

Р.М. РУДЕНКО,¹ М.М. КРАСЬКО,² В.В. ВОЙТОВИЧ,² А.Г. КОЛОСЮК,²
В.Ю. ПОВАРЧУК,² А.М. КРАЙЧИНСЬКИЙ,² В.О. ЮХИМЧУК,³
М.В. ВОЙТОВИЧ,³ В.Я. БРАТУСЬ,³ І.А. ЗАЛОЇЛО⁴

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03680; e-mail: rudenko.rotann@gmail.com)

² Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

³ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 45, Київ 03650)

⁴ Національний університет біоресурсів і природокористування України
(Вул. Героїв Оборони, 15, Київ 03041)

ПОВЕДІНКА ВОДНЮ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТОНКИХ ПЛІВОК КРЕМНІЮ, ЛЕГОВАНИХ ОЛОВОМ

УДК 621.315.592

Досліджено поведінку домішки водню під час кристалізації тонких плівок кремнію, легованих оловом (α -SiSn). Встановлено, що у плівках α -SiSn (вміст Sn \sim 1–10 ат.%) безпосередньо після осадження (300 °C) відсутня смуга ІЧ поглинання на кремній-водневих зв'язках (область \sim 2000–2200 cm^{-1}). У нелегованому α -Si вміст водню стає меншим межні чутливості даної методики дослідження лише після відпалу при 700 °C. Факт відсутності водню у α -SiSn добре узгоджується з ЕПР дослідженнями та структурними перетвореннями плівок при термообробках, які досліджувалися методом комбінаційного розсіяння світла. Показано, що формування кристалічної фази у α -SiSn відбувається при нижчих температурах порівняно з α -Si. При цьому спостерігається кореляція між температурою кристалізації Si кластерів та концентрацією домішки олова. Враховуючи те, що олово зменшує температуру дифузії водню з об'єму плівок і, відповідно, стимулює впорядкування структури зразків, можна припустити, що домішка водню бере участь в процесах, що ведуть до зниження температури кристалізації α -SiSn.

Ключові слова: тонкоплівковий кремній, кристалізація, легування оловом, водень.

1. Вступ

Як відомо [1–6], кристалізація легованих оловом тонких плівок кремнію (α -SiSn) починається при нижчих температурах порівняно із нелегованими (α -Si). Зокрема, нами було показано [1, 4], що у α -SiSn формування кристалічної фази із середніми розмірами кристалітів менше 10 нм відбувається вже в процесі осадження на підкладку при температурі 300 °C. Це відкриває нові можливості отримання плівок нанокристалічного кремнію при відносно невисоких температурах. Однак, для цього необхідне розуміння механізму формування кристалічної фази у плівках α -SiSn.

© Р.М. РУДЕНКО, М.М. КРАСЬКО, В.В. ВОЙТОВИЧ,
А.Г. КОЛОСЮК, В.Ю. ПОВАРЧУК,
А.М. КРАЙЧИНСЬКИЙ, В.О. ЮХИМЧУК,
М.В. ВОЙТОВИЧ, В.Я. БРАТУСЬ,
І.А. ЗАЛОЇЛО, 2013

Значний вплив на структурні властивості α -Si має водень, який присутній в об'ємі плівки відразу після вирощування чи внаслідок гідрогенізації. По-перше, водень пасивує обірвані зв'язки кремнію, а, по-друге, його дифузія може спричинити релаксацію напружених зв'язків Si-Si [7–10]. При відпалі плівок α -Si в інтервалі температур 300–600 °C відбувається вихід водню з об'єму плівок [3] та упорядкування їх структури [11]. Відпали при вищих температурах ведуть до кристалізації плівок [12, 13].

Відомо також, що легування α -Si різними металічними домішками, такими як, наприклад, Ni, Al, Ag, Au, і Cu приводить до зниження температури кристалізації кремнію [14]. Крім того, згідно з [14, 15] деякі метали мають каталітичний ефект на розпад силану. Автори [14, 16] припускають, що пониження температури кристалізації α -Si:H, можливо, пов'язане з розривами Si-H зв'язків, індукованими

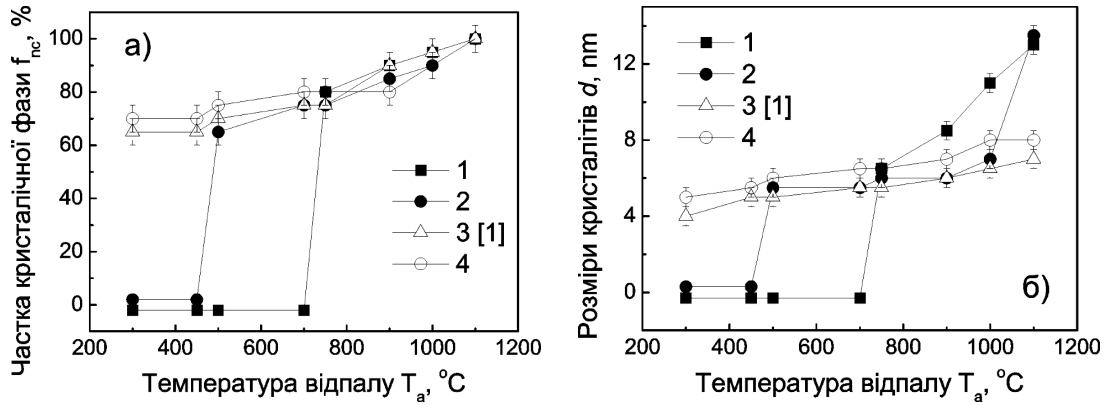


Рис. 1. Зміна відносної об'ємної частки кристалічної фази кремнію (а) та розмірів нанокристалів (б) у плівках залежно від температури ізохронного (20 хв) відпалу: 1 – a-Si, 2 – a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%), 3 – a-SiSn (Sn ~ 4 ат.%), 4 – a-SiSn (Sn ~ 10 ат.%). Спектр 3, який наведений для порівняння, було нами отримано у роботі [1]

металічними домішками при низьких температурах [14, 16].

Домішка олова також знижує температуру кристалізації аморфного кремнію [1–6] та температуру ефузії водню [2, 3]. Це означає, що зниження температури кристалізації тонких плівок a-SiSn може бути пов'язане із ефузією водню під впливом домішки олова.

Метою даної роботи було дослідити поведінку водню під час кристалізації тонких плівок кремнію, легованих оловом.

2. Експеримент

Дослідження проводилися на плівках a-Si та a-SiSn (вміст Sn ~ 1 та ~10 ат. %), отриманих методом термічного випаровування у вакуумі (~10³ Па) порошку Si і суміші порошоків Si та Sn відповідно. Плівки були осаджені на кремнієві та кварцові підкладки при температурі $T_s = 300$ °C. Товщина плівок становила ~600 нм. Домішковий склад плівок контролювався оже-електронною спектроскопією (оже-спектрометр JAMP-9500F).

Для зміни фазового складу плівки після осадження піддавалися ізохронному ($t_a = 20$ хв) відпалу в атмосфері аргону в інтервалі температур 300–1100 °C з кроком 50 °C. Дослідження фазового складу плівок проводилося на основі аналізу спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС). Спектри КРС реєструвалися при кімнатній температурі на спектрометрі Jobin Yvon T-64000. Для збудження спектрів використовувалося випромінювання Ag⁺-лазера з довжиною хвилі 488 нм. При

розкладі раманівських спектрів на смуги від аморфної та кристалічної фаз за допомогою моделі просторового обмеження фононів було оцінено середні розміри сферичних кристалітів (d) та об'ємна частка кристалічної фази (f_{nc}) для різних температур відпалів [17–19].

Концентрація водню N_H у плівках a-Si визначалась зі спектрів оптичного поглинання в ІЧ-області за методикою, описаною в роботі [20]:

$$N_H = A_{2100} I_{2100},$$

де $A_{2100} = 2,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$, $I_{2100} = \int \omega^{-1} \alpha(\omega) d\omega$ – інтегральна інтенсивність поглинання моди 2100 см^{-1} , яка відповідає водневим зв'язкам комплексів SiH_x ($x = 1, 2, \dots$), $\alpha(\nu)$ – коефіцієнт поглинання [20–22]. ІЧ-спектри реєструвалися на фур'є-спектрометрі Spectrum BXII Perkin Elmer при кімнатній температурі.

Дефекти осаджених плівок аморфного кремнію досліджувалися методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Спектри ЕПР реєструвалися при кімнатній температурі на спектрометрі X-діапазону (мікрохвильова частота $\nu \sim 9,4$ ГГц) із модуляцією магнітного поля на частоті 100 кГц. Кількість дефектів визначалась шляхом порівняння подвійних інтегралів перших похідних сигналів поглинання дослідженого зразка та еталонного із відомою кількістю спінів (MgO:Mn²⁺).

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 показано залежності частки кристалічної фази (а) та середніх розмірів кристалітів (б) у

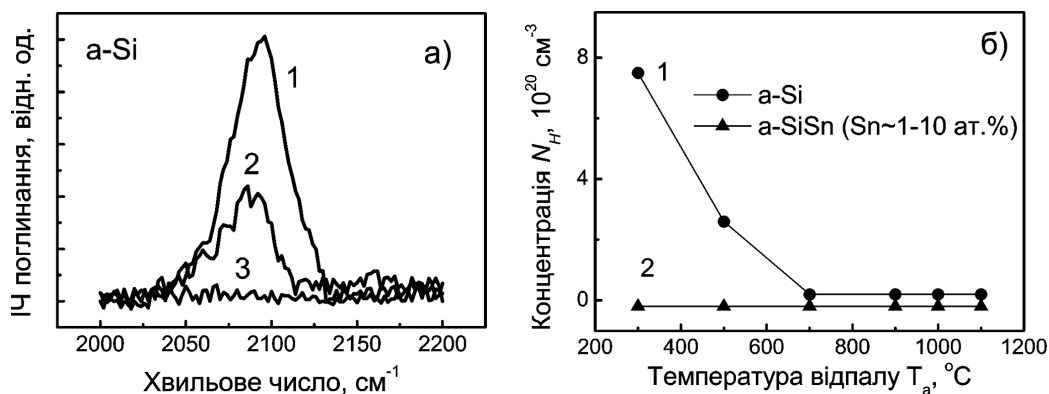


Рис. 2. Спектри оптичної густини для тонких плівок a-Si, відпалених при різних температурах (а): 1 – відразу після осадження ($T_s = 300$ °C), 2 – 500 °C, 3 – 700 °C; зміна концентрації водню у a-Si (1) та a-SiSn (Sn ~ 1–10 ат.%) (2) залежно від температури ізохронного (20 хв) відпалу (б)

зразках від температури ізохронного відпалу в інтервалі температур 300–1100 °C, визначені зі спектрів КРС. З даних залежностей видно, що плівки a-Si та a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%) безпосередньо після осадження є аморфними. Аналіз спектрів КРС обох типів структур показав, що кремнієві кристаліти в a-SiSn з'являються при нижчій температурі відпалу порівняно з a-Si: в a-SiSn при 500 °C ($f_{nc} \approx 65\%$, $d \approx 5,5$ нм), а в a-Si при 750 °C ($f_{nc} \approx 80\%$, $d \approx 6,5$ нм). Подальші відпали обох типів плівок ведуть до зростання в них частки кристалічної фази та розмірів кристалітів і при $T = 1100$ °C вони вже повністю кристалічні. Зазначимо, що збільшення середніх розмірів кремнієвих кристалітів при відпалах в інтервалі 750–1000 °C відбувається швидше у нелегованих оловом плівках. Після відпалу при 1100 °C середні розміри кристалітів стають більше 10 нм для обох типів зразків. На відміну від попередніх плівок, у структурі a-SiSn (Sn ~ 10 ат.%) зразу після осадження присутні нанокристаліти кремнію з розмірами ~5 нм, а їх частка становить ~70%. Ізохронний відпал веде до поступового росту параметрів d та f_{nc} , і після термообробки при 1100 °C $d \sim 8$ нм та $f_{nc} \sim 100\%$. Необхідно відзначити, що отримані залежності середніх розмірів кристалітів та частки кристалічної фази від температури ізохронного відпалу для плівок a-SiSn (Sn ~ 10 ат.%) є практично такими самими, як і для плівок a-SiSn (Sn ~ 4 ат.%), які ми досліджували у роботі [1] (крива 4 на рис. 1).

Паралельно із дослідженням фазового складу плівок вивчалася поведінка водню при термооб-

робках. Виявилось, що у плівках a-SiSn, на відміну від a-Si, смуга поглинання на кремній-водневих зв'язках (область $\sim 2000\text{--}2200$ cm^{-1}) не спостерігається вже одразу після осадження. На рис. 2, а наведено спектри оптичної густини для тонких плівок a-Si, відпалених при різних температурах, а на рис. 2, б показано зміну концентрації водню у a-Si та a-SiSn залежно від температури відпалу. Бачимо, що для щойно осаджених зразків a-Si концентрація водню становить $\sim 7,5 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} . З підвищенням температури термообробки інтенсивність поглинання смуги ~ 2100 cm^{-1} для a-Si зменшується, і після відпалу при 700 °C зникає зовсім, що свідчить про вихід водню з об'єму плівок (рис. 2). Після цього починається процес кристалізації a-Si (рис. 1). Концентрація Si-H_x зв'язків у a-SiSn нижча за межу чутливості методу досліджень в усьому інтервалі температур відпалу. Зазначимо, що поглинання на Sn-H зв'язках у плівках кремнію, легованих оловом, не спостерігається внаслідок переважного формування воднем зв'язків із кремнієм, ніж з оловом [2, 3, 23]. Тому можна вважати, що у структурі a-SiSn зразків, які ми досліджували, водень відсутній.

Оскільки водень у об'ємі плівок аморфного кремнію пасивує обірвані зв'язки, які є парамагнітними центрами, то його вихід зі структури a-Si, чи його відсутність у a-SiSn може знайти відображення у результатах досліджень методом ЕПР. На рис. 3 показано спектри ЕПР для щойно осаджених плівок a-Si та a-SiSn. В усіх спектрах присутня широка лінія із g -фактором $2,0051 \pm 0,0002$, типовим для обірваних зв'язків кремнію в a-Si

[24]. Концентрація парамагнітних дефектів, визначена з ЕПР спектрів у припущенні рівномірного розподілу дефектів по товщині плівок, становить $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для a-Si, $6,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%) та $1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для a-SiSn (Sn ~ 10 ат.%). Ці дані добре узгоджуються з дослідженнями ГЧ поглинання та отриманими температурними залежностями параметрів d та f_{nc} . Так, a-Si та a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%) мають аморфну структуру зразу після осадження, але кількість об'єднаних зв'язків у a-Si значно менша за рахунок пасивації їх воднем. У зразках a-SiSn (Sn ~ 10 ат.%) хоча і відсутній водень, але внаслідок більшої структурної досконалості (об'ємна частка кристалічної фази $f_{nc} \approx 70\%$) ЕПР сигнал є трохи більшим, ніж для a-Si, але значно меншим, ніж для a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%).

Як відомо, наявність олова веде до послаблення Si-H зв'язків [23], внаслідок цього ефузія водню починається при нижчих температурах [3, 23]. Необхідно зазначити, що в монокристалічному кремнії олово може прискорювати дифузію кисню [25].

Тому, спираючись на експериментальні дані, ми припускаємо, що зниження температури кристалізації a-SiSn пов'язане з розривами, спричиненими оловом, Si-H зв'язків при низьких температурах, що супроводжується ефузією водню із кремнієвої плівки та подальшою кристалізацією аморфного кремнію.

Таким чином, ми вважаємо, що ефузія водню і кристалізація кремнію – два взаємопов'язані та взаємодоповнюючі процеси, що ведуть до кристалізації аморфного кремнію. Чим більша концентрація водню чи олова у таких зразках, тим буде ефективніша кристалізація аморфного кремнію.

Так, у випадку легування оловом ~ 1 ат.% (така концентрація, скоріш за все, трохи більша за концентрацію розчинності олова в аморфному кремнії) атоми олова в основному будуть однорідно розподілені по кремнієвому зразку. Областей, з підвищеним вмістом олова, буде мало, крім цього, їх розміри будуть малими. За температури 300°C , при якій водень виходить із кремнієвої плівки, у зразках a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%) можуть утворюватися зародки кристалічної фази, однак, їх концентрація (частка кристалічної фази) і розміри занадто малі, щоб зареєструвати зміни структури досліджуваних зразків за допомогою наших методів вимірювання. На користь припущення, що у зразках

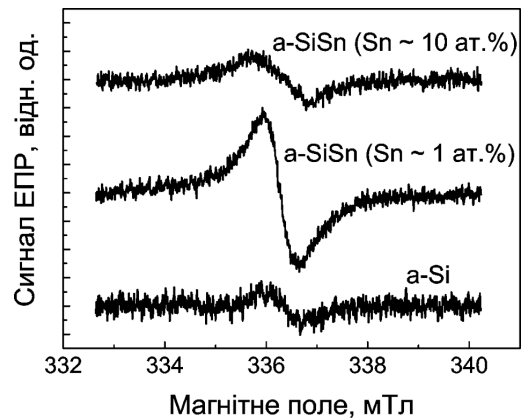


Рис. 3. Спектри ЕПР для плівок a-Si та a-SiSn, які зареєстровані в ідентичних умовах відразу після осадження

a-SiSn (Sn ~ 1 ат.%) утворюються зародки кристалічної фази при 300°C свідчить те, що фіксована нами кристалічна фаза з'являється вже при температурі 500°C . Без зародків кристалічної фази кремнію ця температура була б значно вищою.

При рівні легування оловом ~ 4 і 10 ат.% кристалізація зразків при термообробках відбувається однаково (має місце своєрідне насичення при даній температурі), і аморфно-кристалічна структура з розмірами кристалітів близько 5 нм формується вже в процесі росту плівки.

Відзначимо, що у плівках a-SiSn кристалічна фаза представлена кристалітами, середні розміри яких є меншими за 10 нм у широкому температурному діапазоні, у той час, як у нелегованих плівках кристаліти з ростом температури термообробки швидко збільшуються і стають понад 10 нм. Пояснення даного факту потребує додаткових досліджень. Можна припустити, що домішка олова впливає не лише на ефузію водню та кристалізацію кремнію, а й обмежує розміри кремнієвих кристалітів.

4. Висновки

Досліджуючи поведінку водню під час кристалізації тонких плівок a-SiSn (Sn ~ 1 – 10 ат.%) встановлено, що:

- формування кристалічної фази у a-SiSn відбувається при нижчій температурі, ніж в a-Si. При цьому спостерігається кореляція між температурою кристалізації Si кластерів та концентрацією домішки олова. А саме, аморфно-кристалічна структура починає формуватися в a-Si при 750°C ,

в *a*-SiSn (Sn ~ 1 ат.%) при 500 °С, в *a*-SiSn (Sn 4–10 ат.%) у процесі осадження на підкладку при 300 °С;

– у *a*-SiSn безпосередньо після осадження відсутня смуга ГЧ поглинання на кремній-водневих зв'язках (область ~2000–2200 см⁻¹), на відміну від *a*-Si, з об'єму якого водень повністю виходить лише після відпалу при температурі 700 °С. Даний факт добре узгоджується з ЕПР дослідженнями та структурними (фазовими) перетвореннями плівок при термообробках;

– враховуючи те, що олово зменшує температуру ефузії водню з об'єму плівок і, відповідно, стимулює впорядкування структури зразків, можна вважати, що домішка водню бере участь в процесах, що ведуть до зниження температури кристалізації *a*-SiSn;

– у *a*-SiSn кремнієві нанокристаліти мають середні розміри, менші за 10 нм у широкому температурному діапазоні термообробок, у той час, як у *a*-Si кристаліти з ростом температури відпалу швидко збільшуються і стають більшими за 10 нм. Це може свідчити про те, що домішка олова призводить до обмеження росту кремнієвих нанокристалітів.

1. R.M. Rudenko, V.V. Voitovych, M.M. Kras'ko, A.G. Kolosyuk, A.M. Kraichynskiy, V.O. Yukhymchuk, and V.A. Makara, *Ukr. J. Phys.* **58**, 769 (2013).
2. D.L. Williamson, R.C. Kerns, and S.K. Deb, *J. Appl. Phys.* **55**, 2816 (1984).
3. S. Houssaini, M. Vergnat, A. Bruson, G. Marchal, and C. Vettier, *J. Appl. Phys.* **73**, 483 (1993).
4. V.V. Voitovych, V.B. Neimash, N.N. Krasko, A.G. Kolosyuk, V.Y. Povarchuk, R.M. Rudenko, V.A. Makara, R.V. Petrunya, V.O. Juhimchuk, and V.V. Strelchuk, *Semiconductors* **45**, 1281 (2011).
5. M. Vergnat, G. Marchal, M. Piecuch, and M. Gerl, *Solid State Commun.* **50**, 237 (1984).
6. M. Vergant, G. Marchal, and M. Piecuch, *Rev. Phys. Appl.* **22**, 1803 (1987).
7. M.S. Valipa, S. Sriraman, E.S. Aydil, and D. Maroudas, *J. Appl. Phys.* **100**, 053515 (2006).
8. I.E. Tyschenko, V.P. Popov, A.B. Talochkin, A.K. Gutakovskii, and K.S. Zhuravlev, *Semiconductors* **38**, 107 (2004).
9. R.A. Street, C.C. Tsai, J. Kakalios, and W.B. Jackson, *Philos. Mag. B* **56**, 305 (1987).
10. A. Fontcuberta i Morral and P. Roca i Cabarrocas, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **35**, 165 (2006).
11. Z. Remes, M. Vanecek, A.H. Mahan, and R.S. Crandall, *Phys. Rev. B* **56**, R12710 (1997).

12. O.A. Golikova, E.V. Bogdanova, and U.S. Babakhodzhaev, *Semiconductors* **36**, 1180 (2002).
13. K. Pangal, J.C. Sturm, S. Wagner, and T.H. Buyuklimanli, *J. Appl. Phys.* **85**, 1900 (1999).
14. H. Ohmi, K. Yasutake, Y. Hamaoka, and H. Kakiuchi, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 241901 (2007).
15. T. Ohmi, A. Ohki, M. Nakamura, K. Kawada, T. Watanabe, Y. Nakagawa, S. Miyoshi, S. Takahashi, and M.S.K. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1691 (1993).
16. M. Hosssain, H.M. Meyer, H.H. Abu-Safe, H.A. Naseem, W.D. Brown, *Thin Solid Films* **510**, 184 (2006).
17. P. Mishra and K.P. Jain, *Phys. Rev. B* **64**, 073304 (2001).
18. H. Campbell and P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
19. S.V. Gajslar, O.I. Semenova, R.G. Sharafutdinov, and B.A. Kolesov, *Phys. Solid State* **46**, 1528 (2004).
20. A.A. Langford, M.L. Fleet, and B.P. Nelson, *Phys. Rev. B* **45**, 13367 (1992).
21. D. Han and K. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78**, 181 (2003).
22. P.K. Lim, W.K. Tam, L.F. Yeung, and F.M. Lam, *J. Phys. Conf. Ser.* **61**, 708 (2007).
23. M. Vergnat, N.H. Zoubir, S. Houssaini, and G. Marchal, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1647 (1995).
24. M.H. Brodsky and R.S. Title, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 581 (1969).
25. V.B. Neimash, A. Kraitchinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, C. Claeys, E. Simoen, B. Svensson, and A. Kuznetsov, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2727 (2000).

Одержано 25.09.13

*Р.М. Руденко, Н.Н. Красько,
В.В. Войтович, А.Г. Колосюк, В.Ю. Поварчук,
А.Н. Крайчинский, В.А. Юхимчук, В.Я. Братусь,
М.В. Войтович, И.А. Залоило*

ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРОДА
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК
КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ОЛОВОМ

Резюме

Исследовано поведение примеси водорода при кристаллизации тонких пленок кремния, легированных оловом (*a*-SiSn). Установлено, что в пленках *a*-SiSn (содержание Sn ~1–10 ат.%) непосредственно после осаджения (300 °С) отсутствует полоса ИК поглощения на кремний-водородных связях (область ~2000–2200 см⁻¹). В нелегированном *a*-Si содержание водорода становится меньше предела чувствительности данной методики исследования только после отжига при 700 °С. Факт отсутствия водорода в *a*-SiSn хорошо согласуется с ЭПР исследованиями и структурными преобразованиями пленок при термообработках, которые исследовались методом комбинационного рассеяния света. Показано, что формирование кристаллической фазы в *a*-SiSn происходит при более низких температурах по сравнению с *a*-Si. При этом наблюдается корреляция между температурой кристаллизации Si кластеров и concentra-

цей примеси олова. Учитывая то, что олово уменьшает температуру эффузии водорода из объема пленок и, соответственно, стимулирует упорядочение структуры образцов, можно предположить, что примесь водорода участвует в процессах, ведущих к снижению температуры кристаллизации a-SiSn.

*R. M. Rudenko, M. M. Kras'ko,
V. V. Voitovich, A. G. Kolosyuk, V. Yu. Povarchuk,
A. M. Kraichynskyi, V. O. Yukhymchuck, V. Ya. Bratus',
M. V. Voitovich, I. A. Zoloto*

BEHAVIOR OF HYDROGEN DURING CRYSTALLIZATION OF THIN SILICON FILMS DOPED WITH TIN

S u m m a r y

The behavior of a hydrogen impurity in the course of crystallization of thin silicon films doped with tin (a-SiSn films) has been studied. It is found that the band located at about 2000–

2200 cm^{-1} and corresponding to the IR absorption at silicon–hydrogen bonds is absent from the spectra of as-deposited (at a temperature of 300 °C) a-SiSn films with Sn contents within the interval of 1–10 at.%. In undoped thin silicon films (a-Si films), the hydrogen content diminishes below the sensitivity threshold of the measurement technique only after the annealing of the specimens at 700 °C. The absence of hydrogen in a-SiSn films is in good agreement with the results of EPR studies and the results of Raman scattering studies of structural transformations in thermally treated films. It is shown that the formation of crystalline phases in a-SiSn occurs at lower temperatures as compared to those in a-Si, with a correlation taking place between the crystallization temperature for Si clusters and the concentration of the tin impurity. Taking into account that tin reduces the temperature of the hydrogen effusion from the film volume and, accordingly, stimulates the ordering in the specimen structure, it is possible to consider that hydrogen impurity takes part in the processes that result in a decrease of the crystallization temperature for a-SiSn.