

**Влияние ростовых параметров на структуру и температурную стабильность пленок  $\text{BaSi}_2$  на подложках  $\text{Si}(111)$  для перспективных солнечных элементов***Н. Г. Галкин, В. Л. Дубов, Д. В. Фомин, К. Н. Галкин, С. А. Пячин*

*Методом высокотемпературного (800 °С) твердофазного (одноступенчатого и двухступенчатого) отжига на кремниевых подложках с ориентацией (111) сформированы поликристаллические и ориентированные пленки дисилицида бария ( $\text{BaSi}_2$ ) толщиной до 100 нм. Однофазность пленок и их оптическая прозрачность ниже 1,25 эВ доказана по данным рентгеновской дифракции и оптических спектроскопических методов. Установлено, что ориентированные пленки  $\text{BaSi}_2$  проявляют преимущественную ориентацию кристаллитов [(301), (601)] и [(211), (411)] параллельных плоскости (111) в кремнии. В ориентированных пленках обнаружены проколы, плотность которых и размеры уменьшаются при увеличении времени остывания после отжига при 800 °С. Расчет межплоскостных расстояний в решетке  $\text{BaSi}_2$  для выращенных пленок показал сжатие объема элементарной ячейки на 2,7 % для поликристаллической пленки, а для ориентированных пленок  $\text{BaSi}_2$  на: 4,67 % (10 минут остывания) и 5,13 % (30 минут остывания). При исследовании спектров комбинационного рассеяния света с изменяемой мощностью лазерного излучения установлено, что наибольшей устойчивостью обладают ориентированные пленки  $\text{BaSi}_2$ , которые перспективны для создания солнечных элементов на кремнии. Определена максимальная плотность мощности лазерного луча ( $3 \times 10^9 \text{ Вт/м}^2$ ), которая не приводит к началу разрушения данных пленок.*

*Ключевые слова:* дисилицид бария, кремний, пленки, кристаллическая структура, морфология, оптические свойства, стабильность к излучению, солнечный элемент.

**Ссылка:** Галкин Н. Г., Дубов В. Л., Фомин Д. В., Галкин К. Н., Пячин С. А. // Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. № 4. С. 345.

**Reference:** N. G. Galkin, V. L. Dubov, D. V. Fomin, K. N. Galkin, and S. A. Pyachin, Usp. Prikl. Fiz. 7 (4), 345 (2019).

**Введение**

Повышение эффективности потребления энергоресурсов требует уделить повышенное

внимание солнечной энергетике. Поскольку самым распространенным материалом для этих целей в настоящее время является кремний [1], то значительный интерес вызывают

Галкин Николай Геннадьевич<sup>1,2</sup>, гл.н.с., д.ф.-м.н., профессор.

Дубов Виктор Леонидович<sup>1</sup>, м.н.с. НОЦ.

Фомин Дмитрий Владимирович<sup>1</sup>, директор НОЦ, к.ф.-м.н.

Галкин Константин Николаевич<sup>2</sup>, н.с., к.ф.-м.н.

Пячин Сергей Анатольевич<sup>3,4</sup>, зам. директора по науке, д.ф.-м.н.

<sup>1</sup>Амурский государственный университет. Россия, 675027, г. Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21. Тел. +7(4162) 234-726. E-mail: 7dubov7@mail.ru

<sup>2</sup>Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН.

Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5.

<sup>3</sup>Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН.

Россия, 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153.

<sup>4</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тихоокеанский государственный университет».

Россия, 680035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136.

Статья поступила в редакцию 14 февраля 2019 г.

© Галкин Н. Г., Дубов В. Л., Фомин Д. В., Галкин К. Н., Пячин С. А., 2019

кремнийсодержащие соединения, обладающим полупроводниковыми свойствами. В настоящее время наиболее активно рассматриваются материалы с шириной запрещенной зоны большей, чем у кремния. В этом ряду одним из основных материалов является орторомбический дисилицид бария  $\text{BaSi}_2$ , ширина запрещенной зоны которого составляет не менее 1,3 эВ [2–4]. Этот интерес вызван тем, что данный материал не только обладает большой шириной запрещенной зоны, но также имеет высокую плотность электронных состояний около края поглощения, что приводит к быстрому росту коэффициента поглощения до  $3 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$  при энергии фотонов около 1,5 эВ [3, 4]. Следующими факторами перспективности использования  $\text{BaSi}_2$  в элементах солнечной энергетики являются: 1) большая в диффузионная длина неосновных носителей (до 10 мкм [5]); 2) большое время жизни неосновных носителей (до 10 мкс [6,7]) и 3) высокая подвижность носителей при комнатной температуре (электронов около  $800 \text{ см}^2/(\text{В с})$  и дырок  $200\text{--}300 \text{ см}^2/(\text{В с})$  [8]).

Столь высокие параметры были обнаружены в эпитаксиальных пленках  $\text{BaSi}_2$ , сформированных на кремнии методом молекулярно-лучевой эпитаксии [2–8]. На основе гетеродиодов  $\text{BaSi}_2/\text{Si}$  была исследована эффективность фотопреобразования и получен КПД преобразования не менее 9 % [9]. Данный метод является достаточно дорогим, поэтому в последние годы развернуты работы по росту и исследованию свойств пленок  $\text{BaSi}_2$ , выращенных более дешевыми методами, а именно, магнетронным распылением [10, 11] и вакуумным термическим испарением из дисилицида бария при температурах подложки до  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  [12, 13]. Для улучшения свойств выращенных пленок  $\text{BaSi}_2$  обозначенными методами, как правило, использовали кратковременные отжиги при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  [14]. Однако такие отжиги выполнялись после роста в отдельных камерах, содержащих инертный газ, и требовали защиты от окисления. Совмещение ростовых процедур с высокими температурными режимами при твердофазной эпитаксии начали исследовать в работах [15–17], где диапазон температур роста был расширен от  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однако в полученных пленках отсутствовал ориентированный рост кристаллитов  $\text{BaSi}_2$ .

Данная статья посвящена исследованию влияния температуры отжига и предварительно сформированной затравки на возможность упорядоченного роста  $\text{BaSi}_2$  на подложках кремния с ориентацией (111), что подразумевает также учет влияния скорости остывания после высокотемпературного отжига на формирование микротрещин и определение устойчивости выращенных пленок к высокоинтенсивному лазерному излучению. Все эти факторы влияют на возможность использования рассматриваемых пленок  $\text{BaSi}_2$  на кремниевых подложках для создания солнечных элементов с концентраторами солнечного излучения.

### Эксперимент

Рост пленок дисилицида бария на кремниевых подложках проводили в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере VARIANPHI-590 с базовым вакуумом  $2 \times 10^{-10}$  Торр, оснащенной двухпролетным Оже-анализатором (PHIModel 15-255G), держателем на три образца, кварцевым датчиком толщины, а также источниками кремния и бария.

Подложки для образцов вырезались размерами  $15 \times 5 \text{ мм}^2$  из промышленной шайбы *n*-типа проводимости Si(111) с удельным сопротивлением 5–7,5 Ом см. После чего они подвергались стандартной процедуре очистки: на первом этапе – в растворе аммиака, пергидроля и деионизованной воды в соотношении 1:1:5 для очистки от органических загрязнений в течение 10 мин при температуре  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , а на втором этапе – в растворе соляной кислоты, пергидроля и деионизованной воды (1:1:6) для удаления оставшихся атомов на поверхности кремния в течение такого же времени и при такой же температуре.

Источник кремния с размерами  $15 \times 5 \text{ мм}^2$  вырезался из шайбы FZN100 Si(111) с удельным сопротивлением 50–75 Ом см и подвергался той же процедуре очистки, что и подложки для образцов.

Источник бария (Ba, 99,96 %) подготавливался после загрузки всех образцов и источника кремния по следующей методике: из слитка находящегося в минеральном масле вырезалась гранула длиной 7 мм и диаметром 3 мм, далее данная гранула несколько раз ме-

ханически очищалась скальпелем под слоем гептана, после чего помещалась в танталовую трубку диаметром 3 мм с отверстием диаметром около 1 мм. Танталовая трубка с загруженным барием незамедлительно помещалась в СВВ-камеру, которая откачивалась системой безмасляной откачки до давления  $10^{-4}$  Торр, после чего начиналась откачка магниторазрядным насосом. Такая процедура обеспечивала минимизацию окисления бария на воздухе.

В СВВ-камере кремниевые подложки подвергались длительной дегазации при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов, после чего осуществляли 3–4 кратковременных (по 3 с) отжига при  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  с паузами в 10 минут. Источник кремния дегазировался в течение 10 мин при температуре  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а источник Ва дегазировался длительное время с постепенным увеличением температуры до темно-красного (примерно  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) свечения танталовой трубки. Калибровка скоростей осаждения Ва и Si проводилась с помощью пьезоэлектрического датчика осаждения SyconInstrument. Были установлены следующие скорости осаждения:  $0,6\text{ нм/мин}$  для бария и  $0,4\text{ нм/мин}$  для кремния. Контроль чистоты поверхности кремния и формирования пленок бария и кремния проводили методами Оже-электронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами.

В результате ростовых экспериментов были сформированы три образца. На образец № 1 при комнатной температуре были соосаждены барий и кремний в течение 100 мин, после чего он был подвержен кристаллизации при температуре  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 60 минут. Формирование образцов № 2 и № 3 начинали с роста затравочного слоя, который получали соосаждением  $20\text{ нм}$  Ва и Si при температуре  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Далее на оба образца соосадили  $80\text{ нм}$  Ва и Si при комнатной температуре.

Кристаллизацию выращенных слоев смесей проводили в два этапа. На первом этапе происходила кристаллизация смеси при  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 60 минут. Температура отжига  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  была выбрана исходя из условий минимизации десорбции бария из смеси и условий полного силицидообразования [3]. Затем оба образца (№ 2 и № 3) были подвергнуты рекристаллизации при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение

60 минут. Отличие данных образцов состояло в различном времени их остывания для уменьшения растрескивания пленки дисилицида бария, которое вызывается сильной разницей в коэффициентах термического расширения дисилицида бария ( $(17,4, 14,9$  и  $14,8)\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  вдоль  $a$ -,  $b$ - и  $c$ -осей элементарной ячейки соответственно [18]), и кремния ( $4,15\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  [19]) и возникающими сжимающими напряжениями в пленке  $\text{BaSi}_2$ . Образец № 2 охлаждался 10 мин путем пошагового уменьшения тока через образец, а для образца № 3 это время было увеличено до 30 мин.

После выгрузки образцов из СВВ-камеры морфологию поверхности пленок дисилицида бария исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Hitachi TM-1000. Структуру и фазовый состав образцов определяли методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) на дифрактометре ДРОН-7 с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54\text{ \AA}$ ). Угол скольжения  $\theta$  между рентгеновским пучком и плоскостью образца составлял от  $5^\circ$  до  $45^\circ$ , что соответствует глубине анализа до  $10\text{ мкм}$  (объемный режим). Спектры оптического отражения и пропускания выращенных образцов измеряли на автоматическом спектрофотометре Hitachi U-3010 в диапазоне энергий  $1,0$ – $6,2\text{ эВ}$  (с интегрированной сферой при  $1,5$ – $6,2\text{ эВ}$ ) и на Фурье-спектрофотометре BrukerVertex 80v в инфракрасном диапазоне длин волн ( $1$ – $100\text{ мкм}$ ). Спектры комбинационного рассеяния, излучаемые светом с длиной волны  $488\text{ нм}$ , регистрировали также при комнатной температуре на спектрофотометре LabRam HR 800.

## Результаты и обсуждения

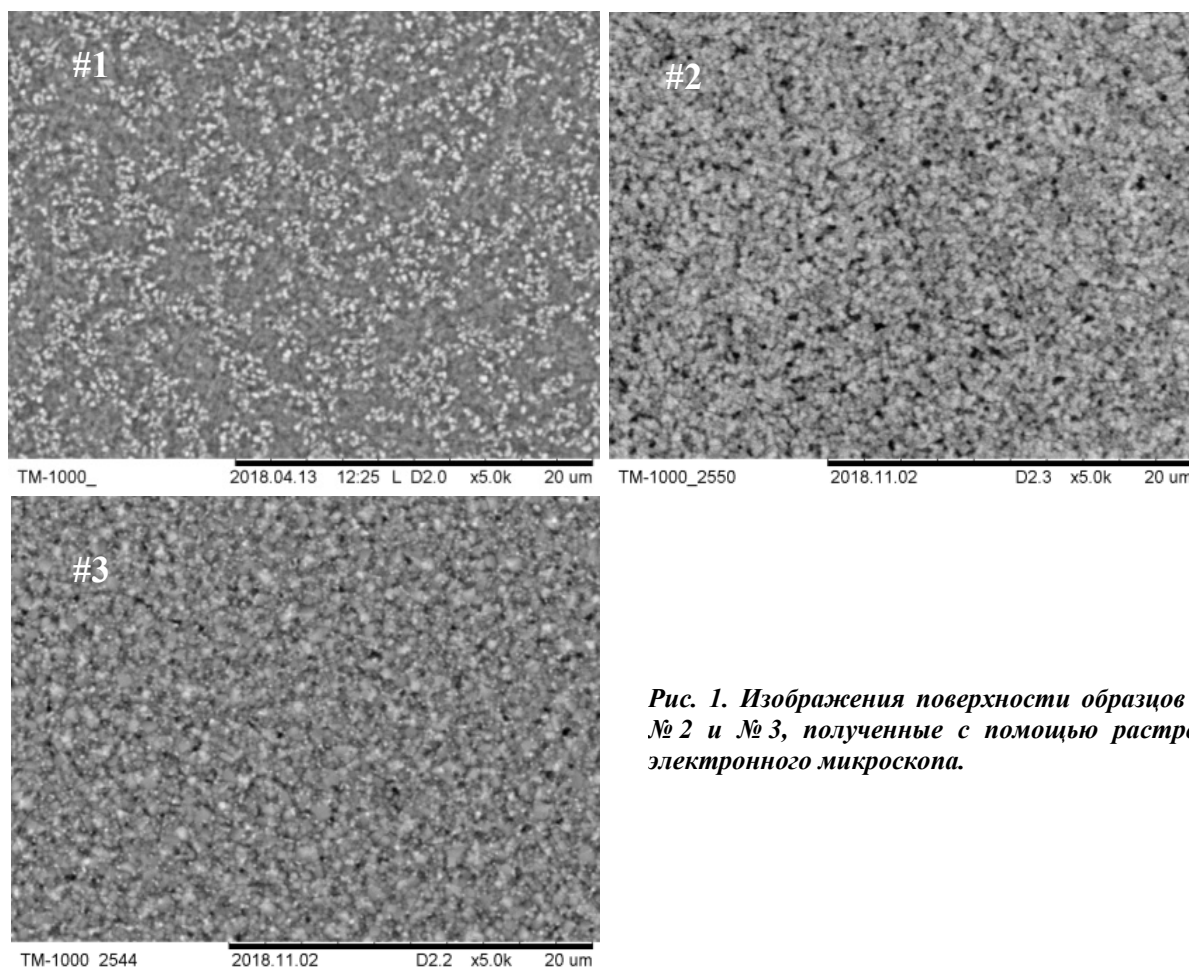
Исследования морфологии поверхности образцов (рис. 1) показали, что наблюдается сильная шероховатость пленок, они покрыты сетью микротрещин. Максимальная плотность микротрещин наблюдается для образца № 1, который после отжига при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  подвергался резкому выключению тока в течение 1 минуты, что приводило к напряжениям дисилицида бария при таком быстром остывании. Для образцов № 2 и № 3 остывание было более медленное, что привело к соответствующему

уменьшению плотности микротрещин с увеличением времени остывания. Во всех трех случаях средний размер зерен составил 0,1–0,3 мкм, которые квазиравномерно распределены по поверхности, но для образца № 1 (рис. 1, а) это распределение менее однородно, чем для двух других образцов (рис. 1, б, в). Также можно указать на наличие пор во всех трех образцах, в первом образце поверхностная плотность пор минимальна, а для второго и третьего образцов она возрастает.

Увеличение плотности пор с размерами в единицы микрон для второго и третьего образцов можно связать с двухступенчатой процедурой отжига при двух температурах 600 °С и 800 °С. На первом этапе отжига произошло силицидообразование, и сформировалась поликристаллическая пленка дисилицида бария, что было ранее установлено в нашей работе по данным рентгеновской дифракции при температурах отжига 600 °С и 700 °С [17]. Увеличение температуры отжига до 800 °С обеспечило рекристаллизацию поликристаллов с выделением преимущественных направ-

лений дисилицида бария на поверхности кремния (111) по данным работ [17]. Кристаллиты дисилицида бария с иными направлениями по отношению к кремнию могли начать объединяться с кристаллитами выделенных направлений, что могло привести к усилению диффузионного массопереноса и увеличению шероховатости пленки. Увеличение продолжительности остывания до 30 минут после отжига при температуре 800 °С фактически привело к росту эффективного времени отжига и, как следствие, к уменьшению плотности проколов (см. рис. 1, в).

Исследования кристаллической структуры выращенных пленок методом рентгеновской дифракции (рис. 2) подтвердило лучшую ориентацию кристаллитов  $BaSi_2$  в пленках на образцах № 2 и № 3. Для данных образцов характерны две группы близких ориентаций кристаллитов относительно подложки: (211) и (411), (301) и (601). Доминирующими являются ориентации (301) и (601), которые обеспечивают максимально выгодное сопряжения с плоскостью кремния (111). Остальные две,



**Рис. 1.** Изображения поверхности образцов № 1, № 2 и № 3, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

т. е. (211) и (411) менее выгодны, но также заметны. Остальные ориентации подавлены при рекристаллизации за счет объединения с малыми кристаллитами других ориентаций. Последнее, как видно на рис. 1, б, приводит к формированию проколов в пленке  $\text{BaSi}_2$ . В отличие от них, для образца № 1 (рис. 2) наблюдаются дополнительные пики, что свидетельствует о большем количестве кристаллитов с различными ориентациями в данной пленке и коррелирует с отсутствием для нее большого массопереноса и выраженных проколов по данным РЭМ (рис. 1, а).

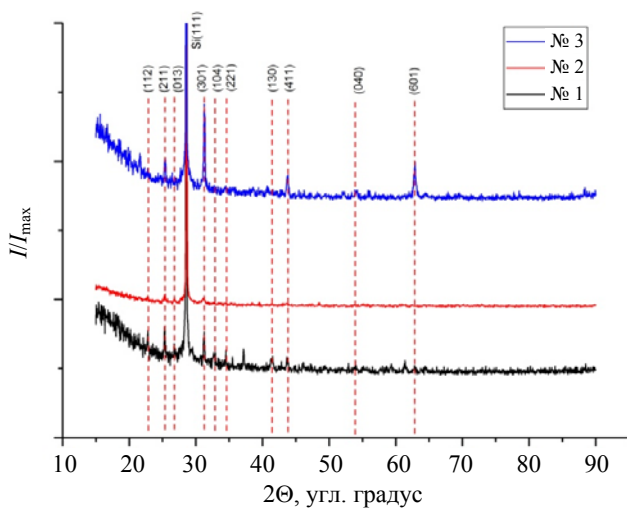


Рис. 2. Рентгеноструктурные спектры тонких пленок дисилицида бария (№ 1, № 2 и № 3) на кремнии. Пунктирными линиями выделены табличные значения для различных межплоскостных расстояний в орторомбическом  $\text{BaSi}_2$  [21].

Отношение интенсивностей пиков дисилицида бария к интенсивности пика кремния (111) позволяют утверждать о более толстой сформированной пленке в образце № 3. Далее сумнением толщины идут образцы № 1 и № 2. Расчеты по формуле Шеррера [20] позволили определить размеры кристаллитов, а именно, 43 нм – для образца № 1 и 29 нм – для образцов № 2 и № 3. Исходя из полученной оценки размеров кристаллитов, можно утверждать, что при первом высокотемпературном отжиге для образца № 1 параллельно с силицидообразованием идет укрупнение кристаллитов. Но при этом время отжига недостаточно для выделения преимущественной ориентации зерен относительно кремниевой подложки. Затравочный слой для образцов № 2 и № 3 приводит к формированию кри-

сталлитов двух преимущественных ориентаций с кремниевой подложкой, которые при твердофазном отжиге осажденной смеси  $\text{Ba-Si}$  конкурируют друг с другом, в результате чего ограничивается скорость роста кристаллитов и их размер получается меньше, чем у кристаллитов образца № 1. Для всех трех образцов обнаружено, что пики рентгеновской дифракции смещены в сторону меньших углов по сравнению с табличными данными для объемного  $\text{BaSi}_2$  [21], что свидетельствует о сжатии элементарной ячейки  $\text{BaSi}_2$  в пленке после ее высокотемпературного и длительного отжига.

Аналогичное сжатие было обнаружено в наших образцах, сформированных при температурах 600 °С и 700 °С [17]. Наибольшее сжатие объема элементарной ячейки  $\text{BaSi}_2$  наблюдается у образца № 3, эффективное время отжига которого при 800 °С максимально с учетом медленного остывания в течение 30 минут.

Примененная методика определения параметров кристаллической решетки [22] по данным рентгеноструктурного анализа предназначена, прежде всего, для поликристаллических или порошковых образцов с большим количеством ориентаций зерен, что увеличивает точность определения межплоскостных расстояний и постоянных решеток. В нашем случае для образцов № 2 и № 3 количество направлений кристаллитов сократилось до 4–6, что привело к увеличению ошибки постоянных кристалла при расчетах до 0,5 %. Однако эта ошибка существенно меньше, чем рассчитанная величина сжатия относительно имеющихся табличных данных для объемного  $\text{BaSi}_2$  [21] (см. таблицу).

Таблица

Рассчитанные из межплоскостных расстояний [21] постоянные решетки орторомбического  $\text{BaSi}_2$  для эталонного поликристаллического образца и пленок в образцах № 1, № 2 и № 3

Образец	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\varepsilon$ , %
эталон $\text{BaSi}_2$	8,92	6,8	11,58	702,397	–
№ 1	8,893	6,670	11,521	683,4	-2,70
№ 2	8,905	6,637	11,324	669,616	-4,67
№ 3	8,868	6,673	11,255	666,333	-5,13

Исследование выращенных образцов методами оптической спектроскопии на пропус-

кание системы «пленка-подложка» в ближнем ИК-диапазоне (рис. 3, а) показало, что пропускание возрастает с двумя максимумами в диапазоне от 1,2 до 0,6 эВ и приближается к пропусканию подложки кремния. Спектры зеркального отражения представлены на рис. 3, б. Видно, что в области частичной прозрачности пленок  $\text{BaSi}_2$  вплоть до 0,7 эВ коэффициент отражения пленок изменяется от 0,37 для образца № 2 до 0,42 для образца № 1. При этом сумма коэффициента отражения и величины пропускания ( $R + T$ ) должна быть близка к 1 [23]. Однако в нашем случае эта величина изменяется от 0,83 (образец № 2) до 0,92 (образец № 1) при 0,7 эВ. При энергии фотонов 1,0 эВ сумма  $R + T$  находится в диапазоне 0,70–0,82, что соответствует большому рассеянию (от 18 % до 30 %) и не позволяет с достаточной точностью провести расчеты оптических постоянных пленок около границы их фундаментального поглощения 1,0–1,25 эВ. При этом вклад пленок дисилицида бария в спектрах пропускания при энергиях фотонов

0,6–1,0 эВ является заметным по отношению к кремниевой подложке. Поэтому с учетом толщины пленок дисилицида бария (не менее 100 нм – по причине наличия интерференции в пленках в области полной прозрачности кремниевой подложки [23]) коэффициент поглощения в них в этой области может изменяться от  $1 \times 10^3$  до  $1 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Столь высокое несобственное поглощение является следствием высокой плотности дефектных уровней, которые распределены в запрещенной зоне дисилицида бария и на которых происходит интенсивное поглощение фотонов. Уровни дефектов возникают из-за оборванных связей между нанокристаллами, а также из-за примесных атомов, встраивающихся в решетку  $\text{BaSi}_2$  или в ее междоузлия. Однако поглощение света в системе  $\text{BaSi}_2/\text{Si}$  (рис. 3, а) при энергиях фотонов 1,1–1,25 эВ несколько выше, чем в Si-подложке. Это позволяет качественно судить о фундаментальном крае поглощения в  $\text{BaSi}_2$ , который составляет не менее 1,25 эВ.

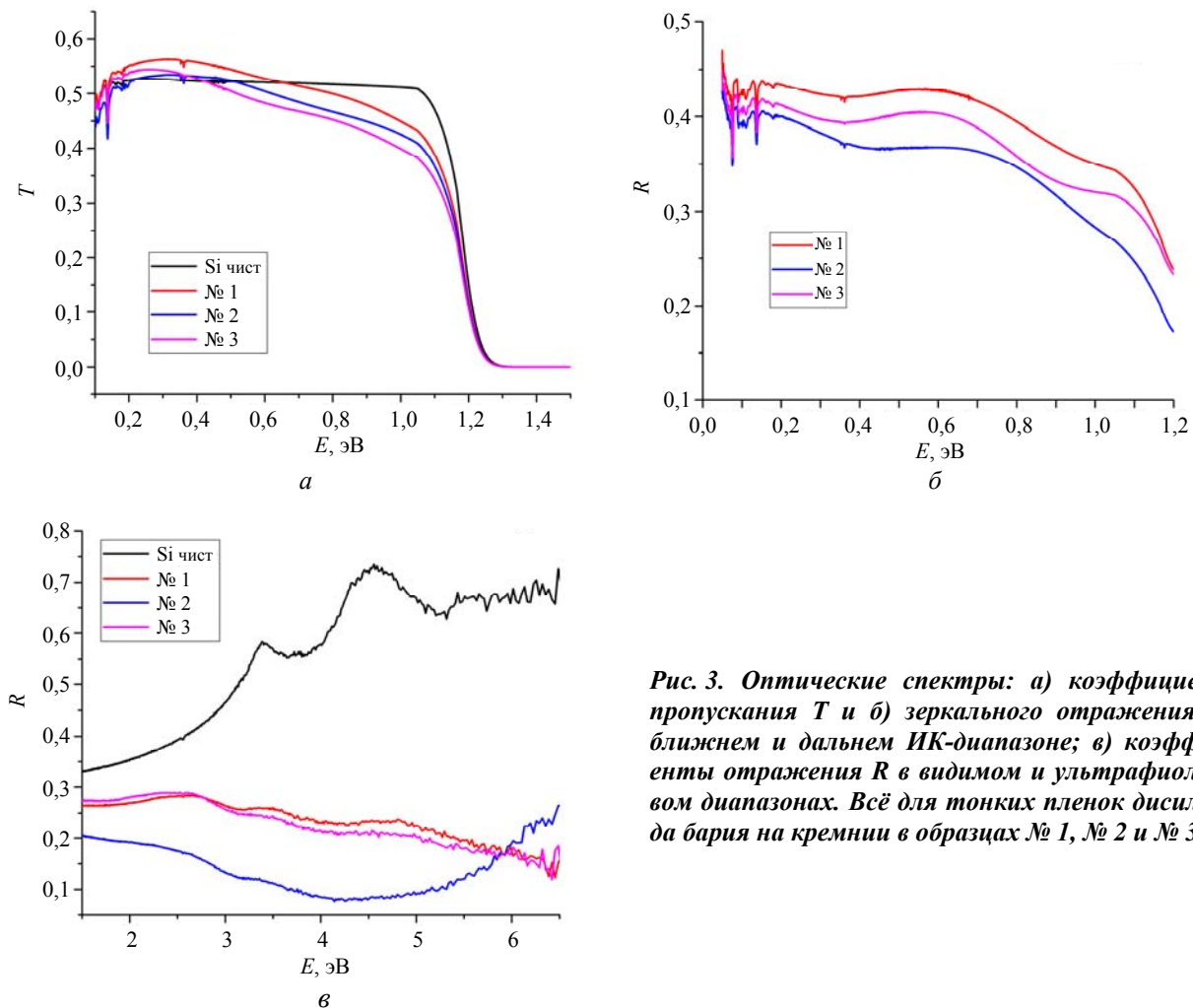
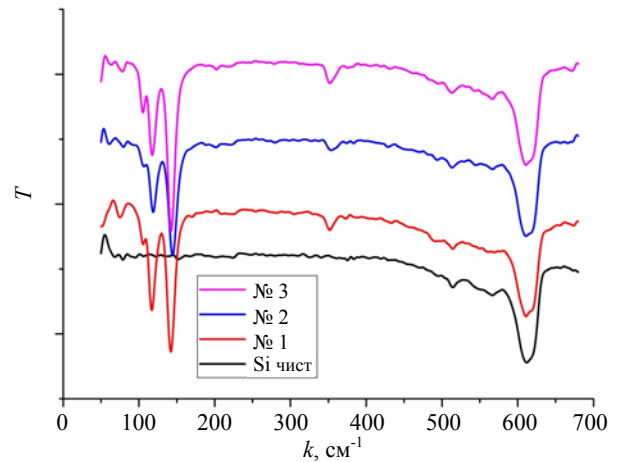


Рис. 3. Оптические спектры: а) коэффициенты пропускания  $T$  и б) зеркального отражения  $R$  в ближнем и дальнем ИК-диапазоне; в) коэффициенты отражения  $R$  в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Всё для тонких пленок дисилицида бария на кремнии в образцах № 1, № 2 и № 3.

В видимом и ультрафиолетовом диапазоне энергий фотонов удалось зарегистрировать спектры отражения образцов № 1, № 2 и № 3 (рис. 3, б) с использованием интегрирующей сферы. При этом более 80 % отражения не носит зеркальный характер, что также подтверждает рассеяние света на неоднородностях рельефа. В спектрах отражения обнаружены пики с энергиями 1,55, 2,26, 2,66, 3,50 и 4,78 эВ, которые соответствуют дисилициду бария [16, 17], а не к кремнию – с пиками 3,35, 4,55 и 5,5 эВ. Однако интенсивность пиков отражения в образцах низкая, что связано как с большой шероховатостью, так и с пористостью пленки (см. рис. 1). Поскольку поры в пленке № 2 обладают максимальными среди образцов размерами в 1–2 мкм и максимальной плотностью (рис. 1, б), то это приводит в случае регистрации спектра отражения даже с интегрирующей сферой к безвозвратным потерям света с длиной волны от 0,25 мкм до 0,6 мкм за счет его многократного отражения в таких порах. Подобный эффект наблюдается в пленках «черного кремния» [24], состоящего из колонн с глубокими проколами, когда теряется свет видимой области спектра полностью и такой кремний выглядит как покрытие черного цвета. Однако плотность проколов в пленке № 2 не настолько велика, и поэтому она имеет темносерый цвет.

На спектрах пропускания от образцов № 1, № 2 и № 3 в дальней инфракрасной области (рис. 4) наблюдаются пики около 108, 119, 146, 280 и 354  $\text{см}^{-1}$ , а также пик 620  $\text{см}^{-1}$ . Последний пик характерен для монокристаллического кремния [23]. Серия наблюдаемых в пленках пиков хорошо соответствуют объемному орторомбическому дисилициду бария [17]. Все обозначенные пики обладают малой полушириной и хорошей интенсивностью, что свидетельствует о хорошем кристаллическом состоянии кристаллитов  $\text{BaSi}_2$  независимо от их ориентации относительно подложки по данным РД (рис. 2). Поскольку интенсивность пиков поглощения в дальней ИК-области спектра пропорциональны толщине слоя [25], а их интенсивности несколько отличаются друг от друга (0,81 для образца № 1; 0,67 для образца № 2; 1,0 для образца № 3), то это позволяет сравнить толщины данных пленок. Максимальной толщиной, близкой к заданной толщине в 100 нм, обладает образец № 3. Не-

сколько меньшей толщиной (81 нм) обладает образец № 1. А минимальной толщиной (67 нм) обладает образец № 2. Эти данные совпадают с оценками толщины по соотношению амплитуд кремниевого и силицидных пиков по данным рентгеновской дифракции (рис. 2) в пленках дисилицида бария.



**Рис. 4.** Оптические спектры поглощения  $T$  тонких пленок дисилицида бария на кремнии в дальнем инфракрасном диапазоне. Спектры сдвинуты на произвольную величину по оси  $T$  для удобства восприятия. По горизонтальной оси отложены волновые числа  $k$ .

Известно, что, несмотря на устойчивость пленок дисилицида бария к окислению, он может подвергаться разрушению с десорбцией (испарением) бария при высокотемпературной обработке или при облучении сфокусированным лазерным излучением в любой атмосфере. Поскольку пленки дисилицида бария и гетероструктуры на его основе планируются к применению в качестве элементов солнечных батарей, то необходимо определить критические плотности мощности оптического излучения, при которых пленки дисилицида бария начинают разрушаться. Исследования методом комбинационного рассеивания света в пленках орторомбического дисилицида бария, с одной стороны, позволяют установить природу наблюдаемых активных мод, которые относятся к внутренним и внешним модам колебаний кремниевых кластеров в решетке, а с другой стороны, позволяет выявить границу устойчивости пленок к лазерному зондирующему излучению и контролировать появление дополнительных фаз в процессе разрушения пленок дисилицида бария.

На рис. 5 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС-спектры) пленок  $\text{BaSi}_2$  в образцах № 1, № 2 и № 3, зарегистрированные при различных мощностях зондирующего излучения. Установлено, что все характерные для дисилицида бария пики КРС наблюдаются только при минимальной мощности лазерного луча (0,1 мВт). Они соответствуют модам  $F_2$ ,  $E_2$  и  $A_1$ , которые соответствуют внутренним и внешним модам колеба-

ний в орторомбическом дисилициде бария [26]. Обнаруженные небольшие сдвиги ( $2\text{--}4\text{ см}^{-1}$ ) в наших данных (см. рис. 5) могут быть объяснены выбором длины волны лазерного излучения 488 нм вместо 532 нм, которая была использована в работе [26]. Подобные сдвиги были обнаружены в работах [12–14], в которых также использовалось лазерное излучение с длиной волны 488 нм при регистрации КРС-спектров от пленок  $\text{BaSi}_2$ .

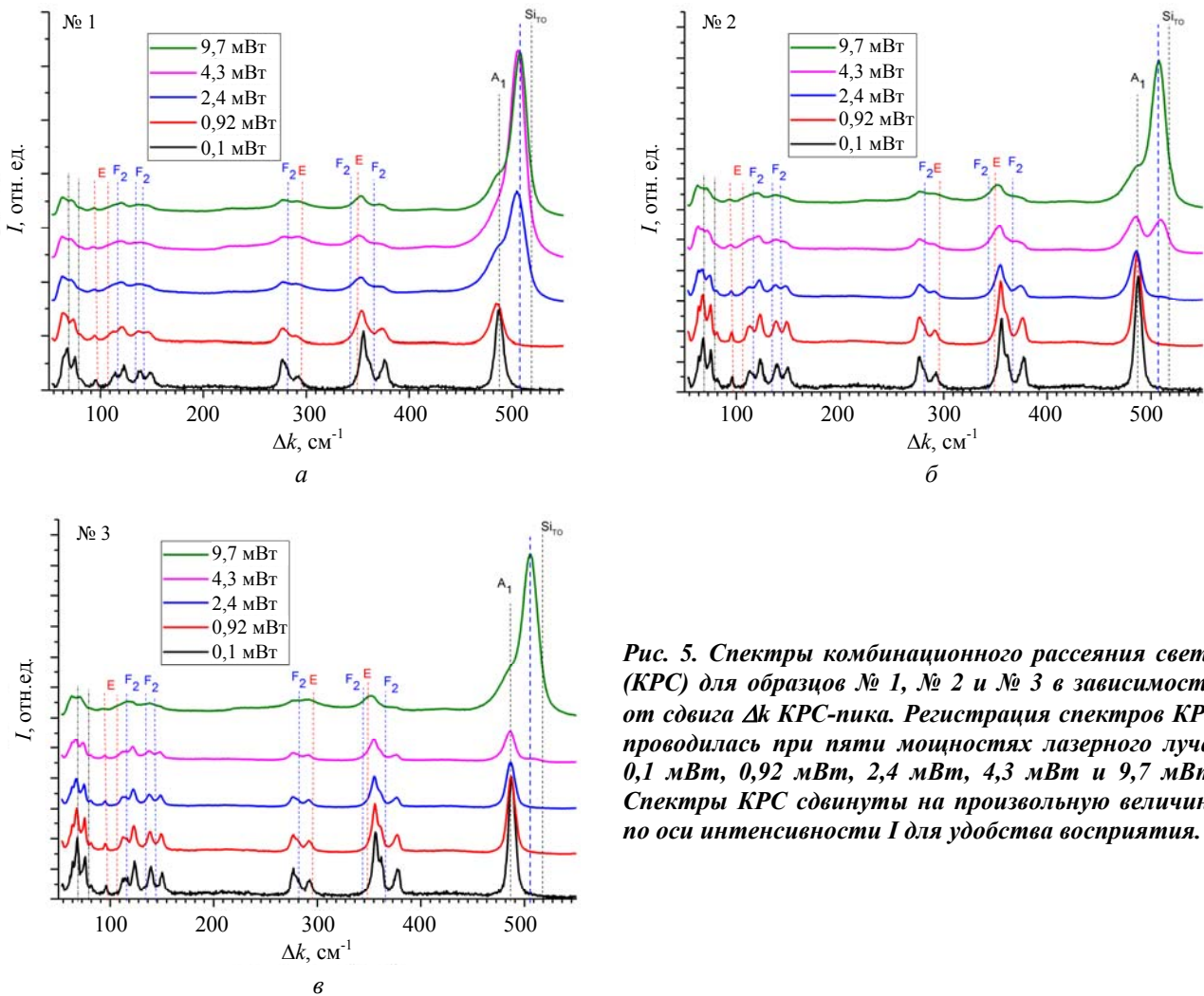


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для образцов № 1, № 2 и № 3 в зависимости от сдвига  $\Delta k$  КРС-пика. Регистрация спектров КРС проводилась при пяти мощностях лазерного луча: 0,1 мВт, 0,92 мВт, 2,4 мВт, 4,3 мВт и 9,7 мВт. Спектры КРС сдвинуты на произвольную величину по оси интенсивности  $I$  для удобства восприятия.

Дополнительным фактором, влияющим на сдвиги КРС-пигов, могут быть напряжения в решетке  $\text{BaSi}_2$ , которые были определены по данным рентгеновской дифракции и расчетам постоянных кристаллической решетки в выращенных пленках  $\text{BaSi}_2$  (см. таблицу). Обнаружено (см. рис. 5, а), что при мощности лазерного луча, начиная с 0,92 мВт, КРС-пики дисилицида бария в образце № 1 начинают уширяться и уменьшаться по амплитуде. Это соответствует началу процесса размягчения

дисилицида бария под пучком и изменению ширины линий колебательных мод. При мощности лазера 2,4 мВт для образца № 1 (рис. 1, а) начался процесс разложения дисилицида бария, испарения бария с поверхности и сегрегации кремния на поверхности под лазерным лучом. Разложение  $\text{BaSi}_2$  подтверждается появлением в спектре КРС широкого плеча около  $470\text{ см}^{-1}$  и интенсивного пика при  $507\text{ см}^{-1}$ , которые отвечают аморфному и нанокристаллическому кремнию [27] соответственно.



Для образца № 2 пороговой энергией для размягчения пленки  $\text{BaSi}_2$  стала мощность лазерного излучения 2,4 мВт (рис. 5, б), а для образца № 3 – мощность 4,3 мВт (рис. 5, в). Для образца № 2 при мощности 4,3 мВт уже наблюдается появление вклада от нанокристаллического кремния, что определяет границу устойчивости по мощности к лазерному воздействию. Максимальной устойчивостью к лазерному излучению обладает образец № 3 (рис. 5, в), в котором разрушение дисилицида бария, его десорбция с поверхности и формирование нанокристаллического кремния под пучком начинает происходить только при мощности излучения 9,7 мВт. Таким образом, максимальная устойчивость к излучению обнаружена у пленок  $\text{BaSi}_2$  с максимальной температурной обработкой и лучшей кристаллической структурой с двумя типами ориентированных кристаллитов  $\text{BaSi}_2$ .

Анализ микроизображений поверхностей пленок показал, что диаметр разрушенного участка под действием лазерного луча составляет не более 1 мкм. Оценка максимальной плотности мощности лазерного излучения, которое гарантированно не приводит к разрушению на воздухе пленки  $\text{BaSi}_2$ , привела к значениям плотности мощности  $3 \times 10^9$  Вт/м<sup>2</sup>. Это значение существенно превышает не только плотность мощности солнечного излучения 844 Вт/м<sup>2</sup>, но и мощность излучения с концентратором «1000 солнц» – 844 кВт/м<sup>2</sup> [28]. Следовательно, устойчивость к интенсивным температурным воздействиям сформированных при 800 °С пленок  $\text{BaSi}_2$  является достаточной для их использования в качестве элементов солнечных батарей на кремниевых подложках.

### Заключение

В работе методом твердофазного осаждения при комнатной температуре и длительно (60 минут) высокотемпературного отжига при 800 °С одноступенчатого и двухступенчатого (600 °С и 800 °С) в условиях сверхвысокого вакуума сформированы три пленки дисилицида бария  $\text{BaSi}_2$  на подложках с ориентацией (111) с толщинами около 100 нм. В пленках с двухступенчатым отжигом на

начальной стадии формировался затравочный слой  $\text{BaSi}_2$  толщиной 20 нм методом соосаждения атомов бария и кремния при температуре подложки 600 °С с последующим соосаждением 80 нм смеси Ba и Si при комнатной температуре и двухступенчатым отжигом. По данным рентгеновской дифракции установлено, что пленки являются однофазными и состоят из кристаллитов орторомбического  $\text{BaSi}_2$ . Это подтверждено данными отражательной и колебательной оптической спектроскопии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света. Установлено, что одноступенчатый отжиг при 800 °С приводит к формированию поликристаллической пленки  $\text{BaSi}_2$  со средним размером кристаллитов 43 нм и сжатием объема кристаллической решетки на 2,7 %. Соосаждение атомов Ba и Si на затравочный слой и двухступенчатый отжиг приводят к формированию пленок  $\text{BaSi}_2$  с преимущественными двумя ориентациями кристаллитов [(301), (601)] и [(211), (411)], которые ориентированы эпитаксиально относительно подложки Si(111). Ориентированный рост кристаллитов происходит на стадии рекристаллизации при 800 °С в результате диффузионного переноса дисилицида бария при коалесценции кристаллитов. При этом образуется высокая плотность проколов с размерами 1–2 мкм. При увеличении эффективного времени остывания образцов с 10 до 30 минут плотность таких проколов уменьшается, снижаются плотность и линейные размеры микротрещин, снижается объем элементарной ячейки  $\text{BaSi}_2$  на 4,67 % при 10 минутах и 5,13 % при 30 минутах. Исследование стабильности пленок  $\text{BaSi}_2$  при воздействии интенсивного лазерного излучения с переменной мощностью при регистрации спектров КРС показали, что наибольшей устойчивостью обладают пленки, сформированные двукратным отжигом и медленным остыванием.

Установлено, что максимальная мощность лазерного луча при регистрации спектров КРС без разрушения  $\text{BaSi}_2$  изменяется от 0,92 мВт до 4,3 мВт в зависимости от степени ориентированности кристаллитов в пленке. Это доказывает, что ориентированные пленки  $\text{BaSi}_2$  на кремнии могут успешно применяться для разработки конструкций солнечных элементов.

Благодарим администрацию ЦКП «Приморский центр локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН» за предоставленную возможность провести исследования КРС на их оборудовании.

Часть работы выполнена при поддержке внутреннего научно-исследовательского гранта ФГБОУ ВО «АмГУ» (2018–2019 гг.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Герасименко Н. Н., Пархоменко Ю. Н. Кремний – материал нанoeлектроники. – М.: Изд. ТЕХНОСФЕРА, 2007.
2. Nakamura T., Suemasu T., Takakura K.-I., Hasegawa F., Wakahara A., Imai M. // *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 81. P. 1032.
3. Morita K., Inomata Y., Suemasu T. // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 508. P. 363.
4. Migas D. B., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E. // *Phys. Stat. Sol. B*. 2007. Vol. 244. P. 2611.
5. Baba M., Toh K., Toko K., Saito N., Yoshizawa N., Jiptner K., Sakiguchi T., Hara K. O., Usami N., Suemasu T. // *J. Cryst. Growth*. 2012. Vol. 348. P. 75.
6. Hara K. O., Usami N., Toh K., Baba M., Toko T., Suemasu T. // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112. P. 083108.
7. Hara K. O., Usami N., Nakamura K., Takabe R., Baba M., Toko K., Suemasu T. // *Appl. Phys. Express*. 2013. Vol. 6. P. 112302.
8. Deng T., Suemasu T., Shohonov D. A., Samusevich I. S., Filonov A. B., Migas D. B., Borisenko V. E. // *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 661. P. 7.
9. Tsukahara D., Yachi S., Takeuchi H., Takabe R., Du W., Baba M., Li Y., Toko K., Usami N., Suemasu T. // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108. P. 152101.
10. Yang Z., Hao Z., Xie Q. // *Physics Procedia*. 2011. Vol. 11. P. 118.
11. Yoneyama T., Okada A., Suzuno M., Shibutami T., Matsumaru K., Saito N., Yoshizawa N., Toko K., Suemasu T. // *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 534. P. 116.
12. Hara K. O., Yamanaka J., Arimoto K., Nakagawa K., Suemasu T., Usami N. // *Thin Solid Films*. 2015. Vol. 595. P. 68.
13. Nakagawa Y., Hara K. O., Suemasu T., Usami N. // *Procedia Engineering*. 2016. Vol. 141. P. 23.
14. Suhara T., Murata K., Navabi A., Hara K. O., Nakagawa Y., Trinh C. T., Kurokawa Y., Suemasu T., Wang K. L., Usami N. // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 56. P. 05DB05.
15. Fomin D. V., Dubov V. L., Galkin K. N., Galkin N. G., Batalov R. I., Shustov V. A. // *JJAP Conf. Proc.* 2017. Vol. 5. P. 011203.
16. Fomin D. V., Dubov V. L., Galkin K. N., Goroshko D. L., Maslov A. M., Galkin N. G., Batalov R. I., Shustov V. A. // *Sol. St. Phenom.* 2016. Vol. 245. P. 42.
17. Galkin N. G., Fomin D. V., Dubov V. L., Galkin K. N., Pyachin S. A., Burkov A. A. // *Defect and Diffusion Forum*. 2018. Vol. 386. P. 48.
18. Imai M. // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 50. P. 10R.
19. Синев Л. С., Рябов В. Т. // *Нано- и микросистемная техника*. 2011. № 5. С. 24.
20. McGehee J. Renault // *J. Appl. Cryst.* 1972. Vol. 5. P. 365.
21. Программный пакет DataCollection (НПП «Буревестник», Россия).
22. Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Распоргуев Л. М. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982.
23. Кардона М. Основы физики полупроводников / Пер. с англ. И. И. Решиной. Под ред. Б. П. Захарчени. Изд. 3-е. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
24. Otto M., Algasinger M., Branz H., Gesemann B., Gimpel Th., Fuchs K., Käsebier Th., Kontermann S., Koynov S., Li X., Naumann V., Oh J., Sprafke A. N., Ziegler J., Zilk M., Wehrspohn R. B. // *Adv. Optical Mater.* 2015. Vol. 3. P. 147.
25. Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутык Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников: Справочник. – Киев: Изд. «Наукова Думка», 1987.
26. Terai Y., Yamaguchi H., Tsukamoto H., Murakoso N., Iinuma M., Suemasu T. // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2017. Vol. 56. P. 05DD02.
27. Ossadnik Ch., Vepřek S., Gregora I. // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 337. P. 148.
28. Зу С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 2. – М.: Изд. Мир, 1984.

PACS: 61.80.Ba, 68.55.Jr, 81.05.Hd, 85.60.Dw

## Effect of growth parameters on the structure and temperature stability of BaSi<sub>2</sub> films on Si (111) substrates as the basis for the development of new solar cells

N. G. Galkin<sup>1,2</sup>, V. L. Dubov<sup>1</sup>, D. V. Fomin<sup>1</sup>, K. N. Galkin<sup>2</sup>, and S. A. Pyachin<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Amur State University  
21 Ignatievskoe shosse, Blagoveshchensk, 675027, Russia  
E-mail: 7dubov7@mail.ru

<sup>2</sup> Institute of Automation and Control Processes  
of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences  
5 Radio st., Vladivostok, 690041, Russia

<sup>3</sup> Institute of Materials Science, Khabarovsk Scientific Center,  
Far East Branch, Russian Academy of Sciences  
153 Pacific st., Khabarovsk, 680042, Russia

<sup>4</sup> Pacific National University  
136 Pacific st., Khabarovsk, 680035, Russia

Received February 14, 2019

***By high-temperature (800 °C) solid phase annealing (single-step and two-step) on Si(111) n-type substrates the polycrystalline and oriented barium disilicide (BaSi<sub>2</sub>) films up to 100 nm thickness have been formed. The single phase of BaSi<sub>2</sub> films and their optical transparency below 1.3 eV were proved by X-ray diffraction and optical spectroscopic methods. It was established that oriented BaSi<sub>2</sub> films exhibit a predominant orientation of [(301), (601)] and [(211), (411)] crystallite planes parallel to the Si(111) plane. In oriented films, pinholes were found, the density and size of which decrease with increasing cooling time after annealing at 800 °C. The calculations of the interplanar distances in the BaSi<sub>2</sub> lattice for grown films have shown the unit cell volume compression by 2.7 % for a polycrystalline film, and for oriented BaSi<sub>2</sub> films by 4.67 % (for 10 minutes of cooling) and 5.13 % (for 30 minutes of cooling). Studies of Raman spectra with variable laser power have shown that oriented BaSi<sub>2</sub> films, which are promising for creating solar cells on silicon, are the most stable. The maximum power density of the laser beam (3×10<sup>9</sup> W/m<sup>2</sup>), which does not lead to the beginning of BaSi<sub>2</sub> film's destruction, was determined.***

**Keywords:** barium disilicide, silicon, films, crystal structure, morphology, optical properties, radiation resistance, solar cell.

#### REFERENCES

1. N. N. Gerasimenko and Y. N. Parkhomenko, *Silicon – nanoelectronics material* (TEKHNOSPHERA, Moscow, 2007) [in Russian].
2. T. Nakamura, T. Suemasu, K.-I. Takakura, F. Hasegawa, A. Wakahara, and M. Imai, *Applied Physics Letters* **81**, 1032 (2002).
3. K. Morita, Y. Inomata, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **508**, 363 (2006).
4. D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, and V. E. Borisenko, *Phys. Stat. Sol. B.* **244**, 2611 (2007).
5. M. Baba, K. Toh, K. Toko, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Jiptner, T. Sakiguchi, K. O. Hara, N. Usami, and T. Suemasu, *J. Cryst. Growth* **348**, 75 (2012).
6. K. O. Hara, N. Usami, K. Toh, M. Baba, T. Toko, and T. Suemasu, *J. Appl. Phys.* **112**, 083108 (2012).
7. K. O. Hara, N. Usami, K. Nakamura, R. Takabe, M. Baba, K. Toko, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Express* **6**, 112302 (2013).
8. T. Deng, T. Suemasu, D. A. Shohonov, I. S. Samusevich, A. B. Filonov, D. B. Migas, and V. E. Borisenko, *Thin Solid Films* **661**, 7 (2018).
9. D. Tsukahara, S. Yachi, H. Takeuchi, R. Takabe, W. Du, M. Baba, Y. Li, K. Toko, N. Usami, and T. Suemasu, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 152101 (2016).
10. Z. Yang, Z. Hao, and Q. Xie, *Physics Procedia* **11**, 118 (2011).
11. T. Yoneyama, A. Okada, M. Suzuno, T. Shibutami, K. Matsumaru, N. Saito, N. Yoshizawa, K. Toko, and T. Suemasu, *Thin Solid Films* **534**, 116 (2013).
12. K. O. Hara, J. Yamanaka, K. Arimoto, K. Nakagawa, T. Suemasu, and N. Usami, *Thin Solid Films* **595**, 68 (2015).
13. Y. Nakagawa, K. O. Hara, T. Suemasu, and N. Usami, *Procedia Engineering* **141**, 23 (2016).
14. T. Suhara, K. Murata, A. Navabi, K. O. Hara, Y. Nakagawa, C. T. Trinh, Y. Kurokawa, T. Suemasu, K. L. Wang, and N. Usami, *Japanese Journal of Applied Physics* **56**, 05DB05 (2017).
15. D. V. Fomin, V. L. Dubov, K. N. Galkin, N. G. Galkin, R. I. Batalov, and V. A. Shustov, *JJAP Conf. Proc.* **5**, 011203 (2017).

16. D. V. Fomin, V. L. Dubov, K. N. Galkin, D. L. Goroshko, A. M. Maslov, N. G. Galkin, R. I. Batalovand and V. A. Shustov, *Sol. St. Phenom.* **245**, 42 (2016).
17. N. G. Galkin, D. V. Fomin, V. L. Dubov, K. N. Galkin, S. A. Pyachin, and A. A. Burkov, *Defect and Diffusion Forum* **386**, 48 (2018).
18. M. Imai, *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 10R (2011).
19. L. S. Sinev, V. T. Ryabov, *Nano- and Microsystem Technology* **5**, 24 (2011) [in Russian].
20. Mcgehee J. Renault, *J. Appl. Cryst.* **5**, 365 (1972).
21. *Software package DataCollection* (NPP Burevestnik, Russia).
22. Y. S. Umanskiy, U. A. Skakov, A. N. Ivanov, and L. M. Rastorguev, *Crystallografiya, radiography and electron microscopy* (Moscow, Mettallurgiya, 1982) [in Russian].
23. M. Cardona, *Fundamentals of semiconductor physics* (Moscow, FIZMATLIT, 2002) [in Russian].
24. M. Otto, M. Algasinger, H. Branz, B. Gesemann, Th. Gimpel, K. Fuchsels, Th. Käsebier, S. Kontermann, S. Koynov, X. Li, V. Naumann, J. Oh, A. N. Sprafke, J. Ziegler, M. Zilk, and R. B. Wehrspohn, *Adv. Optical-Mater.* **3**, 147 (2015).
25. V. I. Gavrilenko, A. M. Grekhov, D. V. Korbutyk, and V. G. Litovchenko, *Optical properties of semiconductors: A Hand-book.* (Naukova Dumka,, Kiev, 1987) [in Russian].
26. Y. Terai, H. Yamaguchi, H. Tsukamoto, N. Murakoso, M. Iinuma, and T. Suemasu, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 05DD02 (2017).
27. Ch. Ossadnik, S. Vepřek, and I. Gregora, *Thin Solid Films* **337**, 148 (1999).
28. S. Sze, *Physics of semiconductor devices* (Moscow, Mir, 1984) [in Russian].