2013).
  21. V.B. Neimash, A.O. Goushcha, P.E. Shepeliavii, V.O. Yukhymchuk, V.A. Dan'ko, V. Melnyk, A. Kuzmich. Mechanism of tin-induced crystallization in amorphous silicon. *Ukr. J. Phys.* **59** (11), 1168 (2014).
  22. V.B. Neimash, A.O. Goushcha, P.E. Shepeliavii, V.O. Yukhymchuk, V.V. Melnyk, A.G. Kuzmich. Self sustained cyclic tin induced crystallization of amorphous silicon. *J. Materials Research* **30** (20), 3116 (2015).
  23. В.Б. Неймаш, А.С. Ніколенко, В.В. Стрельчук, П.Є. Шепелявий, П.М. Литвинчук, В.В. Мельник, І.В. Ольховик. Вплив лазерного світла на формування і властивості нанокристалів кремнію в шаруватих структурах a-Si/Sn/a-Si. *УФЖ* **64** (6), 517 (2019).
  24. V.B. Neimash, P.Y. Shepeliavii, A.S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, V.E. Chegel. Micro- and nanostructure of layered Si–Sn–Si films, Formed by vapor deposition. *J. Nanomaterials* **2022**, 7910708 (2022).

Одержано 14.12.22

V.B. Neimash, P.E. Shepeliavii, A.S. Nikolenko,  
V.V. Strelchuk, V.I. Chegel, I.V. Olkhoviyk, S.O. Voronov

#### THE ROLE OF TIN IN THE FORMATION OF MICRO- AND NANO-STRUCTURED SURFACES OF LAYERED Si–Sn–Si FILMS

The methods of Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and X-ray fluorescence microanalysis are used to study the influence of tin on the shape and sizes of micro- and nano-structures arising on the surface of layered Si–Sn–Si films, as well as on the formation

of Si nanocrystals in them during the tin-induced crystallization of amorphous silicon. In this work, the problems dealing with the experimental evaluation of the formation efficiency of Si nanocrystals in Si–Sn–Si films, the determination of the forms and scales of the film surface roughness, and the micro-distribution of impurities over the film surface and across the film thickness are tackled. The possibility of the formation of Si nanocrystals a few nanometers in size over most of the Si–Sn–Si film volume is experimentally confirmed. It is established for the first time that, during the production of such films using the thermal vacuum sputtering method, the thickness of a tin layer and its ratio to the thickness of silicon layers determine the shape and scale of the periodic surface relief structuring, which is important for the production of electronic devices. Quasi-spherical formations from 20 nm to 2–3  $\mu\text{m}$  in diameter turned out to be the main element of the film surface relief structuring. The surface roughness induced by them can vary from a few nanometers to several tens of nanometers, depending on the layer deposition conditions. The shape of surface formations can change from cluster-like dendrites of the fractal type to convex ellipsoids and polygons. It is shown that the primary structuring occurs as the formation of a layer of hemispherical tin microdroplets already in the course of tin deposition. The secondary structuring occurs at the stage, when the second layer of silicon is deposited onto the layer of tin hemispheres. At this stage, a layer of the amorphous semiconductor is formed on the surface of the liquid metal, and this phenomenon is studied for the first time. The so-obtained amorphous silicon has a porous structure and consists of cluster-like dendrites of the fractal type about hundreds of nanometers in scale. The smallest dendrite elements also have a quasi-spherical shape 20–50 nm in diameter. Possible applications of the obtained results are discussed.

*Keywords:* amorphous silicon, tin, thin films, surface structure, nanocrystals, thermal vacuum sputtering.