

## ТВЁРДОФАЗНЫЙ РОСТ И СТРУКТУРА ПЛЁНОК ДИСИЛИЦИДА БАРИЯ НА Si (111)

© 2016 В. Л. Дубов, Д. В. Фомин, Н. Г. Галкин

Амурский государственный университет, г. Благовещенск

В статье представлены результаты эксперимента по формированию методом твёрдофазной эпитаксии тонких плёнок дисилицида бария ( $\text{BaSi}_2$ ) – перспективного материала для солнечных элементов. Формирование  $\text{BaSi}_2$  проводилось в условиях сверхвысокого вакуума на кремниевых подложках по технологии template. На финальной стадии формирования наноструктур проводили рекристаллизацию плёнок отжигом. Полученные тонкие плёнки исследовали in-situ методами: электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Далее ex-situ методами: атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции. Последний метод показал наличие в плёнке, сформированной при температуре рекристаллизации  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $\alpha$ -ориентированного дисилицида бария. Для данной плёнки представлены спектры оже-электронов и характеристических потерь энергии электронами. Анализ топологии поверхности полученной наноструктуры методом атомно-силовой микроскопии показал, что её шероховатость сопоставима с шероховатостью образцов тонких плёнок  $\text{BaSi}_2$ , сформированных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Причина незначительного количества сформировавшихся кристаллитов  $\text{BaSi}_2$  – низкая взаимодиффузия атомов бария и кремния при выбранном методе формирования плёнки. Решение данной проблемы представляется в использовании технологии соосаждения Ba и Si с последующей рекристаллизацией плёнки при температурах, близких к температуре, определённой в данной работе.

*Тонкие плёнки, нанотехнологии, солнечные ячейки, твёрдофазная эпитаксия, дисилицид бария, кремний.*

### Введение

Известно, что проблема создания эффективных и дешёвых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) имеет большую важность не только для экологически чистой альтернативной энергетики [1], но и при конструировании энергетических установок различных аэро- и космических аппаратов [2-4]. Одним из возможных материалов при создании новых, недорогих и эффективных ФЭП могут стать тонкие плёнки  $\text{BaSi}_2$  [5]. В настоящее время идёт активная работа по поиску оптимального метода формирования плёнок  $\text{BaSi}_2$  на кремнии с высоким КПД, близким к теоретическому [6-8]. В данной работе представлены экспериментальные данные по формированию таких плёнок методом твёрдофазной эпитаксии. Данный метод рассматривался как менее

затратный по сравнению существующими сегодня нанотехнологиями получения тонких плёнок. Полученный образец с плёнкой  $\alpha$ -ориентированного  $\text{BaSi}_2$  является продолжением ранее начатой работы с тонкими плёнками дисилицида бария [9].

### Эксперимент

Формировались две тонкие плёнки  $\text{BaSi}_2$  в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере прибора РНИ model 590 с базовым давлением  $1 \cdot 10^{-9}$  Торр. Кремниевые подложки размером  $5 \times 15$  мм вырезались из промышленной шайбы FZN100 с ориентацией поверхности (111) и удельным сопротивлением 50-75 Ом·см. Подложки подвергались ex-situ процедуре химической очистки в ацетоне, затем изопропиловом спирте (по 5 мин в каждом хими-

ческом реактиве) с использованием ультразвуковой ванны. Далее подложки *in-situ* дегазировались в течение 6 часов при температуре 600°C. Дополнительно для удаления поверхностного оксида трижды повторялся высокотемпературный прогрев при  $T = 1250^\circ\text{C}$  в течение 3 с.

В ходе эксперимента на кремниевые подложки при комнатной температуре (КТ) осадили по 4 бислоя Ba+Si толщиной  $h_{\text{Ba}} = 15$  нм и  $h_{\text{Si}} = 10$  нм. Общая толщина осаждённого вещества в обоих случаях составила 100 нм. Барий осаждался из источника, выполненного из танталовой фольги в виде трубочки, обжатой с двух сторон, и с проколом в центральной части. В трубочку помещалась навеска бария массой около 300 мг. Навеска бария перед загрузкой в танталовую трубочку травилась в растворе ацетона и сразу помещалась в центральную часть трубочки. Откачка камеры осуществлялась в течение 20-25 мин для снижения толщины оксида бария. Очистка бария от оксида проводилась во время прогрева при температуре 800°C в течение часа. Источник кремния имел вид прямоугольной пластины с размерами  $5 \times 15$  мм<sup>2</sup>, вырезанной из промышленной шайбы Si(111) р-типа проводимости с удельным сопротивлением 45 Ом·см (КДБ-45). Источники бария и кремния нагревались прямым пропусканием тока до диапазона температур, соответствующих испарению бария и кремния. Скорость осаждения определялась по кварцевому датчику прибора Sycon Instruments и составила 0,6 нм/мин для бария и 1,3 нм/мин для кремния. На финальной стадии формирования наноструктуры проводили рекристаллизацию плёнки при  $T = 800^\circ\text{C}$  (первый образец) и  $T = 700^\circ\text{C}$  (второй образец) в течение часа.

Полученные образцы исследовались внутри вакуумной камеры (*in-situ*) методами электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), а также после выгрузки из ростовой камеры (*ex-situ*) методами атомно-

силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновского дифракционного анализа (РДА) в геометрии Брэгга-Брентано.

### Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура выращенных плёнок исследовалась методом РДА. На рис. 1 представлены спектры для каждого образца, включая чистый кремний, измеренные при  $\varphi = 2^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$  в диапазоне  $2\theta$  от 15 до  $80^\circ$ .

Сравнительный анализ со спектром чистого кремния выявил на спектрах образцов наличие пиков в районе  $45^\circ$  (оба образца) и  $62,8^\circ$  (образец, сформированный при  $T = 800^\circ\text{C}$ ). Идентификация фаз была проведена путём сравнения экспериментальных спектров с кристаллографическими данными, представленными в работе [10]. В результате было установлено, что лишь на образце, сформированном при температуре рекристаллизации  $T = 800^\circ\text{C}$ , наблюдается пик ( $62,8^\circ$ ), наличие которого позволяет утверждать, что сформировалась плёнка с *a*-ориентированным дисилицидом бария:  $a\text{-BaSi}_2(600)$ . Пики  $45^\circ$  были получены от держателей образцов (Fe) рентгеновского дифрактометра в силу небольшого ( $5 \times 15$  мм) размера образцов.

Приведём данные исследований только для образца ( $T = 800^\circ\text{C}$ ), содержащего, по данным РДА, дисилицид бария.

На рис. 2 представлены оже-электронные спектры подложки Si(111) (нижний график) и сформированной при  $T = 800^\circ\text{C}$  плёнки (верхний график). Пики в районе 90 эВ соответствует кремнию, а двойные пики в районе 580 эВ – барию. Доля атомов Si в готовом образце, с учётом коэффициентов элементной чувствительности и интенсивности рассматриваемых пиков, более чем в два раза выше доли атомов Ba. Это позволило предположить уже на этапе *in-situ* исследований наличие дисилицида бария в сформированной плёнке.

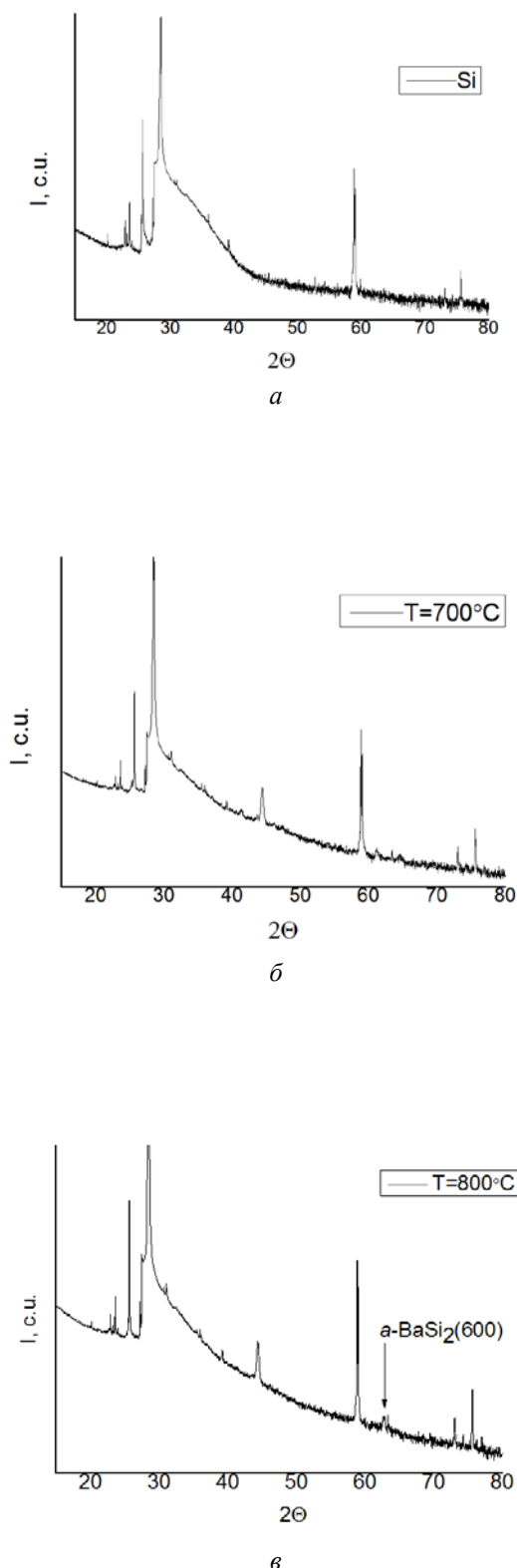


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции:  
 а – чистого кремния;  
 б – образца, сформированного при  $T = 700^{\circ}\text{C}$ ;  
 в – образца, сформированного при  $T = 800^{\circ}\text{C}$   
 с  $\alpha\text{-BaSi}_2(600)$

Нижний спектр оже-электронов для Si(111) демонстрирует высокую степень очистки подложки после серии высокотемпературных прогревов перед осаждением на неё четырёх бислоев кремния и бария.

Анализ спектров ХПЭЭ (рис. 3) показывает, что на графике образца наблюдается незначительный пик с энергией 6,7 эВ, характеризующий межзонный переход в силициде, формируемом на стадии его роста.

Однако слабая интенсивность этого пика, объёмного (13,0 эВ) и поверхностного (10,4 эВ) плазмонов, а также их большие полуширины говорят о слабой кристаллизации дисилицида бария в приповерхностной области данного образца. Пик с энергией 13,5 эВ по литературным данным [11] относят к полупроводниковому дисилициду бария.

Видимый на нижнем графике подложки Si объёмный пик чистого кремния (17,2 эВ) на графике для полученного образца отсутствует. Это свидетельствует о наличии толстой плёнки дисилицида бария, сформировавшейся на кремниевой подложке.

Анализ АСМ изображений образца (рис. 4), сформированного при  $T = 800^{\circ}\text{C}$  показал, что сформированная плёнка обладает шероховатостью:  $R_a = 13,2$  нм и  $R_q = 20,52$  нм, при этом наблюдаются проколы. Определённая из картин АСМ для исследуемого образца шероховатость сравнима с шероховатостью образцов тонких плёнок  $\text{BaSi}_2$ , полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [12].

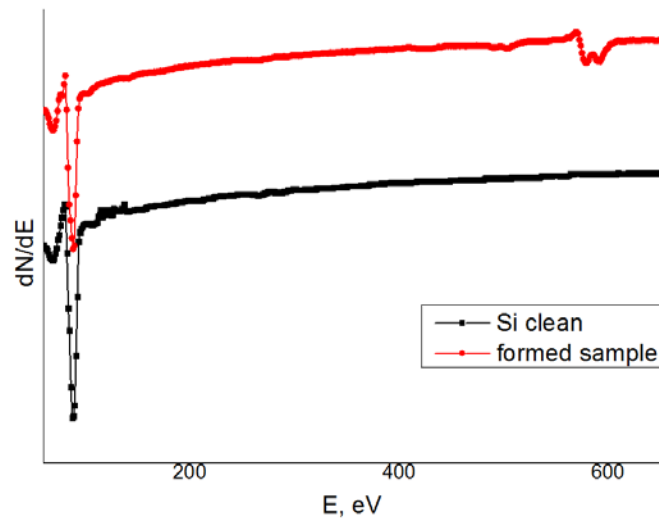


Рис. 2. Оже-электронные спектры образца: от подложки – чистого  $Si(111)$  и сформированной тонкой плёнки  $BaSi_2$  (при температуре рекристаллизации  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ )

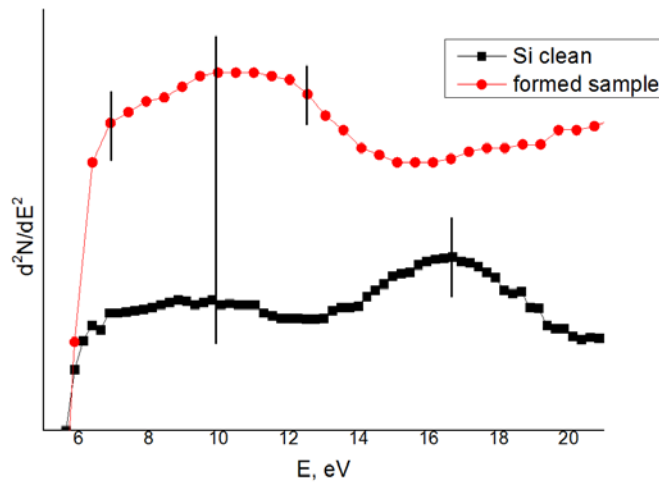
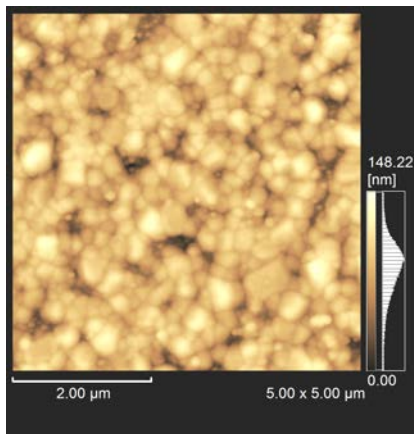
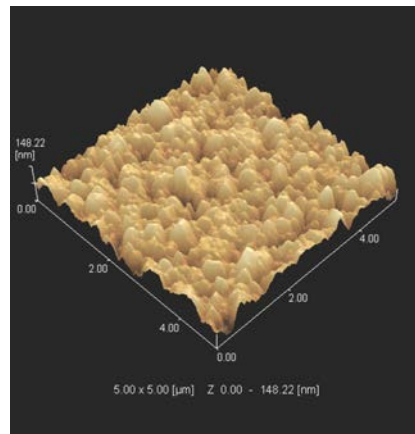


Рис. 3. Спектры характеристических потерь энергии электронами чистого кремния  $Si(111)$  и сформированной при температуре рекристаллизации  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  тонкой плёнки дисилицида бария



а



б

Рис. 4. АСМ-изображение сформированного образца при  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ : а – 2D, б – 3D

Подводя итог, можно утверждать, что в проведённом эксперименте оптимальной температурой рекристаллизации плёнки, содержащей дисилицид бария (при послойном осаждении), является  $T = 800$  °С. Однако методы СХПЭЭ и РДА показали, что несмотря на обнаруженный  $\alpha$ -BaSi<sub>2</sub>(600) количество сформировавшихся кристаллитов мало. Можно предположить, что это произошло вследствие низкой взаимодиффузии атомов бария и кремния при выбранном методе формирования плёнки. Решение данной проблемы видится в использовании со-осаждения атомов бария и кремния с последующей рекристаллизацией плёнки при темпера-

турах, близких к температуре, определённой в работе.

Авторы выражают благодарность профессору Т. Суемасу (prof. T. Suemasu) из университета г. Цукуба (University of Tsukuba, Institute of Applied Physics) за предоставленную возможность проведения ex-situ исследований образцов в его лаборатории и обсуждении промежуточных результатов.

Работа выполнена при поддержке некоммерческого благотворительного фонда Прохорова в рамках конкурса «Академическая мобильность» по договору №АМ-153/15.

### Библиографический список

1. Дубинин Д.В., Лаевский В.Е. (Geringer V.) Энергетическая эффективность работы солнечных батарей в реальных режимах эксплуатации // Известия Томского политехнического университета. 2015. Т. 326, № 3. С. 58-62.
2. Кирилин А.Н., Ткаченко С.И., Салмин В.В., Сёмкин Н.Д., Папков А.П., Абрашкин В.И., Ткаченко И.С., Железнов Ю. Е., Галаева Е.Ю. Лётно-конструкторские испытания и опытная эксплуатация малых космических аппаратов «АИСТ» // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С. П. Королёва (национального исследовательского университета). 2015. Т. 14, № 4. С. 58-71. DOI: 10.18287/2412-7329-2015-14-4-58-71
3. Мальчукова Е.В., Абрамов А.С., Непомнящих А.И., Теруков Е.И. Алюмоборосиликатные стекла, содопированные редкоземельными элементами, как радиационно-защитные покрытия солнечных батарей // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, № 6. С. 753-757.
4. Яровой Г.П., Латухина Н.В., Рогожин А.С., Гуртов А.С., Ивков С.В., Миненко С.И. Кремниевые фотопреобразователи для космической и авиационной отрасли // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14, № 1(2). С. 521-524.
5. Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. Isostructural BaSi<sub>2</sub>, BaGe<sub>2</sub> and SrGe<sub>2</sub>: electronic and optical properties // Physica Status Solidi (B). 2007. V. 224, Iss. 7. P. 2611-2618. DOI: 10.1002/pssb.200642556
6. Pokhrel A., Samad L., Meng F., Jin S. Synthesis and characterization of barium silicide (BaSi<sub>2</sub>) nanowire arrays for potential solar applications // Nanoscale. 2015. V. 7, Iss. 41. P. 17450-17456. DOI: 10.1039/c5nr03668b
7. Takashi S. Exploring the possibility of semiconducting BaSi<sub>2</sub> for thin-film solar cell applications // Japanese Journal of Applied Physics. 2015. V. 54, Iss. 7S2. P. 07JA01. DOI: 10.7567/jjap.54.07ja01
8. Nakagawa Y., Hara K.O., Suemasu T., Usami N. Fabrication of single-phase polycrystalline BaSi<sub>2</sub> thin films on silicon substrates by vacuum evaporation for solar cell applications // Japanese Journal of Applied Physics. 2015. V. 54, Iss. 8S1. P. 08KC03. DOI: 10.7567/jjap.54.08kc03
9. Fomin D.V., Dubov V.L., Galkin K.N., Goroshko D.L., Maslov A.M., Galkin N.G.,

Batalov R.I., Shustov V.A. Formation, structure and optical properties of nanocrystalline BaSi<sub>2</sub> films on Si(111) substrate // *Solid State Phenomena*. 2016. V. 245. P. 42-48. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ssp.245.42

10. Toh K., Saito T., Suemasu T. Optical Absorption Properties of BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films Grown on a Transparent Silicon-on-Insulator Substrate Using Molecular Beam Epitaxy // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011. V. 50, Iss. 6R. P. 068001. DOI: 10.7567/jjap.50.068001

11. Ibach H. Electron energy loss spectrometers. The technology of high performance. V. 63. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991. 188 p.

12. Inomata Yu., Nakamura T., Suemasu T., Hasegawa F. Epitaxial Growth of Semi-conducting BaSi<sub>2</sub> Films on Si(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004. V. 43, Iss. 4A. P. L478-L481. DOI: 10.1143/jjap.43.L478

### Информация об авторах

**Дубов Виктор Леонидович**, младший научный сотрудник лаборатории физики поверхности Научно-образовательного центра, Амурский государственный университет, г. Благовещенск. E-mail: [7dubov7@mail.ru](mailto:7dubov7@mail.ru). Область научных интересов: физика тонких плёнок; поверхности и границы раздела; физика наноструктур; низкоразмерные структуры на кремнии; полупроводниковые приборы на кремнии с использованием систем пониженной размерности.

**Фомин Дмитрий Владимирович**, кандидат физико-математических наук, директор Научно-образовательного центра, Амурский государственный университет, г. Благовещенск. E-mail: [e-office@yandex.ru](mailto:e-office@yandex.ru). Область научных интересов: физика тонких плёнок; поверхности и границы раздела; физика наноструктур; низкоразмерные структуры на кремнии; полупроводниковые приборы на кремнии с использованием систем пониженной размерности.

**Галкин Николай Геннадьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории физики Научно-образовательного центра, Амурский государственный университет, г. Благовещенск. E-mail: [ngalk@iacp.dvo.ru](mailto:ngalk@iacp.dvo.ru). Область научных интересов: физика тонких плёнок; поверхности и границы раздела; физика наноструктур; низкоразмерные структуры на кремнии; полупроводниковые приборы на кремнии с использованием систем пониженной размерности.

### SOLID-PHASE GROWTH AND STRUCTURE OF BARIUM DISILICIDE FILMS ON Si (111)

© 2016 V. L. Dubov, D. V. Fomin, N. G. Galkin

Laboratory of Surface Physics, Scientific and Educational Center of Amur State University, Blagoveshchensk, Russian Federation

The paper presents the results of an experiment on the formation of thin films of barium disilicide (BaSi<sub>2</sub>) – a promising material for solar cells using the method of solid-phase epitaxy. BaSi<sub>2</sub> was formed in ultrahigh vacuum on silicon substrates with the use of template technology. At the final stage of the formation of nanostructures the films were recrystallized by annealing. The resulting thin films were investigated by in-situ methods: Auger electron spectroscopy and electron energy loss spectroscopy. Then ex-situ techniques were used: atomic force microscopy and X-ray diffraction. The latter method showed the presence of a-oriented barium disilicide in the film formed at the temperature of recrystallization  $T = 800^{\circ}\text{C}$ . The spectra of Auger

*Citation:* Dubov V.L., Fomin D.V., Galkin N.G. Solid-phase growth and structure of barium disilicide films on Si(111). *Vestnik of the Samara State Aerospace University*. 2016. V. 15, no. 2. P. 114-121. DOI: 10.18287/2412-7329-2016-15-2-114-121

electrons and electron energy loss for the film are presented. The analysis of surface topology nanostructure obtained by atomic force microscopy shows that its surface roughness is comparable with the roughness of thin BaSi<sub>2</sub> film samples formed by molecular beam epitaxy. The reason for a small amount of crystallites BaSi<sub>2</sub> formed, as we see it, is low interdiffusion of barium and silicon atoms in the case of using the chosen method of forming a film. The use of the Ba and Si co-deposition technique, followed by recrystallization of the film at temperatures close to the temperature specified in the paper appears to be the solution of this problem.

*Thin films, nanotechnology, solar cells, solid-phase epitaxy, barium disilicide, silicon.*

## References

1. Dubinin D.V., Geringer V. Energy efficiency of solar batteries under real operating conditions // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2015. V. 326, no. 3. P. 58-62. (In Russ.)
2. Kirilin A.N., Tkachenko S.I., Salmin V.V., Semkin N.D., Papkov A.P., Abrashkin V.I., Tkachenko I.S., Zheleznov Yu.E., Galaeva E.Yu. Flight development tests and attempted operation of «AIST» small satellites. *Vestnik of the Samara State Aerospace University*. 2015. V.14, no 4. P. 58-71. (In Russ.) DOI: 10.18287/2412-7329-2015-14-4-58-71
3. Malchukova E.V., Abramov A.S., Terukov E.I., Nepomnyashchikh A.I. Aluminoborosilicate glasses codoped with rare-earth elements as radiation-protective covers for solar cells. *Semiconductors*. 2015. V. 49, Iss. 6. P. 736-740. DOI: 10.1134/s1063782615060147
4. Yarovoy G.P., Latukhina N.V., Rogozhin A.S., Gurtov A.S., Ivkov S.V., Minenko S.I. Silicon photoelectric converters for space and aviation industry. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2012. V. 14, no. 1 (2). P. 521-524. (In Russ.)
5. Migas D.B., Shaposhnikov V.L., Borisenko V.E. Isostructural BaSi<sub>2</sub>, BaGe<sub>2</sub> and SrGe<sub>2</sub>: electronic and optical properties. *Physica Status Solidi (B)*. 2007. V. 224, Iss. 7. P. 2611-2618. DOI: 10.1002/pssb.200642556
6. Pokhrel A., Samad L., Meng F., Jin S. Synthesis and characterization of barium silicide (BaSi<sub>2</sub>) nanowire arrays for potential solar applications. *Nanoscale*. 2015. V. 7, Iss. 41. P. 17450-17456. DOI: 10.1039/c5nr03668b
7. Takashi S. Exploring the possibility of semiconducting BaSi<sub>2</sub> for thin-film solar cell applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2015. V. 54, Iss. 7S2. P. 07JA01. DOI: 10.7567/jjap.54.07ja01
8. Nakagawa Y., Hara K.O., Suemasu T., Usami N. Fabrication of single-phase polycrystalline BaSi<sub>2</sub> thin films on silicon substrates by vacuum evaporation for solar cell applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2015. V. 54, Iss. 8S1. P. 08KC03. DOI: 10.7567/jjap.54.08kc03
9. Fomin D.V., Dubov V.L., Galkin K.N., Goroshko D.L., Maslov A.M., Galkin N.G., Batalov R.I., Shustov V.A. Formation, structure and optical properties of nanocrystalline BaSi<sub>2</sub> films on Si(111) substrate. *Solid State Phenomena*. 2016. V. 245. P. 42-48. DOI: 10.4028/www.scientific.net/ssp.245.42
10. Toh K., Saito T., Suemasu T. Optical Absorption Properties of BaSi<sub>2</sub> Epitaxial Films Grown on a Transparent Silicon-on-Insulator Substrate Using Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011. V. 50, Iss. 6R. P. 068001. DOI: 10.7567/jjap.50.068001
11. Ibach H. Electron energy loss spectrometers. The technology of high performance. V. 63. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991. 188 p.
12. Inomata Yu., Nakamura T., Suemasu T., Hasegawa F. Epitaxial Growth of Semiconducting BaSi<sub>2</sub> Films on Si(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2004. V. 43, Iss. 4A. P. L478-L481. DOI: 10.1143/jjap.43.l478

### **About the authors**

**Dubov Viktor Leonidovich**, junior researcher, laboratory of surface physics, Scientific Educational Center, «Amur State University», Blagoveshchensk, Russian Federation. E-mail: [7dubov7@mail.ru](mailto:7dubov7@mail.ru). Area of Research: physics of thin films; surfaces and interfaces; physics of nanostructures; low-dimensional structures on silicon; semiconductor devices on silicon using low-dimensional systems.

**Fomin Dmitriy Vladimirovich**, Candidate of Science (Engineering), Head of Scientific Educational Center, «Amur State University», Blagoveshchensk, Russian Federation. E-mail: [e-office@yandex.ru](mailto:e-office@yandex.ru). Area of Research: physics of thin films; surfaces and interfaces; physics of nanostructures; low-dimensional structures on silicon; semiconductor devices on silicon using low-dimensional systems

**Galkin Nikolay Gennad'evich**, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, senior researcher, laboratory of surface physics, Scientific Educational Center, «Amur State University», Blagoveshchensk, Russian Federation. E-mail: [ngalk@iacp.dvo.ru](mailto:ngalk@iacp.dvo.ru). Area of Research: physics of thin films; surfaces and interfaces; physics of nanostructures; low-dimensional structures on silicon; semiconductor devices on silicon using low-dimensional systems.