

# ZÁRÓJELENTÉS

*OTKA, K 81998*

## **Környezetbarát félvezetők: vas-szilicid nanoszerkezetek**

### ***1. Motiváció:***

A fotovoltaikus technológiák a Nap bőségesen rendelkezésre álló energiáját alkalmazzák, és elhanyagolható a környezeti hatásuk. A napelemek jövőbeli gyártási folyamatának is környezetbarátnak kell lennie, kerülvén a mérgező anyagokat, és olyan kémiai elemeket kell használnia, amelyek bőségesen előfordulnak a földkéregben. A félvezető tulajdonságú  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> lehetséges napelem anyagnak tekinthető, ami két bőségesen rendelkezésre álló és nem mérgező komponensből áll. A  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> napelemek elméleti hatásfoka 23%. A vas-szilicid vékonyrétegeknek, és a napelem minőségű szilíciumba ágyazott nanorészecskéinek is van potenciális felhasználási lehetőségük a fotovoltaikus technológiában.

A projekt megvalósítása során vas-szilicid nanoszerkezetek előállításával, tulajdonságainak leírásával és optimalizálásával kapcsolatosan végeztünk kutatómunkát. Az eredményeket a munkatervben szereplő vállalások szerint csoportosítva ismertetjük.

### ***2. Vas-szilicid vékonyrétegek fázisai***

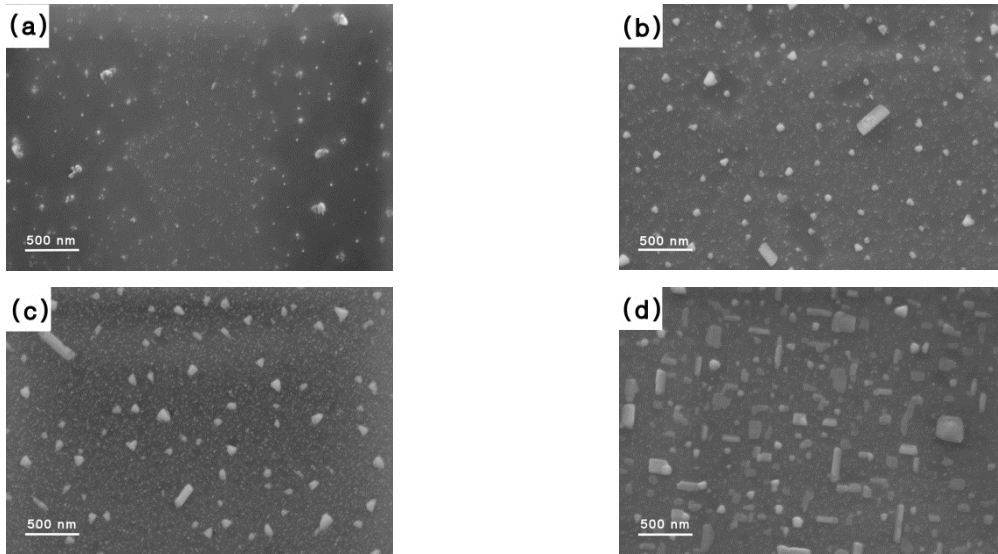
Az irodalom szerint a vas-szilícium egyensúlyi fázisdiagram alábbi fázisai alakulhatnak ki vékonyréteg reakciókban Si hordozókon. A vasban leggazdagabb fázis a Fe<sub>3</sub>Si (DO<sub>3</sub> típusú) köbös szerkezettel. Vékonyrétegekben kétféle vas-monoszilicid jelenhet meg: az egyik fázis az  $\epsilon$ -FeSi köbös szerkezettel, a másik fázis pedig a cézium klorid típusú köbös FeSi. A vas-diszilicidnek három különböző kristályszerkezetet alakíthatnak ki: csak magas hőmérsékleten létező, metastabil, tetragonális  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>, az ugyancsak metastabil köbös  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> fázis, és a stabilis ortorombos szerkezetű  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fázis.

Saját vizsgálataink szerint vékonyréteg tartományban Si(001) hordozón jellemzően a  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fázist tartalmazták a minták. Si(111) hordozókon, 700°C-os, 7 perces hőkezelések mellett az  $\epsilon$ -FeSi köbös monoszilicid is jelen volt a mintákban, a nukleáció kontrollált  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fázissá átalakulás folyamatának nehézségei miatt. 30 nm Fe, 850°C-os 10 perces hőkezelése után Si(111) hordozón pedig a fémes, metastabil, magas hőmérsékleten előforduló, tetragonális  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> fázis befagyását tapasztaltuk a rétegben. Azonban a rétegek jellemző összetevője ebben az esetben is a  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fázis volt. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint a rétegekben a szemcseméret a rétegvastagsággal volt összemérhető. Mint a későbbiekben látni fogjuk, a vékonyrétegekben megjelenő fázisokból nem lehet következtetéseket levonni a vas-szilicid nanoszerkezetek fázisviszonyaira. A különálló nanoszerkezetek tulajdonságai ugyanis lényegesen eltérnek a vékonyrétegektől, ami általában a fellépő méreteffektusok és a megnövekedett felület következménye.

### ***3.1. Vas-szilicid nanoszerkezetek morfológiája: rétegvastagság függés***

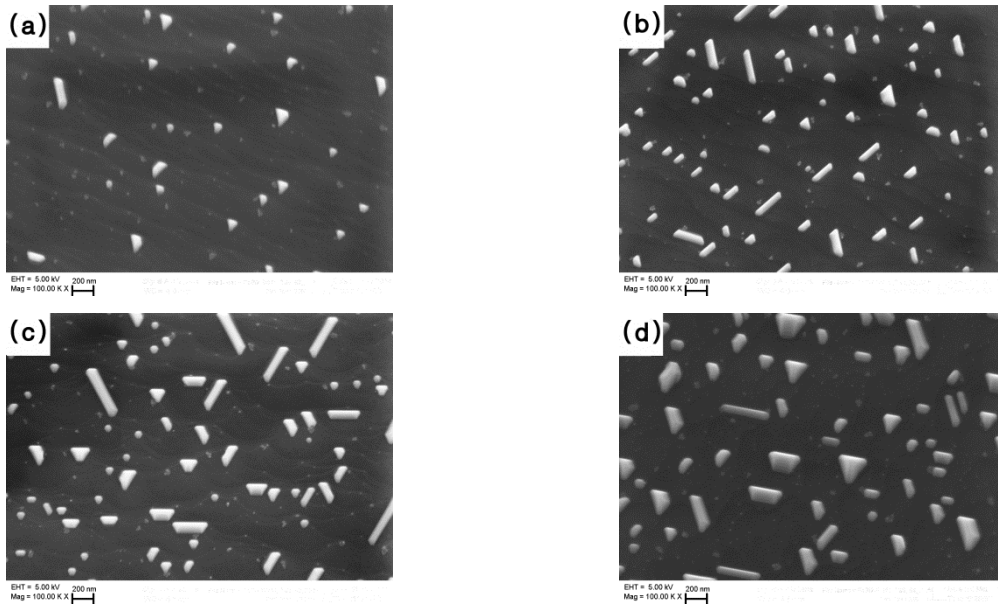
Kísérleteinkben Si(001) és Si(111) hordozókon, azonos hőkezelés mellett vizsgáltuk vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulását a vastagság függvényében. Az alábbiakban a kétféle orientáción 850°C-os hőkezelés hatására kialakult objektumokat mutatjuk be.

*Si(001) hordozó:* Itt mindegyik minta esetében 850°C-on, 60 percig tartott a hőkezelés. A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) képeken a nominális kiinduló Fe rétegvastagságok: (1a. ábra): 0,1 nm, (1b.): 0,3 nm, (1c.): 0,6 nm, (1d.): 1,0 nm voltak.



**1. ábra:** Vas-szilicid nanoszerkezetek SEM képei 850°C-os, 60 perces hőkezelés után Si(001)hordozón, ahol a kiinduló vas rétegek vastagsága (a) 0,1 nm, (b) 0,1 nm, (c) 0,6 nm, (d) 1 nm volt.

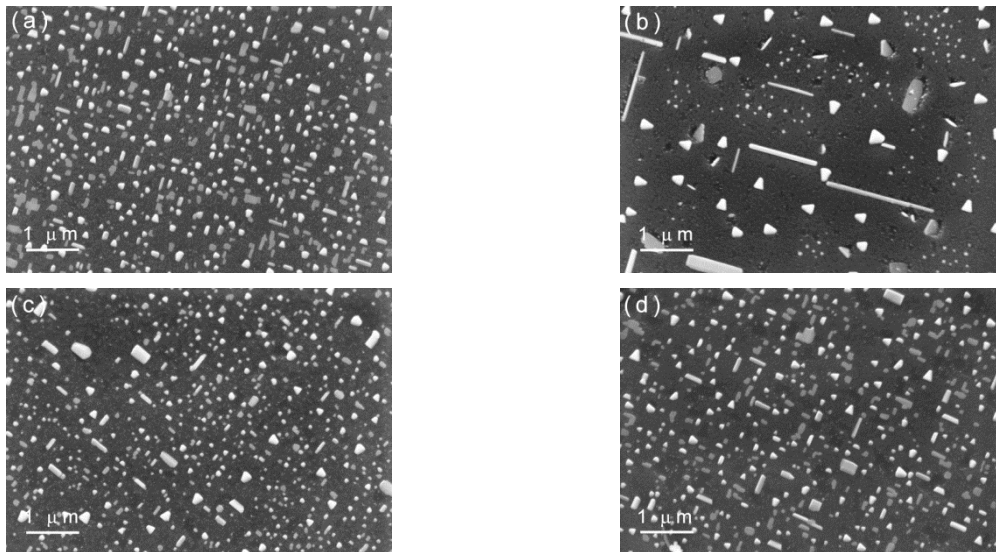
*Si(111) hordozó:* Mindegyik minta esetén 850°C-on, 10 percig tartott a hőkezelés. A nominális kiinduló Fe rétegvastagságok rendre (2a. ábra): 0,1 nm, (2b.): 0,3 nm, (2c.): 0,6 nm, (2d.): 1,0 nm voltak.



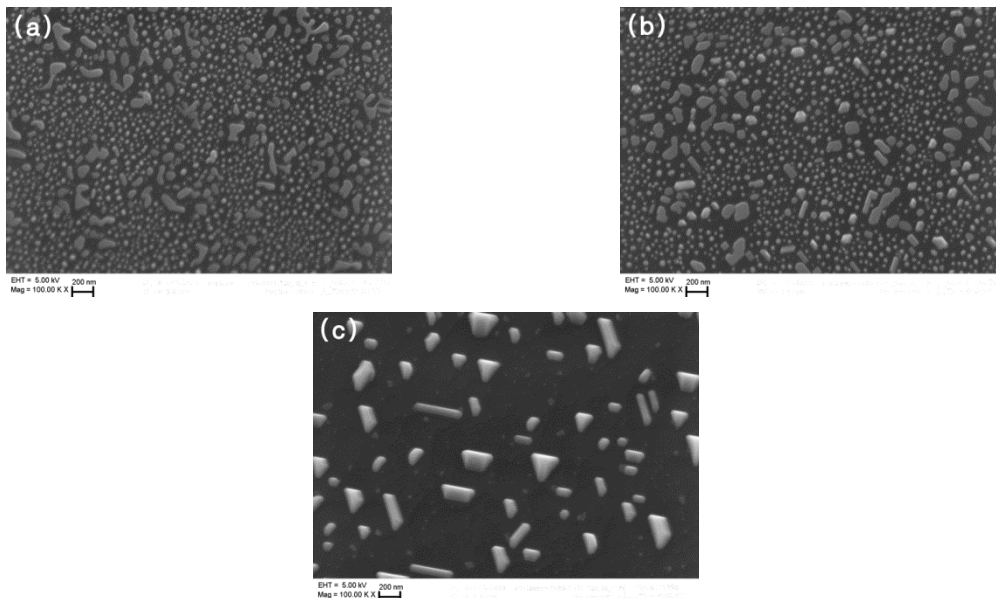
**2. ábra:** Vas-szilicid nanoszerkezetek SEM képei 850°C-os, 10 perces hőkezelése után Si (111) hordozón, ahol a kiinduló vas rétegek vastagsága (a) 0,1 nm, (b) 0,1 nm, (c) 0,6 nm, (d) 1 nm volt.

### 3.2. Vas-szilicid nanoszerkezetek morfológiája: hőkezelés függés

A vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulásában a hőkezelés idejének és hőmérsékletének is szerepe van. Az alábbiakban Si(001) hordozón a hőkezelési idő (3. ábra), míg Si(111) hordozó esetén a hőkezelési hőmérséklet (4. ábra) morfológiára gyakorolt hatására mutatunk be egy-egy példát.



**3. ábra:** 1 nm kiinduló vastagságú Fe rétegből (Si(001) hordozóra készült vas-szilicid nanoszerkezetek SEM képei 850°C-os, (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40 perces hőkezelést követően.



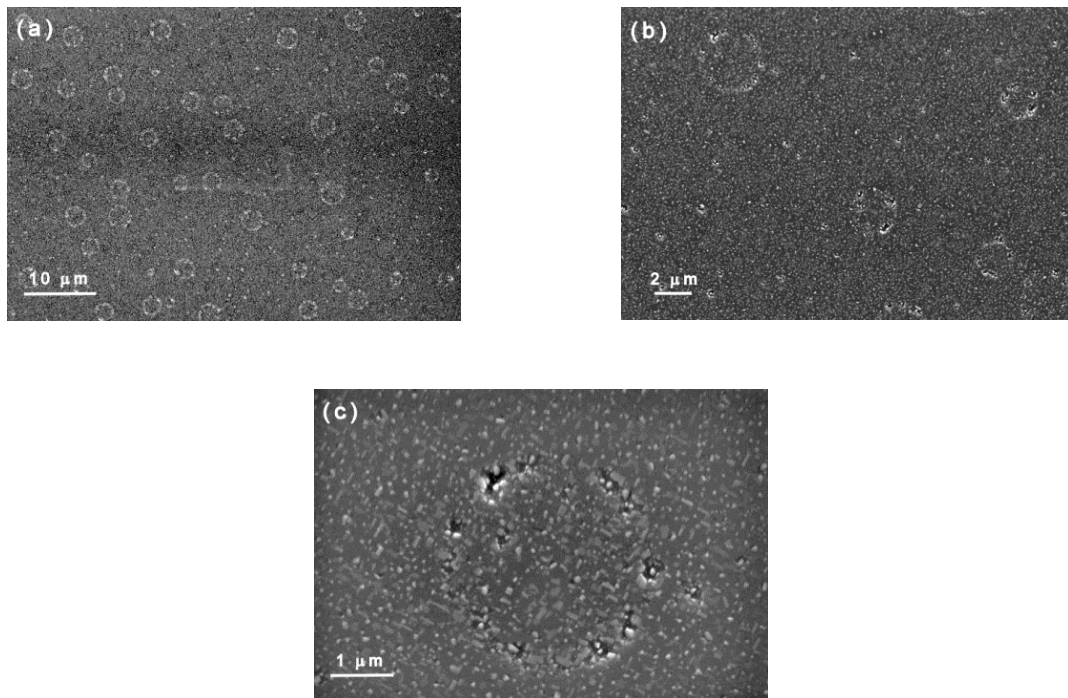
**4. ábra:** 1 nm vasból 10 perces hőkezeléssel Si (111) hordozón kialakított vas-szilicid nanoszerkezetek SEM képei, ahol a hőkezelési hőmérsékletek (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 850°C.

A kialakult vas-szilicid nanoszerkezetek mérete és eloszlása függ a kezdeti Fe réteg vastagságától és a hőkezelés idejétől és hőmérsékletétől is. A szigetek sűrűsége csökkent a hőmérséklet növekedésével, miközben méretük növekedett. A vastagabb rétegekből készült mintákon a nanoszerkezetek mérete is nagyobb, sűrűségük pedig kisebb. Ezek a változások az Ostwald-érés jelenségének tudhatók be.

### 3.3. Vas-szilicid nanoszerkezetek morfológiája: nukleáció kontrollált növekedés

A megelőző, vas-szilicid vékonyrétegek fázisairól szóló fejezetben (2. fejezet) már említésre került, hogy a FeSi fázisból  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fázissá átalakulás nukleáció kontrollált átalakulás. Felmerül a kérdés, vajon a szobahőmérsékleten leválasztott vas réteg nanoszerkezetű vas-sziliciddé alakulásánál kimutatható-e a nukleáció kontrollált növekedés. Ennek jelét, a nagyszámú különböző módon

készített vas-szilicid nanoszerkezeteket tartalmazó mintáink közül, egyetlen mintán tapasztaltuk. Ez a minta 1 nm Fe rétegből készült, 600°C-os és 60 perces hőkezeléssel, Si(001) hordozón. A mintáról készült kis nagyítású SEM képen véletlenszerű eloszlásban, 4-6 mikrométer átmérőjű kör alakzatok láthatók (5a. ábra). A mikroszkóp nagyítását növelve a körök belső szerkezete is feltárul (5b-c. ábrák).



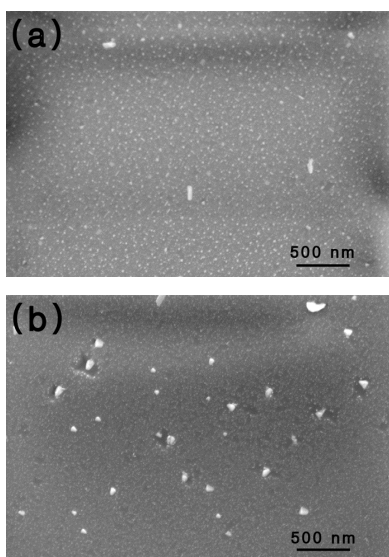
**5. ábra:** 1 nm vasból 600°C-os, 60 perces hőkezeléssel kialakított vas-szilicid nanoszerkezetek SEM képei, ahol a nagyítás (a)→(c) irányban növekszik. A kör alakú képződmények nukleáció kontrollált növekedésre utalnak.

#### 4. Vas-szilicid nanoszerkezetek alakváltozásai

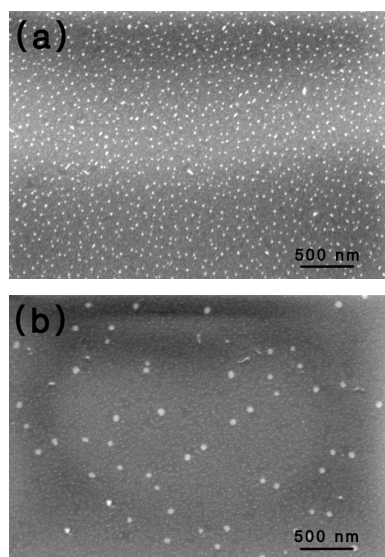
A vas-szilicid nanoszerkezetek alakja, akár csak a méretük és sűrűségük a kialakítási paraméterek függvénye. Alacsony hőmérsékletű hőkezelés esetén szabálytalan, folt jellegű objektumokká rendeződik a réteg anyaga (pl. 4a. ábra). A hőkezelési hőmérséklet emelkedésével kezdenek megjelenni a szögletesebb alakzatok (4b. ábra). Magas hőmérsékleten szinte kizárólagossá válnak a határozott kristálylapokkal fedett geometriai formák (pl. 4c. ábra). A jellemző geometriai alakzatok a kör, háromszög és a különböző oldalarányú négyszögek. Si(111) hordozó esetén még szabályos trapéz alakú nanoszerkezetekkel is találkozunk. Elfajult négyszöggént a pálcika alak is gyakori. Ezek a pálcikák nanodrótoknak is tekinthetők, amelyekből nagyon jellegzetesek láthatók a 3b. ábrán. A kialakult vas szilicid nanoobjektumok maximális méretei pl.: (1a. ábra): 150 nm, (1b.): 250 nm, (1c.): 300 nm, (1d.): 350 nm. Növekvő vastagsággal a maximális-közeli méretű szigetek aránya is növekedett. A nanodrótok esetén a hosszúság/szélesség arány meghaladja az ötvenet.

#### 5. Hőkezelési módok - szobahőmérsékletű és fűtött hordozóra leválasztás

A minták előállításánál részben szobahőmérsékletű, részben fűtött hordozóra (reaktív leválasztási epitaxia: RDE módszer) történt a leválasztás. Az eltérő hőkezelési módok nem okoznak lényeges különbséget a minták végső morfológiájában, amint az a 6. és 7. ábra összehasonlító SEM képein látható.



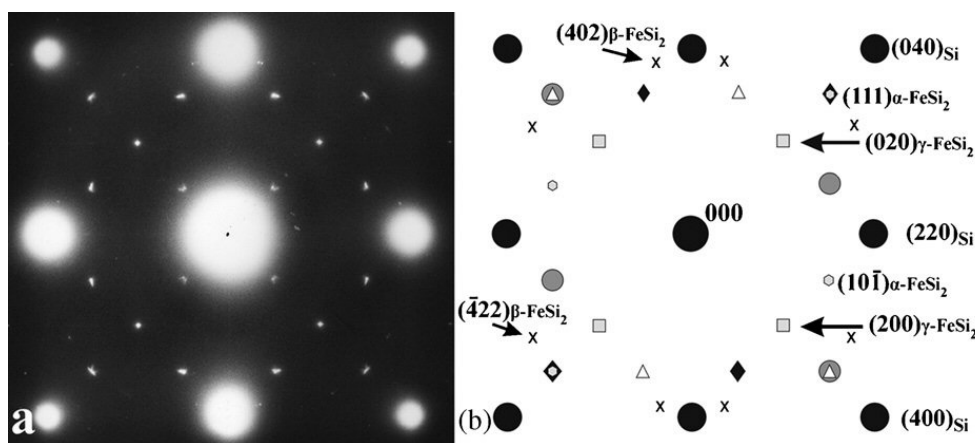
**6a. ábra:** Szobahőmérsékleten leválasztott 0,1 nm Fe réteg 60 perces (a) 500°C, (b) 600°C-os hőkezelése után felvett SEM képek.



**6b. ábra:** Fűtött hordozóra leválasztott (RDE módszer) 0,1 nm Fe réteg 60 perces (a) 500°C, (b) 600°C-os hőkezelése után felvett SEM képek.

## 6. Feszültségek rácsparaméterek szerepe

Szilicidek esetén az epitaxiális növekedésnek egy különleges formája jelenik meg, ahol a hordozó szilárdfázisú reakcióba lép a rá párolgatott nem illeszkedő vékonyréteggel, és intermetallikus, epitaxiális fázis jön létre a réteg eredeti térfogatát mintegy megduplázva. A rácsilleszkedés csak a kialakult szilicid fázis és a szilícium között jöhet létre. A közöttük fennálló rácsilleszkedési hiba következménye a szilicid nanoszerkezetek deformáció indukált növekedése. Reaktív leválasztási epitaxia módszerével készített vas-szilicid nanoszerkezeteink epitaxiális illeszkedési viszonyai TEM vizsgálataink alapján Si(001) hordozón (7. ábra):

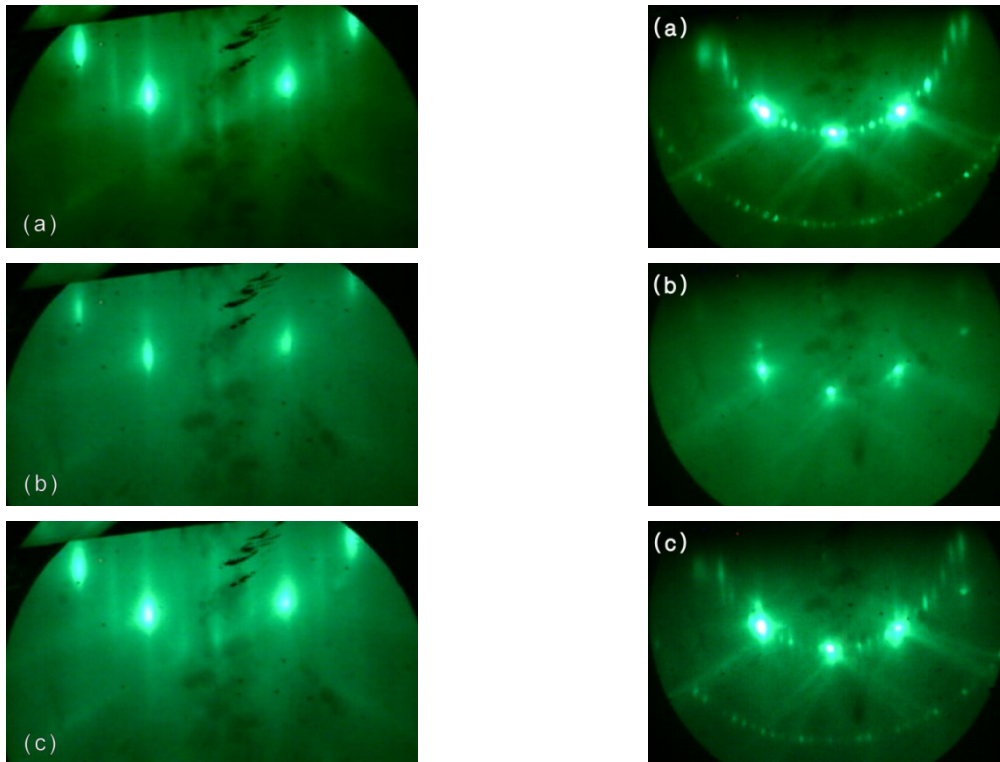


**7. ábra:** (a) RDE módszerrel 600°C hőmérsékletű Si(001) hordozóra készített vas-szilicid szigetek és Si hordozó elektron diffrakciós képe a planáris mintáról. (b) A diffrakciós ábra pontjainak azonosítása: fekete kör = Si, kereszt =  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, négyzet =  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, a többi jel =  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> négy eltérő orientációjú változata.

Amint látható, nem csak a félvezető tulajdonságú  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fázist tartalmazzák a kialakult vas-szilicid nanoszerkezeteink, hanem a jó rácsilleszkedés miatt a metastabil  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>, és  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> fázisok is epitaxiálisan stabilizálódnak a felületen. További hőkezeléssel elérhető bizonyos mértékű átalakulásuk  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> fázissá, azonban az Ostwald-érés miatt, közben a nanoobjektumok mérete jelentősen megnő.

## 7. A hordozó orientáció hatása

A 8a. ábrán a Si(001), a 8b. ábrán Si(111) hordozóra 0,1 nm vasból növesztett vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulása követhető. A kialakulási folyamat lényegében azonos a kétféle orientációjú hordozón. A különbség a vas-szilicid nanoszerkezetek beállási irányaiban van, amint az 1-2. és a 3-4. ábrák SEM képein látható. Si(001)-en az objektumok egymásra merőleges, míg Si(111)-en egymással 60°-os szöget bezáró irányokba állnak be. Az epitaxiális növekedés alkalmazkodik a hordozók által meghatározott fő irányokhoz.

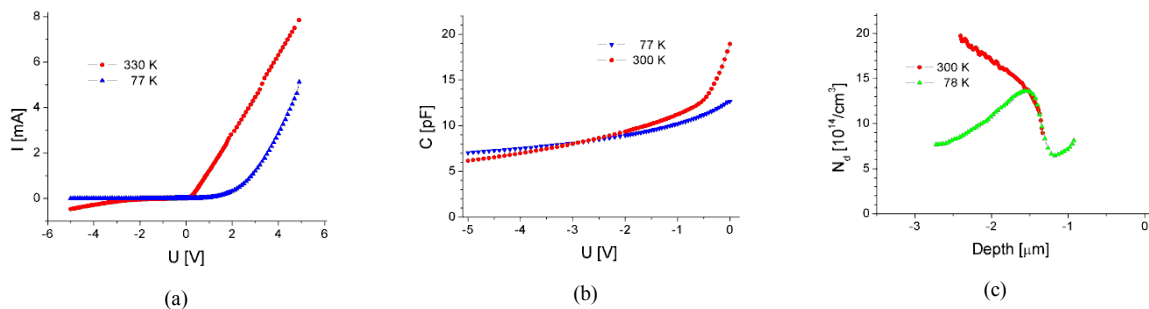


**8a. ábra:** Mintakészítés közben felvett RHEED képek. (a) A Si(001) hordozó, (b) 0,1 nm vas párologtatása, és (c) 500°C-os 60 perces hőkezelése után.

**8b. ábra:** Mintakészítés közben felvett RHEED képek. (a) A Si(111) hordozó, (b) 0,1 nm vas párologtatása, és (c) 850°C-os 10 perces hőkezelése után.

## 8. Elektromos tulajdonságok vizsgálata

Az elektromos mérések szerint a vas által indukált hibák határozzák meg az összes minta tulajdonságait (9a-c. ábrák). Az áram-feszültség és a kapacitás-feszültség karakterisztikák azt mutatják, hogy ezek a hibák 1-2  $\mu\text{m}$  mélységben vannak a felülettől.



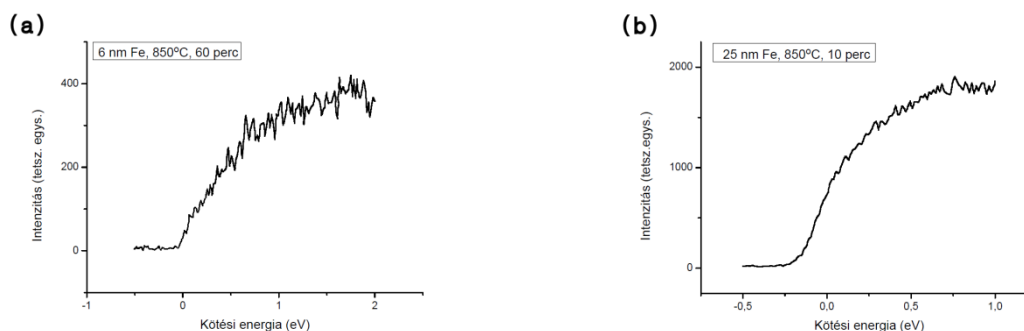
**9. ábra:** 1 nm vasból 600°C-os, 60 perces hőkezeléssel kialakított  $\text{FeSi}_2$  nanoszerkezeteken, két hőmérsékleten mért (a) áram-feszültség, (b) kapacitás-feszültség, (c) és mélynívó spektroszkópiával (DLTS) mért hibaprofil.

Az adalékolás koncentráció csökken a felület közelében. A mély nivójú hibák kompenzálják a kiinduló Si adalékolását. Ez arra utal, hogy a szilicid/Si határfelület nagyon durva és nagy hibakoncentráció van határfelület közelében.

A vas-szilicid nanoszerkezetek elektromos paramétereinek meghatározására kifejlesztett módszer iránt érdeklődés mutatkozott orosz kutatók részéről is. Együttműködésben végeztük Cr-, Ca-, és Mg-szilicid nanoszerkezetek, és vas-szilicid nanoobjektumainak összehasonlító vizsgálatát, amiből közös publikációk születtek, a jelen OTKA számának feltüntetésével.

### 9. Vas-szilicid nanoobjektumok elektronszerkezete

Az elektronszerkezeti mérések Göteborgban a Chalmers University of Technology szögfelbontású elektronspektroszkópjánál (ARUPS) készültek. A több száz spektrumból példaképpen kiválasztott kettőn az látszik, hogy az elkülönült vas-szilicid nanoobjektumokat tartalmazó mintán mért elektronszerkezet félvezető jellegű a fedetlen Si területek hatására (10a. ábra), míg a vas-sziliciddel teljesen fedett minta fémes Fermi éllel rendelkezik (10b. ábra). Ez arra utal, hogy a mintákban az epitaxiálisan befagyott, fémes vas-szilicid fázisok vannak többségben.



10. ábra: (a)  $FeSi_2$  nanoszerkezetek (b)  $FeSi_2$  vékonyréteg ARUPS spektrumai.

### 10. Vas-szilicid nanoszerkezetek kialakulásának általános leírása

Epitaxiális vas-szilicid nanoszerkezeteket állítottunk elő a deformáció indukált önszerveződés jelenségét felhasználva, különböző mintakialakítási eljárásokkal. A kialakult szigetek mérete, eloszlása, és fázisai a kezdeti Fe réteg vastagságának és a hőkezelésnek a függvényei. A szigetek sűrűsége csökken a hőkezelési hőmérséklet növekedésével, miközben méretük növekszik. A vastagabb rétegekből készült mintákon a nanoszerkezetek mérete is nagyobb, sűrűségük kisebb. Ezek a változások az Ostwald-érés jelenségének tudhatók be. A nanorészecskék alakja ugyancsak a kialakítási paraméterek függvénye. Magasabb hőkezelési hőmérsékleteken határozott, kristálylapokkal határolt alakot vesznek fel, és beállási irányuk az epitaxiális növekedés következtében megfelel a hordozó Si egykristály fő irányainak. Kimutattuk a  $FeSi$  fázisból  $\beta$ - $FeSi_2$  fázissá átalakulás nukleáció kontrollált növekedési módjának megjelenését nanoméreteken.

Budapest, 2014. 05. 16.

Molnár György  
témavezető, OTKA 81998