

## Влияние олова на процессы формирования нанокристаллов кремния в тонких пленках аморфной матрицы $\text{SiO}_x$

© В.В. Войтович<sup>†</sup>, Р.Н. Руденко\*, А.Г. Колосюк<sup>+</sup>, Н.Н. Красько<sup>+</sup>, В.О. Юхимчук<sup>‡</sup>,  
М.В. Войтович<sup>‡</sup>, С.С. Пономарев<sup>‡</sup>, А.Н. Крайчинский<sup>+</sup>,  
В.Ю. Поварчук<sup>+</sup>, В.А. Макара\*

<sup>†</sup> Институт физики Национальной академии наук Украины,  
03650 Киев, Украина

\* Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко (физический факультет),  
03680 Киев, Украина

<sup>‡</sup> Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,  
03650 Киев, Украина

(Получена 16 октября 2012 г. Принята к печати 20 февраля 2013 г.)

Исследовано влияние примеси олова на процессы формирования кристаллов кремния наноразмеров в тонких пленках аморфной оксидно-кремниевой матрицы ( $a\text{-SiO}_x$ ,  $x \approx 1.15$ ). Установлено, что примесь олова ускоряет процесс кристаллизации аморфного кремния. После температурной обработки в атмосфере аргона кристаллиты кремния в оксидно-кремниевой матрице с оловом ( $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$ ) имеют меньшие размеры (6–9 нм) по сравнению с кристаллитами в  $a\text{-SiO}_x$  ( $\geq 10$  нм). Показано, что в  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  объемная доля кристаллической фазы после отжига при температурах 800–1100°C возрастает от 20 до 80%. В то же время в образцах без олова кристаллическая фаза кремния появляется только после отжига при температурах 1000 и 1100°C, а объемная доля кристаллической фазы составляет 45 и 65% соответственно.

### 1. Введение

Оксидно-кремниевые пленки ( $\text{SiO}_x$ ) с имеющимися в них нанокристаллами кремния (nc-Si) способны излучать интенсивный свет в видимой и ближней инфракрасной (ИК) областях. Кроме этого, тонкопленочные кремниевые материалы со смешанной (аморфно-кристаллической) структурой характеризуются большей стабильностью параметров по сравнению с аморфными структурами [1]. Контролируя соотношение аморфной и кристаллической фаз таких пленок (концентрацию, размеры нанокристаллов кремния), можно управлять их оптическими и электрическими свойствами. Ранее [2] нами было показано, что примесь олова (Sn) в аморфном Si ( $a\text{-Si}$ ) значительно снижает температуру его кристаллизации и способствует уменьшению размеров нанокристаллов кремния.

Цель данной работы — исследовать влияние олова на процессы формирования нанокристаллического кремния в тонких пленках оксида кремния.

### 2. Методика экспериментов

Нами впервые были получены оксидно-кремниевые пленки с оловом ( $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$ ,  $x \approx 1.15$ ) и без олова ( $a\text{-SiO}_x$ ,  $x \approx 1.15$ ) методом термического испарения смеси порошков  $\text{SiO}_2$  и монокристаллических Si, Sn на кварцевые и кремниевые подложки. Для первой (контрольной) группы образцов были использованы смесь порошков  $\text{SiO}_2$  и монокристаллического Si в соотношении по объему 3 : 1. Вторая группа образцов была получена путем добавления к контрольной смеси  $\text{SiO}_2$

и Si порошка Sn (1/100 часть по отношению к монокристаллическому Si). Процесс испарения смеси порошков и осаждения на подложки осуществлялся в вакууме (давление  $\sim 10^{-4}$  Па) резистивным методом из танталовой лодочки. Температура подложки при осаждении составляла 150°C. Толщина сформированных пленок, измеренная микроинтерферометром МИИ-4 непосредственно после их осаждения на подложку, составила  $\sim 500$  нм.

Для модификации структурных свойств напыленные пленки подвергались термической обработке в атмосфере аргона в интервале температур 400–1100°C с шагом 100°C. Время термообработки при каждой температуре составляло 30 мин.

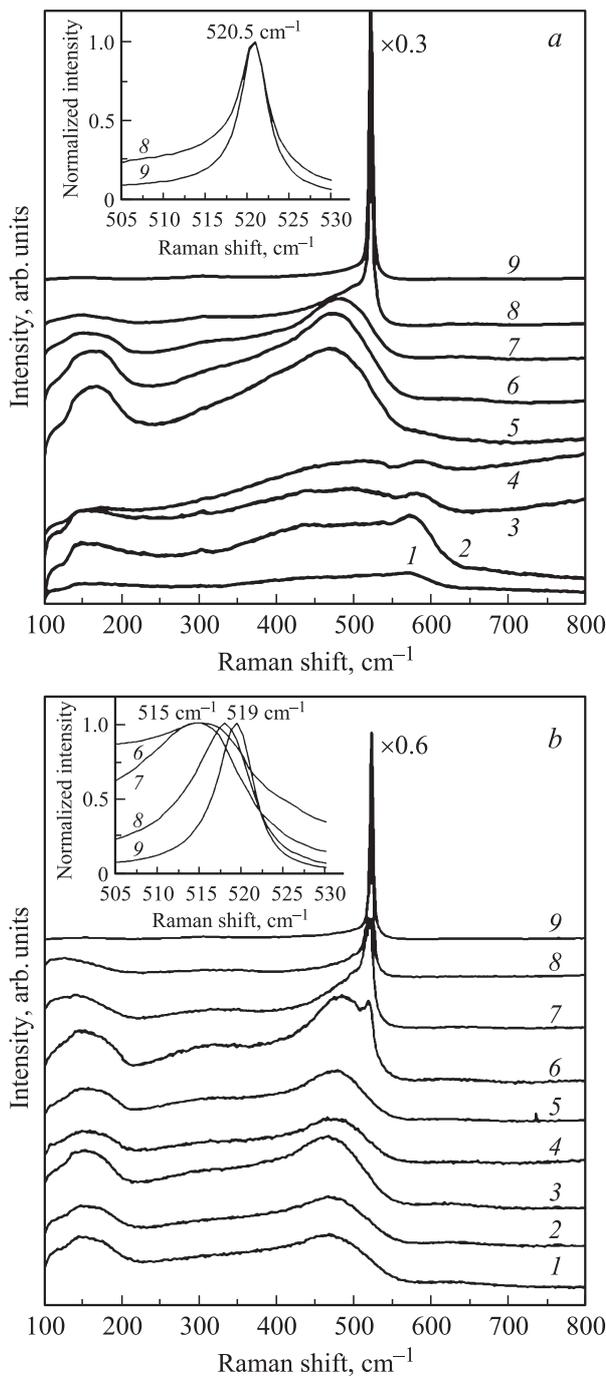
Информация о составе (значение индекса стехиометрии  $x$ ) и структурных особенностях оксидной фазы  $\text{SiO}_x$  была получена с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии. Для этого регистрировались ИК спектры пропускания пленок  $a\text{-SiO}_x$  и  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  с помощью фурье-спектрометра Spectrum BXII Perkin Elmer в области антисимметричных валентных колебаний Si–O–Si. С использованием известной зависимости между частотой основной полосы колебаний Si–O–Si и значением индекса стехиометрии  $x$  [3] для свеженапыленных пленок получена величина  $x \approx 1.15$ .

Структура осажденной кремниевой пленки после каждого шага отжига исследовалась методом анализа спектров комбинационного рассеяния света (КРС), которые регистрировались при комнатной температуре на спектрометре T-64000 фирмы Jobin Yvon. Для возбуждения спектров использовалось излучение  $\text{Ar}^+$ -лазера с длиной волны 488 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре.

<sup>†</sup> E-mail: vvoitovych@yahoo.com

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры комбинационного рассеяния света для исходных и термообработанных в диапазоне температур  $T_a = 400\text{--}1100^\circ\text{C}$  образцов  $a\text{-SiO}_x$  (a) и  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  (b). Из экспериментальных кри-



**Рис. 1.** Спектры КРС образцов  $a\text{-SiO}_x$  (a) и  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  (b), исходных (1) и термообработанных при 400 (2), 500 (3), 600 (4), 700 (5), 800 (6), 900 (7), 1000 (8), 1100 $^\circ\text{C}$  (9). На вставках показаны изменения положения и формы полос, характерных для нанокристаллического кремния.

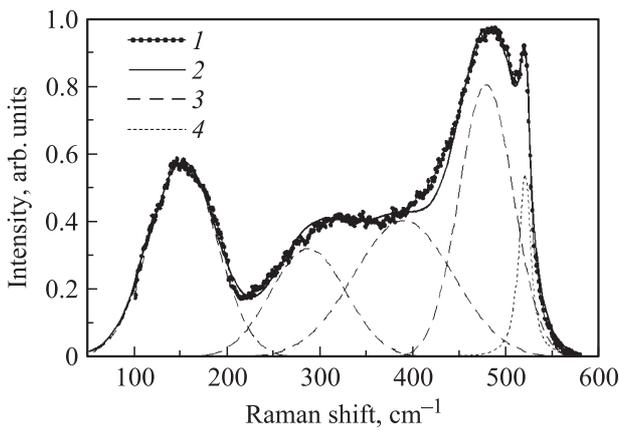
вых видно, что в исходных и отожженных до температуры  $T_a = 900^\circ\text{C}$  образцах  $a\text{-SiO}_x$  проявляются линии, характерные для аморфного кремния [2,4]: ТА ( $\sim 145\text{ cm}^{-1}$ ), LA ( $\sim 305\text{ cm}^{-1}$ ), LO ( $\sim 365\text{ cm}^{-1}$ ), ТО ( $\sim 475\text{ cm}^{-1}$ ). Полоса, характерная для кристаллической фазы ( $\sim 520.5\text{ cm}^{-1}$ ), появляется лишь в случаях отжига при температурах 1000 и 1100 $^\circ\text{C}$  [5–7], причем положение максимума полосы от кристаллической фазы с ростом температуры не меняется.

В то же время в образцах  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  кристаллическая фаза появляется уже при температуре 800 $^\circ\text{C}$ . Таким образом, примесь олова существенно расширяет температурный диапазон для формирования и роста нанокристаллического кремния в оксидной матрице. Кроме этого, в  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$ , отожженном при температуре 800 $^\circ\text{C}$ , положение максимума линии, характерной для нанокристаллов Si, составляет  $\sim 515\text{ cm}^{-1}$ . С увеличением температуры отжига от 800 до 1100 $^\circ\text{C}$  наблюдается высокочастотный сдвиг данной линии от 515 до 519  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, b, вставка), что свидетельствует об увеличении размеров нанокристаллов.

Отметим, что для исходной пленки без Sn и структур, отожженных в диапазоне температур от 150 до 600 $^\circ\text{C}$ , в спектрах КРС проявляются бесструктурные широкие полосы в области от 10 до 600  $\text{cm}^{-1}$ . Как видно из рис. 1, a, данные спектры (кривые 1–4) существенно отличаются от спектра КРС аморфного кремния (рис. 1, a, кривые 5–7). Во-первых, в спектрах не проявляется характерная для аморфного кремния полоса ТО с максимумом в области 470–480  $\text{cm}^{-1}$ , во-вторых, в спектрах (кривые 1–4) имеются полосы с максимумами в области 570–580  $\text{cm}^{-1}$ . Отметим, что вышеупомянутые кривые не соответствуют также и спектрам  $\text{SiO}_x$  с  $1 \leq x \leq 2$  (см., например, работы [8,9]). Подобные спектры КРС были получены нами также при формировании пленок распылением SiO на различные типы подложек с последующими отжигами в диапазоне температур от 150 до 700 $^\circ\text{C}$  (спектры не приводятся). Для пленок, сформированных при высоких температурах отжига (800–1000 $^\circ\text{C}$ ), регистрировался спектр КРС, характерный для аморфного кремния.

Подобные спектральные особенности в области от 10 до 600  $\text{cm}^{-1}$  проявлялись в спектрах КРС от пленок  $\text{SiO}_x$ , которые изучались другими авторами [10,11]. В частности, в работе [10] исследовали пленки, сформированные магнетронным распылением мишеней Si и  $\text{SiO}_2$ , изменяя их массовую долю и варьируя температуру отжига. Наличие подобных спектральных особенностей объясняли проявлением в спектрах плотности фоновых состояний, которая теоретически рассчитывалась для 33 и 45 атомных кремниевых кластеров в работе [12].

В работе [11] методом спектроскопии КРС изучались пленки  $\text{SiO}_x$ , полученные термическим распылением SiO в разреженной атмосфере кислорода. Спектральные особенности в области от 10 до 600  $\text{cm}^{-1}$  объясняются формированием сетки колец  $\text{SiO}_x$  из 8 и 6 атомов. Мы



**Рис. 2.** Разложение спектра КРС образца  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$ , отожженного при  $800^\circ\text{C}$ , на составляющие компоненты, характерные для аморфного и нанокристаллического кремния: 1 — экспериментальный спектр; 2 — теоретическая кривая  $I(\nu)$ ; 3 — характерные для аморфного кремния линии ТА ( $\sim 145\text{ см}^{-1}$ ), LA ( $\sim 305\text{ см}^{-1}$ ), LO ( $\sim 365\text{ см}^{-1}$ ), ТО ( $\sim 475\text{ см}^{-1}$ ); 4 — полоса, соответствующая нанокристаллическому кремнию ( $\sim 515\text{ см}^{-1}$ ).

считаем, что более вероятным объяснением полосы в области  $570\text{--}580\text{ см}^{-1}$  является формирование именно сетки тетраэдров  $\text{Si}-(\text{O}_2\text{Si}_2)$ ,  $\text{Si}-(\text{O}_3\text{Si})$  и  $\text{Si}-(\text{O}_4)$ , которые при температуре  $700^\circ\text{C}$  разрушаются, и при этом атомы кремния идут на формирование аморфных кластеров.

Для более детального анализа структуры исследуемых пленок (определение изменения соотношения аморфной и кристаллической фаз кремния с температурой отжига, размеров и концентрации нанокристаллического кремния) экспериментальные спектры КРС описывались теоретической зависимостью от частоты суммарного вклада  $I(\nu) = I_A(\nu) + I_C(\nu)$  аморфной,  $I_A(\nu)$ , и кристаллической,  $I_C(\nu)$ , фаз кремния (для примера см. рис. 2),

$$I_A(\nu) = B_A \exp\left[-\frac{8(\nu - \nu_A)^2 \ln 2}{2\Gamma_A^2}\right], \quad (1)$$

$$I_C(\nu) = B_C \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2/4) 4\pi q^2 dq}{[\nu - \nu(q)]^2 + (\Gamma_C/2)^2}, \quad (2)$$

где  $B_A$ ,  $B_C$  — константы,  $\nu_A = 480\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_C = 520.5\text{ см}^{-1}$  — частоты полос оптических фононов аморфного и кристаллического Si,  $\Gamma_A = 70\text{ см}^{-1}$ ,  $\Gamma_C = 3\text{ см}^{-1}$  их полуширины (ширины на полувысоте) при температуре  $T = 300\text{ K}$ ;  $q$  — длина волнового вектора фононов, выраженная в единицах  $2\pi/a_0$ , где  $a_0 = 0.357\text{ нм}$  — постоянная решетки  $c\text{-Si}$ ;  $\nu(q)$  — закон дисперсии оптических фононов, который хорошо аппроксимируется в случае кремния зависимостью  $\nu(q) = \nu_C (1 - 0.18q^2)$  [13–19].

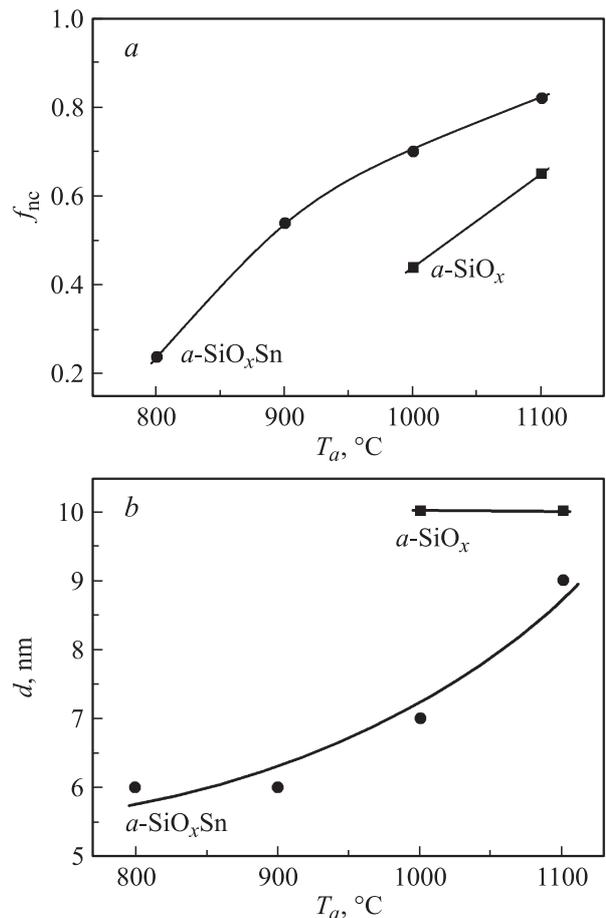
Относительная объемная доля nc-Si в аморфной кремниевой фракции находилась из следующего соотноше-

ния [18,20–22]:

$$f_{nc} = \frac{\int I_C(\nu) d\nu / \int I_A(\nu) d\nu}{\sigma_0 + \int I_C(\nu) d\nu / \int I_A(\nu) d\nu}, \quad (3)$$

где  $\sigma_0 = \sigma_C/\sigma_A$  — отношение интегральных сечений комбинационного рассеяния в кристаллической,  $\sigma_C$ , и аморфной,  $\sigma_A$ , фазах кремния, выраженное формулой  $\sigma_0 = 0.1 + \exp(-d/d_0)$ , где  $d$  — средний диаметр нанокристаллов,  $d_0 = 25\text{ нм}$  [17,19].

Относительная объемная доля кремниевых нанокристаллов и их размеры для исследуемых структур, что показано на рис. 3, определялись с помощью формулы (3) в результате описания экспериментальных спектров (рис. 1) формулами (1) и (2). Видно, что после отжига при высоких температурах ( $1000$  и  $1100^\circ\text{C}$ ) объемная часть кристаллической фазы в пленках  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  больше, чем в образцах без олова на  $20\text{--}30\%$  (рис. 3, а). При этом объемная доля кристаллической фазы в  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  уже после термообработки при  $800^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 25\%$ , а после отжига при  $900^\circ\text{C}$  больше, чем в  $a\text{-SiO}_x$  после термообработки при температуре  $1000^\circ\text{C}$ . При этом во всем диапазоне температурной обработ-



**Рис. 3.** Изменения относительной объемной доли кристаллической фазы кремния  $f_{nc}$  (а) и размеров нанокристаллов  $d$  (б) в пленках  $a\text{-SiO}_x$  и  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  в зависимости от температуры отжига.

ки (800–1100°C) размеры кристаллитов кремния в  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  пленках растут от 6 до 9 нм соответственно, в отличие от структур  $a\text{-SiO}_x$ , где размеры кристаллитов после термообработки при 1000 и 1100°C не меняются и составляют  $\geq 10$  нм (рис. 3, б).

#### 4. Заключение

Установлено, что в образцах  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  кристаллизация аморфных включений кремния происходит при температуре ( $T_a = 800^\circ\text{C}$ ), которая существенно ниже, чем в образцах без олова ( $T_a = 1000^\circ\text{C}$ ), т.е. наличие в матрице  $\text{SiO}_x$  незначительной доли атомов олова расширяет температурный диапазон зарождения и роста нанокристаллического кремния. Теоретическое моделирование и анализ спектров комбинационного рассеяния света исследуемых пленок позволили оценить средний размер и относительную объемную долю кристаллической фазы кремния. Установлено, что в образцах с оловом нанокристаллы Si образуются меньших размеров по сравнению с пленками без олова. Объемная часть кристаллической фазы в пленках  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  пленках больше, чем в образцах без олова. На основе сделанных оценок средние размеры кристаллитов кремния в  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  составляют 6–9 нм, а в  $a\text{-SiO}_x$  более 10 нм. Таким образом, показано, что легирование оловом оксидно-кремниевых пленок может быть одним из эффективных методов управления их структурными и соответственно оптическими и электронными свойствами.

#### Список литературы

- [1] A. Shan, E. Vallat-Shauvain, P. Torres, J. Meier, U. Kroll, C. Hof, C. Droz, M. Goerlitzer, N. Wyrtsch, M. Vanecek. *Mater. Sci. Engin.*, **69–70**, 219 (2000).
- [2] В.В. Войтович, В.Б. Неймаш, Н.Н. Красько, А.Г. Колосюк, В.Ю. Поварчук, Р.М. Руденко, В.А. Макара, Р.В. Петруня, В.О. Юхимчук, В.В. Стрельчук. *ФТП*, **45**, 1331 (2005).
- [3] M. Nakamura, Y. Mochizuki, K. Usami. *Sol. St. Commun.*, **50**, 1079 (1984).
- [4] A.A. Sirenko, J.R. Fox, L.A. Akimov, X.X. Xi, S. Ruvimov, Z. Liliental-Weber. *Sol. St. Commun.*, **113**, 553 (2000).
- [5] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Sol. St. Commun.*, **39**, 625 (1981).
- [6] H. Campbell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58** (10), 739 (1986).
- [7] P. Mishra, K.P. Jain. *Phys. Rev. B*, **64**, 073 304 (2001).
- [8] F.L. Galeener. *J. Non-Cryst. Sol.*, **71**, 373 (1985).
- [9] Y. Wang, X. Liao, H. Diao et al. *Science in China (Ser. A)*, **45** (10), (2002).
- [10] Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 4823 (1996).
- [11] E. Monticone, A.M. Rossi, M. Rajterit, R.S. Gonnelli, V. Lacquaniti, G. Amato. *Phil. Mag. B*, **80** (4), 523 (2000).
- [12] J.L. Feldman, E. Kaxiras, X.-P. Li. *Phys. Rev. B*, **44**, 8334 (1991).
- [13] L.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Sol. St. Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [14] С.В. Гайслер, О.И. Семенова, Р.Г. Шарафутдинов, Б.А. Колесов. *ФТТ*, **46**, 1484 (2004).
- [15] J. Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 200 (1996).
- [16] G. Faraci, S. Gibilisco, P. Russo, A.R. Pennisi, S.L. Rosa. *Phys. Rev. B*, **73**, 033 307 (2006).
- [17] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **39**, 1348 (1997).
- [18] A.T. Voutsas, M.K. Hatalis, J. Boyce, A. Chiang. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6999 (1995).
- [19] Н.Е. Маслова, А.А. Антоновский, Д.М. Жигунов, В.Ю. Тимошенко, В.Н. Глебов, В.Н. Семиногов. *ФТП*, **44**, 1074 (2010).
- [20] E. Bustarred, M.A. Hachicha. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1675 (1988).
- [21] V. Paillard, P. Puech, M.A. Laguna, R. Carles. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1921 (1999).
- [22] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee, K. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 534 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Influence of tin on the processes of silicon nanocrystals formation in the thin films of the amorphous $\text{SiO}_x$ matrix

V.V. Voitovych<sup>+</sup>, R.M. Rudenko<sup>\*</sup>, A.G. Kolosiuk<sup>+</sup>, M.M. Krasko<sup>+</sup>, V.O. Juhimchuk<sup>‡</sup>, M.V. Voitovych<sup>‡</sup>, S.S. Ponomarov<sup>‡</sup>, A.M. Kraitchinskii<sup>+</sup>, V.Yu. Povarchuk<sup>+</sup>, V.A. Makara<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine

<sup>\*</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv (Faculty of Physics), 03187 Kiev, Ukraine

<sup>‡</sup> Laskaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** Influence of tin impurity on the processes of formation of nanosize crystalline silicon in the thin films of amorphous silicon oxide matrix ( $a\text{-SiO}_x$ ,  $x \approx 1.15$ ) is investigated. It is found that the tin impurity accelerates the process of crystallization of amorphous silicon. After temperature treatment in argon atmosphere sizes of silicon nanocrystals in matrix Si oxide with tin ( $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$ ) are less (6–9 nm) in comparison to  $a\text{-SiO}_x$  ( $\geq 10$  nm). It has been shown that the fraction of crystalline phase in  $a\text{-SiO}_x\text{Sn}$  films after annealing at the temperatures of 800–1100°C grows from 20 to 80%. At the same time, in samples without tin the crystal phase of silicon appears only after annealing at the temperatures of 1000 and 1100°C, and the volume fraction of a crystal phase is 45 and 65%, respectively.