

Р.М. РУДЕНКО,¹ В.В. ВОЙТОВИЧ,² М.М. КРАСЬКО,² А.Г. КОЛОСЮК,²
А.М. КРАЙЧИНСЬКИЙ,² В.О. ЮХИМЧУК,³ В.А. МАКАРА¹

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

² Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03650)

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

ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ НА СТРУКТУРУ ТА КРАЙ ВЛАСНОГО ПОГЛИНАННЯ ТОНКОПЛІВКОВОГО КРЕМНІЮ, ЛЕГОВАНОГО ОЛОВОМ

УДК 621.315.592

Досліджено вплив ізохронного відпалу в діапазоні 350–1100 °С на структурні властивості та край власного поглинання тонких плівок кремнію, легованих оловом (a-SiSn). Отримано, що у структурі a-SiSn (олова ~4 ат. %), на відміну від нелегованого a-Si, зразу після осадження присутні нанокристали кремнію (розмір кристалітів ~4 нм, частка кристалічної фази ~65%). Показано, що ізохронний відпал a-SiSn в діапазоні 350–1100 °С поступово збільшує розміри нанокристалів кремнію в аморфній матриці до ~7 нм, а частку кристалічної фази до ~100%. Кристалізація нелегованого оловом a-Si починається лише при температурах відпалу більше 700 °С. Проаналізовано вплив олова на оптичну ширину забороненої зони a-Si залежно від температури ізохронного відпалу.

Ключові слова: тонкоплівковий кремній, легування оловом, кристалізація, оптична заборонена зона, ізохронний відпал.

1. Вступ

Тонкоплівковий кремній є перспективним матеріалом для оптоелектронних приладів, у тому числі для сонячних елементів. Особливо актуальними є двофазні аморфно-кристалічні структури кремнію, які відзначаються більшою стабільністю параметрів до дії світла [1, 2]. При цьому важливим завданням є розробка технологій отримання тонких аморфно-кристалічних плівок кремнію із наперед заданими властивостями, коли температура кристалізації є відносно невисокою.

Як відомо [3–6], легування плівок кремнію металічними домішками (Al, Au, Ni і т.п.) дозволяє понизити температуру їх кристалізації. У роботі [7] нами було експериментально встановлено, що легування оловом також приводить до формування нанокристалічної фази в аморфній матриці крем-

нію, і це відбувається вже в процесі осадження кремнію на підкладку при температурі 300 °С.

Іншим способом впливу на властивості тонкоплівкового кремнію є термічні обробки. Відомо [1, 8], що відпали при температурах, вищих за 350 °С, ведуть до суттєвих змін властивостей сформованих плівок аморфного кремнію. Тому для оптимізації технології синтезу плівок аморфно-кристалічного кремнію, зокрема легованого оловом, необхідно детально вивчити процеси, які відбуваються в плівках при підвищеній температурі.

Метою даної роботи було дослідження впливу високотемпературного ізохронного відпалу на структурні властивості та край власного поглинання тонких плівок кремнію, легованих оловом.

2. Експеримент

Дві серії зразків було виготовлено методом термічного випаровування порошку монокристалічного Si (I-ша серія зразків) та суміші порошоків монокристалічного Si та Sn (II-га серія зразків). Процес росту плівок здійснювався у вакуумі (~10⁻³ Па)

© Р.М. РУДЕНКО, В.В. ВОЙТОВИЧ, М.М. КРАСЬКО,
А.Г. КОЛОСЮК, А.М. КРАЙЧИНСЬКИЙ,
В.О. ЮХИМЧУК, В.А. МАКАРА, 2013

на кремнієві та кварцові підкладки при температурі $T_s = 300$ °С. Товщина плівок становила 200–600 нм. Домішковий склад плівок контролювався оже-електронною спектроскопією (оже-спектрометр JAMP-9500F). У плівках II-ї серії вміст Sn становив ~ 4 ат. %.

Для дослідження впливу термообробок на структурні та оптичні властивості сформованих плівок обидві серії зразків піддавалися ізохронному ($t_a = 20$ хв) відпалу в атмосфері аргону в діапазоні температур від 350 до 1100 °С з кроком 50 °С. Інформацію про структуру та фазовий склад досліджуваних плівок було отримано із аналізу спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС), які реєструвалися при кімнатній температурі. Для збудження спектрів використовувався Ag⁺-лазер з довжиною хвилі 488 нм. Для дослідження краю власного поглинання вимірювалися спектри пропускання зразків у діапазоні 1,4–2,8 еВ на спектрофотометрі SHIMADZU UV-2450.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 показано спектри КРС зразків I-ї та II-ї серії після осадження та подальших ізохронних відпалів. Нелеговані плівки зразу після осадження (крива 1, рис. 1, а) та після ізохронних відпалів до температури 700 °С (крива 2, рис. 1, а) мають аморфну структуру, про що свідчить присуття на спектрах широка смуга з максимумом поблизу 480 cm^{-1} [9–11]. Відпал при $T_a = 750$ °С приводить до появи вузького пічка з максимумом поблизу 517 cm^{-1} (крива 3, рис. 1, а), який означає наявність кристалічної фази кремнію у структурі зразків *a*-Si [9–11]. Після наступних більш високотемпературних відпалів відбувається високочастотний зсув положення пічка до 522 cm^{-1} (крива 4, рис. 1, а) та різке зростання інтенсивності смуги. Таке положення пічка є характерним для кристалічного кремнію [9–11].

У плівках кремнію з оловом (*a*-SiSn), на відміну від нелегованих *a*-Si, нанокристали кремнію у структурі плівок присутні зразу після осадження (пічок з максимумом поблизу 508 cm^{-1} на кривій 1, рис. 1, б). Із зростанням температури ізохронного відпалу поступово відбувається зростання інтенсивності цього пічка та його зміщення у високочастотну область. Після відпалу при 1100 °С максимум пічка знаходиться поблизу 518 cm^{-1} (крива 4, рис. 1, б).

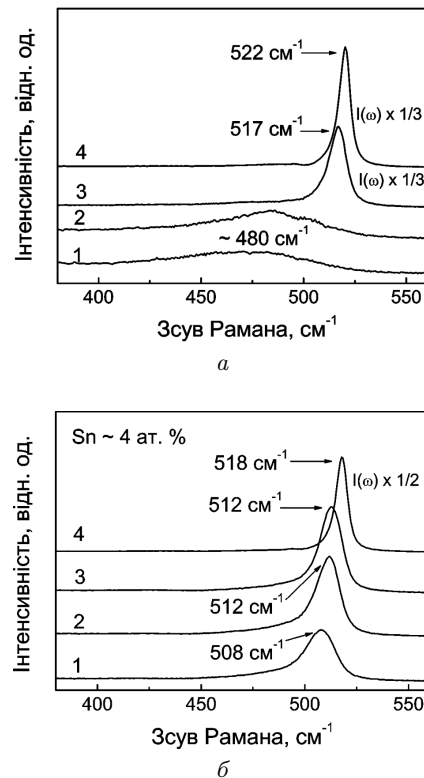


Рис. 1. Спектри КРС, отримані на зразках I (а) та II серії (б) зразу після осадження (1) та після ізохронних відпалів (2 – 700 °С, 3 – 750 °С, 4 – 1100 °С)

За допомогою моделі просторового обмеження фононів [9–11] ми проаналізували експериментальні спектри КРС для визначення впливу температури ізохронного відпалу на об'ємну частку кристалічної фази кремнію (f_{nc}) та розміри кристалітів (d) у плівках *a*-Si та *a*-SiSn. Отримані значення структурних параметрів d та f_{nc} наведено у таблиці.

З таблиці бачимо, що у структурі *a*-SiSn зразу після осадження присутні кристаліти з розмірами близько 4 нм, а їх об'ємна частка становить $\sim 65\%$. Ізохронний відпал *a*-SiSn в діапазоні 350–1100 °С дозволяє поступово збільшити розміри нанокристалів в аморфній матриці від ~ 4 нм до ~ 7 нм, при цьому об'ємна частка кристалічної фази зростає від $\sim 65\%$ до 100%.

У той самий час кристалізація нелегованих оловом плівок *a*-Si починається лише при температурах відпалу, більших за 700 °С. Після термообробки при 750 °С близько 80% об'єму плівки ста-

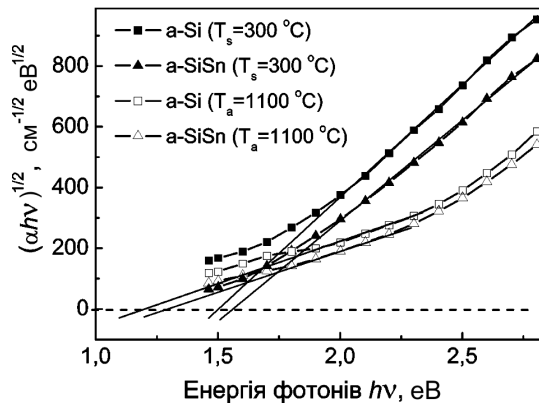


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання *a-Si* та *a-SiSn* зразків вихідних ($T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$) та відпалених при $T_a = 1100\text{ }^\circ\text{C}$. Екстраполяція лінійної частини до нуля дає значення E_g

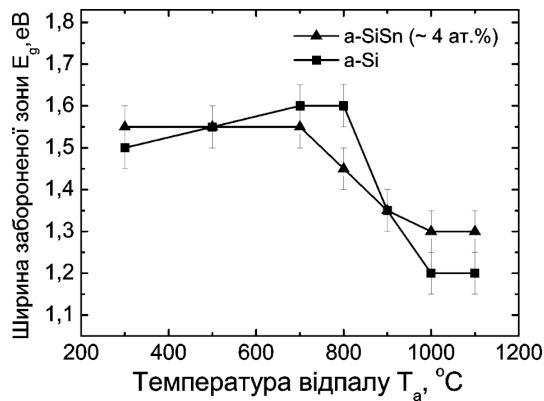


Рис. 3. Залежність ширини оптичної забороненої зони плівок *a-Si* та *a-SiSn* від температури ізохронного (20 хв) відпалу

новить кристалічна фаза з розмірами кристалітів $\sim 6,5$ нм (див. таблицю). Із збільшенням температури ізохронного відпалу відбувається швидке зростання частки кристалічної фази та розмірів кристалітів. Після відпалу при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ $f_{nc} \approx 100\%$ та $d > 10$ нм.

Значення ширини забороненої зони (E_g) аморфно-кристалічних плівок кремнію можна визначити за допомогою співвідношення Тауца: $\alpha(h\nu)h\nu = B(h\nu - E_g)^2$, де α – коефіцієнт оптичного поглинання, B – коефіцієнт пропорційності [12–14]. Для цього спектри поглинання будують у координатах $(\alpha h\nu)^{1/2}$ від $h\nu$. Екстраполяція до нуля лінійної частини спектра дасть значення E_g . На рис. 2 показано спектральні залежності $(\alpha h\nu)^{1/2}$ від $h\nu$

для вихідних *a-Si*, *a-SiSn* зразків ($T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$) та відпалених при $T_a = 1100\text{ }^\circ\text{C}$. Бачимо, що для вихідних зразків лінійні частини спектрів знаходяться в діапазоні $2\text{ eV} \leq h\nu \leq 2,8\text{ eV}$, а для відпалених зразків лінійна ділянка скоротилася і змістилася в бік менших енергій ($1,8\text{ eV} \leq h\nu \leq 2,3\text{ eV}$). Отримані значення E_g наведено у таблиці.

На рис. 3 наведено залежності оптичної ширини забороненої зони плівок *a-Si* та *a-SiSn* від температури ізохронного відпалу. Бачимо, що для щойно осаджених плівок *a-SiSn* $E_g \approx 1,55\text{ eV}$ і не змінюється при ізохронному відпалі до $700\text{ }^\circ\text{C}$. Для щойно осаджених плівок *a-Si* $E_g \approx 1,50\text{ eV}$ і при ізохронному відпалі до $800\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається невелике зростання до $1,60\text{ eV}$, що згідно з [15] може бути спричинено зменшенням внутрішніх напружень внаслідок упорядкування структури. Після відпалу зразків *a-Si* при температурах, більших за $800\text{ }^\circ\text{C}$, відбувається поступове зменшення E_g , і після відпалу при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ширина забороненої зони має значення $\sim 1,2\text{ eV}$, яке близьке до ширини забороненої зони кристалічного кремнію при кімнатній температурі ($1,12\text{ eV}$). Для зразків *a-SiSn* величина E_g починає зменшуватися при температурах, більших за $700\text{ }^\circ\text{C}$, і після відпалу при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ $E_g \approx 1,3\text{ eV}$.

Структурні та оптичні параметри досліджуваних зразків

Група зразків	$T\text{ }^\circ\text{C}$	$d \pm 0,5$, нм	$f_{nc} \pm 5$, %	$E_g \pm 0,05$, eV
<i>a-Si</i>	300	0	0	1,5
	500	0	0	1,55
	700	0	0	1,6
	750	6,5	80	1,6
	800	7,0	85	1,6
	900	8,5	90	1,35
	1000	11,0	95	1,2
<i>a-SiSn</i>	1100	13,0	100	1,2
	300	4,0	65	1,55
	500	5	70	1,55
	700	5,5	75	1,55
	750	5,5	75	1,5
	800	5,5	80	1,45
	900	6,0	90	1,35
	1000	6,5	95	1,3
	1100	7,0	100	1,3

Вище було показано, що структура плівок, леггованих оловом після відпалу при 1100 °С, є повністю кристалічною із середніми розмірами кристалітів ~ 7 нм, а $E_g \approx 1,3$ еВ. Це добре узгоджується із теоретичними розрахунками роботи [16], де показано, що ширина забороненої зони нанокристалів кремнію діаметром 7 нм повинна бути $\sim 1,35$ еВ.

4. Висновки

Досліджуючи вплив ізохронного відпалу в діапазоні 350–1100 °С на структурні властивості та край власного поглинання тонких плівок a -SiSn отримано, що:

- у структурі a -SiSn зразків (олова ~ 4 ат.%), на відміну від нелегованих a -Si, присутні нанокристали кремнію відразу після осадження (розмір кристалітів ~ 6 нм, частка кристалічної фази $\sim 65\%$);

- ізохронний відпал a -SiSn в діапазоні 350–1100 °С поступово збільшує середні розміри нанокристалів кремнію в аморфній матриці до ~ 7 нм, а частку кристалічної фази до $\sim 100\%$. Кристалізація нелегованого оловом a -Si починається лише при температурах відпалу, більших за 700 °С, і при 1100 °С структура стає повністю кристалічною з розмірами кристалітів більше 10 нм;

- зразу після напилення оптична ширина забороненої зони a -SiSn становить $\sim 1,55$ еВ, а для a -Si – $\sim 1,5$ еВ;

- після відпалу зразків a -Si при температурах більших за 800 °С та зразків a -SiSn більших за 700 °С відбувається поступове зменшення оптичної ширини забороненої зони до $\sim 1,2$ еВ та $\sim 1,3$ еВ відповідно ($T_a = 1100$ °С).

1. V.P. Afanasiev, A.S. Gudovskikh, A.Z. Kazak-Kazakevich, A.P. Sazanov, I.N. Trapeznikova, and E.I. Terukov, *Semiconductors* **38**, 221 (2004).
2. A.V. Shah, H. Schade, M. Vanecsek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, and J. Bailat, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **12**, No. 23, 113 (2004).
3. M. Vergant, G. Marchal, and M. Picuch, *Rev. Phys. Appl.* **22**, 1803 (1987).
4. M. Jeon, H. Uchiyama, and K. Kamisako, *Mater. Lett.* **63**, 246 (2009).
5. R.S. Wagner and W.C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).

6. J.A. Schmidt, N. Budini, P. Rinaldi, R.D. Arce, and R.H. Buitrago, *J. Phys. Conf. Ser.* **167**, ID 012046 (2009).
7. 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, and V.V. Strelchuk, *Semiconductors* **45**, 1281 (2011).
8. A.V. Vasin, A.V. Rusavsky, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, V.I. Kushnirenko, S.P. Starik, and V.G. Stepanov, *Semiconductors* **39**, 572 (2005).
9. P. Mishra and K.P. Jain, *Phys. Rev. B.* **64**, 073304 (2001).
10. H. Campbell and P.M. Fauchet, *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
11. S.V. Gajsler, O.I. Semenova, R.G. Sharafutdinov, and B.A. Kolesov, *Phys. Solid State* **46**, 1528 (2004).
12. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Phys. Status Solidi* **15**, 627 (1966).
13. G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, T.D. Moustakas, B. Brooks, and Y. Goldstein, *J. Phys. (Paris)* **42** (C4), 301 (1981).
14. G.P. Kuz'min, M.E. Karasev, E.M. Khokhlov, N.N. Kononov, S.B. Korovin, V.G. Plotnichenko, S.N. Polyakov, V.I. Pustovoy, and O.V. Tikhonovitch, *Laser Physics* **10**, 939 (2000).
15. S. Roorda, S. Doorn, W.C. Sinke, P.M.L.O. Scholte, and E. van Loenen, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1880 (1989).
16. Y.M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **62**, 5109 (2000).

Одержано 06.03.13

*Р.Н. Руденко, В.В. Войтович,
Н.Н. Красько, А.Г. Колосюк, А.Н. Крайчинский,
В.О. Юхимчук, В.А. Макара*

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И КРАЙ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ

Резюме

Исследовано влияние изохронного отжига в диапазоне 350–1100 °С на структурные свойства и край собственного поглощения тонких пленок кремния, легированных оловом (a -SiSn). Получено, что в структуре a -SiSn (олова ~ 4 ат.%), в отличие от нелегированного a -Si, сразу после осаднения присутствуют нанокристаллы кремния (размер кристаллитов ~ 4 нм, доля кристаллической фазы $\sim 65\%$). Показано, что изохронный отжиг a -SiSn в диапазоне 350–1100 °С постепенно увеличивает размеры нанокристаллов кремния в аморфной матрице до ~ 7 нм, а долю кристаллической фазы до $\sim 100\%$. Кристаллизация нелегированного оловом a -Si начинается только при температурах отжига выше 700 °С. Проанализировано влияние олова на оптическую ширину запрещенной зоны a -Si в зависимости от температуры изохронного отжига.

*R.M. Rudenko, V.V. Voitovych,
M.M. Kras'ko, A.G. Kolosyuk, A.M. Kraichynskyi,
V.O. Yukhymchuk, V.A. Makara*

INFLUENCE OF HIGH
TEMPERATURE ANNEALING ON THE STRUCTURE
AND THE INTRINSIC ABSORPTION EDGE
OF THIN-FILM SILICON DOPED WITH TIN

S u m m a r y

Influence of isochronal annealing in the range of 350–1100 °C on the structural properties and the intrinsic absorption edge

in thin silicon films doped with tin (*a*-SiSn) has been studied. It is found that as-deposited *a*-SiSn films with a tin content of about 4 at.%, unlike undoped *a*-Si ones, contain silicon nanocrystals with a crystallite size of about 4 nm and a crystalline fraction of about 65%. It is shown that, in the course of isochronal annealing of *a*-SiSn specimens in the interval of 350–1100 °C, the size of silicon nanocrystals in the amorphous matrix gradually increases to about 7 nm, and the fraction of crystalline phase to about 100%. Crystallization in undoped *a*-Si is observed only after the annealing at temperatures above 700 °C. The influence of tin on the optical band gap in *a*-Si as a function of the isochronal annealing temperature is analyzed.