

Оцінка відносної енергії границь зерен в кремнієвих плівках методом зернограничних канавок

Т.В. Родіонова^{1,*}, П.М. Литвин²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН, просп. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

(Одержано 16.08.2018, у відредагованій формі – 29.11.2018, опубліковано online 18.12.2018)

Відносна зерногранична енергія нелегованих та легованих фосфором кремнієвих плівок з рівноосовою, дендритною та волокнистою структурою, що отримані методом хімічного осадження з газової фази в реакторі зниженого тиску, визначалась методом зернограничних канавок, що утворюються при перетинанні границь зерен вільною поверхнею. Вимірювання двограничних кутів проводилось по даним атомної силової мікроскопії. Показано, що нелеговані плівки з дендритною структурою мають найменшу відносну зернограничну енергію; найбільша відносна енергія спостерігалась у плівках з волокнистою структурою. Висока зерногранична енергія в плівках з волокнистим типом структури може бути обумовлена наявністю в цих плівках великої кількості високоенергетичних двійникових границь високих порядків ($\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$ і так далі). Легування фосфором призводить до зростання зернограничної енергії в плівках з дендритною структурою, що може бути обумовлено сегрегацією фосфору на границях зерен.

Ключові слова: Кремнієві плівки, Двогранний кут, Відносна зерногранична енергія, Атомна силова мікроскопія.

DOI: 10.21272/jnep.10(6).06040

PACS numbers: 68.35._p, 68.37.Ps

1. ВСТУП

Стабільність властивостей кремнієвих плівок (механічних, електрофізичних, оптичних), що широко застосовуються в мікроелектроніці та сонячній енергетиці [1-5], визначаються стабільністю їх структури, зокрема, зернограничної структури. Тому важливими є дослідження, що пов'язані з аналізом умов, які сприяють підвищенню стабільності структури плівок. Стабільність в значній мірі визначається ступенем нерівноважності границь зерен. Існує значна кількість досліджень, що присвячена вивченню границь зерен та стиків границь зерен в плівках [6-10]. Найбільш прямим індикатором ступеня нерівноважності є зерногранична енергія [11-13]. Чим вона нижче, тим більше рівноважною і, отже, стабільною є структура. Як відомо [14], кремнієві плівки, залежно від умов осадження та подальших обробок, можуть існувати в різних структурних модифікаціях, зокрема можуть мати рівноосову, волокнисту або дендритну структуру.

В даній роботі проведено оцінку відносної зернограничної енергії в нелегованих та легованих фосфором кремнієвих плівках з рівноосовою, дендритною та волокнистою структурою за допомогою атомного силового мікроскопа (АСМ).

2. МЕТОДИКА

Кремнієві плівки отримували методом хімічного осадження з газової фази в реакторі зниженого тиску. Плівки осаджували на підкладки термічно окисленого (товщина окисного шару 100 нм) монокристалічного кремнію орієнтації (100). Товщина плівок 500-1500 нм. Частина плівок була легована фосфором. Залежно від умов осадження, плівки мали різну

структуру [14]: рівноосову, дендритну або волокнисту. Рівноосова структура спостерігається в легованих фосфором плівках, що були осаджені при температурі 630 °C та відпалені при температурі 1150 °C в атмосфері азоту. Дендритна структура має місце в нелегованих та легованих фосфором плівках, що були осаджені в аморфній або аморфно-кристалічній фазах (температури осадження 560 °C та 610 °C, відповідно) та відпалені при ~ 1000 °C.

Найбільш поширеним способом експериментального дослідження зернограничної енергії є метод дослідження відносних значень енергії границь зерен, який заснований на вимірюванні геометрії зернограничних канавок, що утворюються при перетинанні границь зерен вільною поверхнею [11-13]. На практиці, експериментальні дані прийнято аналізувати в припущенні, що поверхнева енергія ізотропна, а енергія границь розділу визначається тільки їх орієнтацією. В такому випадку відносна зерногранична енергія γ_{rel} визначається із співвідношення [11-13]:

$$\gamma_{rel} = \frac{\gamma_{gb}}{\gamma_s} = 2 \cos\left(\frac{\Psi_s}{2}\right),$$

де Ψ_s – двогранний кут в основі канавки; γ_s та γ_{gb} – поверхнева та зерногранична енергії, відповідно. Двогранні кути визначали по даним атомної силової мікроскопії шляхом вимірювання ширини W та глибини d зернограничних канавок (Рис. 1). Методика визначення двограничних кутів по даним АСМ досліджень детально описана в [11]. Оскільки сторони канавки мають різний нахил, двогранний кут Ψ_s визначався як сума двох кутів Ψ_1 та Ψ_2 , які вимірювались окремо:

* rodtv@univ.kiev.ua

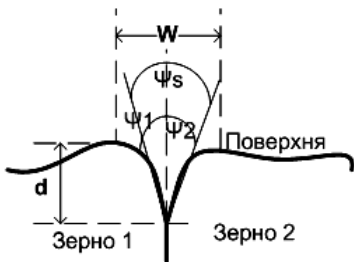


Рис. 1 – Схематична геометрія зернограничної канавки

$$\Psi_s = \Psi_1 + \Psi_2$$

Перевагою АСМ-досліджень є можливість отримання та обробки великої кількості даних.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження відносної зернограничної енергії методом вимірювання двограних кутів зернограничних канавок проводились для металів [12, 13], сплавів [11] та керамік [11]. Загальною закономірністю дослідження цих матеріалів було те, що більш низькі значення відносної зернограничної енергії відносились до малокутових границь ($\leq 10-15^\circ$), в той час як великокутові границі мали великі значення відносної енергії. Виняток становили так звані спеціальні границі. Вони мають великі кути разорієнтації, проте характеризуються низькою енергією внаслідок впорядкованого розташування атомів на границях при деяких кутах разорієнтації. Згідно моделі ґратки вузлів, що збігаються [14] це границі типу $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$ і так далі. Сюди відносяться двійникові границі різних порядків ($\Sigma 3^n$).

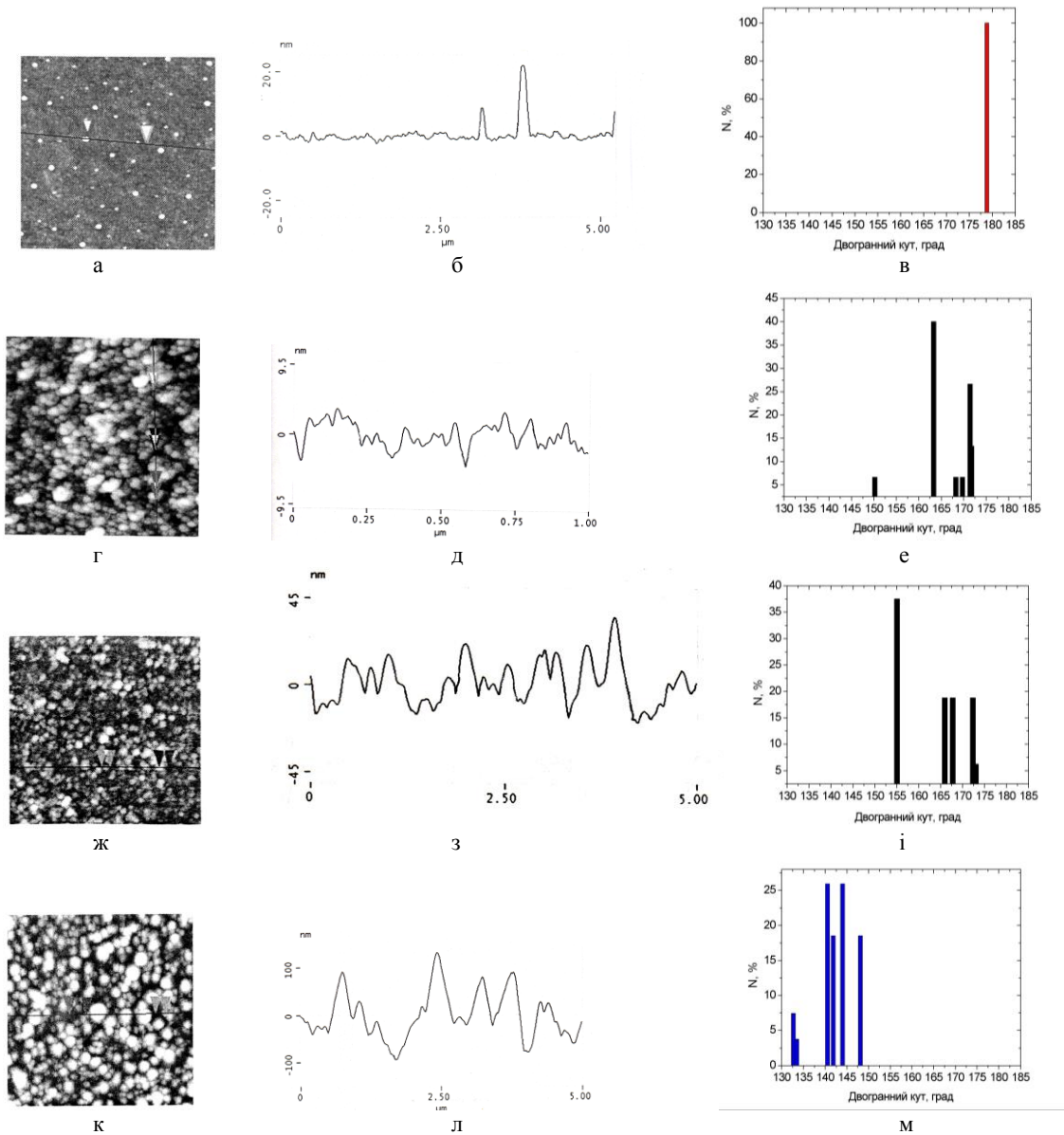


Рис. 2 – АСМ-зображення (а,г,ж,к), АСМ-скани (б,д,з,л) та відповідні розподіли двограних кутів (в,е,і,м) для кремнієвих плівок з різним типом структури: нелегованою дендритною (а,б,в), легованою дендритною (г,д,е), рівноосьовою (ж,з,і) та волокнистою (к,л,м)

Здавалося б, що такі закономірності, як в металах, сплавах та кераміках, повинні спостерігатися і в кремнієвих плівках. Проте, дослідження, що були проведені нами для кремнієвих плівок з різним типом структури, показали, що має місце інша ситуація.

На Рис. 2, а, б, г, д, ж, з, к, л наведено, відповідно, АСМ-зображення та АСМ-скани поверхонь кремнієвих плівок, по яких визначались двогранні кути, для різних типів структур плівок. Відповідні розподіли двогранних кутів для нелегованих та легованих фосфором плівок з дендритною, рівноосьювою та волокнистою структурою відображені на Рис. 2, б, е, і, м. В Таблиці 1.3 наведено середні значення двогранних кутів та відносної зернограничної енергії для кремнієвих плівок з рівноосьювою, дендритною та волокнистою структурою. Аналіз отриманих результатів показав, що найбільші двогранні кути і найменші величини відносної зернограничної енергії спостерігаються для нелегованих кремнієвих плівок з дендритною структурою. Наступними зі збільшенням відносної зернограничної енергії є леговані фосфором дендритні та рівноосьюві плівки. Найменше значення двогранного кута і найбільшу відносну зернограничну енергію мають кремнієві плівки з волокнистою структурою

Таблиця 1 – Середні значення двогранних кутів та відносної зернограничної енергії для кремнієвих плівок з різним типом структури

Тип структури плівок	Ψ_s , град	γ_b/γ_s
Нелеговані дендритні	178,82	0,02
Леговані фосфором дендритні	166,60	0,26
Рівноосьюві	166,81	0,23
Волокнисті	141,53	0,66

Відомо [14], що волокниста структура кремнієвих плівок характеризується чіткою текстурою $\langle 110 \rangle$ та наявністю великої кількості двійників. Двійникові границі мають дуже низьку енергію. Це дозволяло очікувати у волокнистих плівках найменше значення зернограничної енергії та великі значення двогранних кутів. Те, що результати, які отримані (Таблиця 1), це не підтверджують, може бути обумовлено особливостями структури плівок. Зокрема, тим, що в волокнистих плівках спектр двійникових границь не обмежується двійниковими границями першого по-

рядку $\Sigma 3$, а мають місце двійникові границі високих порядків, зокрема, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$... $\Sigma 3^n$. Детальне дослідження волокнистої структури кремнієвих плівок, що проведено в роботі [14], показало, що волокна (двійники) об'єднуються в пучки, які розорієнтовані один відносно одного на малі кути. Тобто, границі між ними є малокутовими. Такі малокутові границі, як відомо [15], складаються з дислокацій. Дислокації мають сильне поле пружних напружень, що вносить істотний внесок в збільшення зернограничної енергії.

Дендритна структура кремнієвих плівок, як відомо [14, 16], формується шляхом множинного двійникування в процесі кристалізації аморфних або аморфно-кристалічних плівок. Проведені в роботі [16] електронно-мікроскопічні дослідження показали, що на структуру цих вихідних плівок суттєво впливає легування фосфором. На відміну від плівок з волокнистою структурою, в яких пучки волокон розташовані перпендикулярно до поверхні підкладки, в плівках з дендритною структурою пучки волокон (двійникових прошарків) розташовані хаотично. Аналіз результатів АСМ-досліджень вказує (Таблиця 1), що леговані фосфором кремнієві плівки з дендритною структурою мають значно більше значення зернограничної енергії, ніж нелеговані дендритні плівки. Це може бути пов'язано з сегрегацією фосфору на границях зерен.

4. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження відносної зернограничної енергії в нелегованих і легованих фосфором кремнієвих плівках з рівноосьювою, дендритною та волокнистою структурою методом зернограничних канавок по даним АСМ досліджень дозволили встановити:

1. найменші середні значення зернограничної енергії мають місце для нелегованих плівок з дендритним типом структури, найбільші - в волокнистих плівках;

2. висока зерногранична енергія в плівках з волокнистим типом структури може бути обумовлена наявністю в цих плівках великої кількості двійникових границь високих порядків ($\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$ і так далі), що мають високу енергію;

3. легування фосфором призводить до зростання зернограничної енергії в плівках з дендритною структурою, що може бути обумовлено сегрегацією фосфору на границях зерен.

Estimation of the Relative Energy of Grain Boundaries in Silicon Films by the Grain Boundary Grooves Method

T.V. Rodionova¹, P.M. Lytvyn²

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

² Institute of Semiconductor Physics of NASU, 41, Nauky Prosp., 03028 Kyiv, Ukraine

The relative grain-boundary energy of undoped and phosphorus-doped silicon films with equiaxed, dendritic and fibrous structure, prepared by low-pressure chemical vapor deposition, was determined by the method of grain boundary grooves being formed at the intersection of the grain boundary plane with the free surface. The measurements of grain boundary groove dihedral angles were performed by atomic force microscopy. It was shown that undoped films with a fibrous structure possess the lowest relative grain-boundary energy; the largest relative energy was observed in fibrous structure. High grain boundary

energy in fibrous type structure can be due to the presence in these films of a large number of high-order twin boundaries ($\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$, and so on) having high energy. Doping with phosphorus leads to increased grain boundary energy in films with dendritic structure, which may be due to segregation of phosphorus on the boundaries of grains.

Keywords: Silicon films, Dihedral angles, Relative grain-boundary energy, Atomic force microscopy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H.-Yu. Mao, S.-Yu. Lo, D.-S. Wu, B.-R. Wu, S.-L. Ou, H.-Yu Hsieh, R.-H. Horng, *Thin Solid Films* **520**, 5200 (2012).
2. S. Mukhopadhyay, A. Chowdhury, S. Ray, *Thin Solid Films* **516**, 6824 (2008).
3. V.V. Buchenko, T.V. Rodionova, A.S. Sutyagina, A.A. Goloborodko, V.V. Multian, A.V. Uklein, V.Y. Gayvoronsky, *Opt. Mater.* **62**, 612 (2016).
4. F. Liu, M.J. Romero, K.M. Jones, A.G. Norman, M.M. Al-Jassim, D. Inns, A.G. Aberle, *Thin Solid Films* **516**, 6409 (2008).
5. F. Liu, C.-S. Jiang, H. Guthrey, S. Johnston, M.J. Romero, B.P. Goman, M.M. Al-Jassim, *Sol. Energy Mater. Sol. C.* **95**, 2497 (2011).
6. G.S. Rohrer *J. Mater. Sci.* **46**, 5881 (2011).
7. A. Nadri, Y. Duterrail-Couvat, T. Duffar *J. Cryst. Growth* **385**, 16 (2014).
8. N.G. Nakhodkin, T.V. Rodionova, *J. Nano- Electron. Phys.* **8** No 4, 04084 (2016).
9. A. Stoffers, B. Ziebarth, J. Barthel, O. Cojocaru-Miredin, C. Elsasser, D. Raabe, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 235502 (2015).
10. S.J. Dillon, G.S. Rohrer, *Acta Materialia* **57**, 1 (2009).
11. D.M. Saylor, G.S. Rohrer, *Am. Ceram. Soc.* **82**, 1529 (1999).
12. Y. Amouyal, E. Rabkin, *Acta Materialia* **55**, 6681 (2007).
13. M.J. Rost, D.A. Quist, J.W.M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 026101 (2003).
14. N.G. Nakhodkin, T.V. Rodionova, *phys. status solidi a* **123**, 431 (1991).
15. В.М. Косевич, В.М. Иевлев, Л.С. Палатник, А.И. Федоренко, *Структура межкристаллитных и межфазных границ* (М.: Металлургия: 1980) (V.M. Kosevich, V.M. Iyevlev, L.S. Palatnik, A.I. Fedorenko, *Struktura mezhkristallitnykh i mezhfaznykh granits* (M.: Metallurgiya: 1980)) [In Russian].
15. N.G. Nakhodkin, N.P. Kulish, P.M. Lytvyn, T.V. Rodionova, *Functional Mater.* **13**, No 2, 305 (2006).