

М.Г. НАХОДКІН, Т.В. РОДІОНОВА, А.С. СУТЯГІНА

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Просп. Академіка Глушкова, 42, Київ 03022)

МЕХАНІЗМИ ЕВОЛЮЦІЇ ПОВЕРХНІ ПРИ РОСТІ НЕЛЕГОВАНИХ НАНОКРЕМНІЄВИХ ПЛІВОК

УДК 539

Методом атомної силової мікроскопії досліджено вплив товщини нелегованих нанокремнієвих плівок, що отримані методом хімічного осадження в реакторі зниженого тиску, на характеристики їх поверхневого мікрорельєфу. Встановлена кореляція між зростанням розмірів неоднорідностей мікрорельєфу поверхні плівок та зміною типу структури плівок від рівноосьової до волокнистої. Проаналізовано імовірні механізми еволюції поверхні нанокремнієвих плівок.

Ключові слова: нанокремнієві плівки, поверхневі неоднорідності, ріст зерен, механізм росту зерен, атомна силова мікроскопія.

1. Вступ

Широке застосування полікристалічних плівок кремнію в мікроелектроніці (в МДН-структурах та ін.) та сонячній енергетиці зумовлюють необхідність дослідження структури цих плівок, оскільки структура визначає всі їх важливі з точки зору практичних застосувань властивості [1–4].

Відомо, що дефектність кристалічної структури кремнієвих плівок суттєво впливає на коефіцієнт корисної дії сонячних елементів [2, 3], зокрема, характер дефектної структури плівок визначає рівномірність розподілу в них легуючих домішок, що визначає стабільність фотогенераційних властивостей плівок та створення ефективних шляхів транспорту носіїв заряду. Тому, з точки зору підвищення ефективності кремнієвих матеріалів, актуальними є дослідження, що спрямовані на вдосконалення структури плівок.

Структура кремнієвих плівок, залежно від умов осадження та подальших технологічних обробок, була детально досліджена в роботах [5–14]. Було встановлено наявність різних структурних модифікацій плівок, зокрема, рівноосьової, волокнистої та дендритної, та умови їх існування [5], визначено механізми нормального та аномального росту зерен у плівках при відпалюванні [5–7], досліджено фазові модифікації у плівках з волокнистою та дендритною структурою [8, 9]. Багато уваги було

приділено дослідженню зернограничної структури кремнієвих плівок, зокрема, фасетуванню границь зерен та двійникових прошарків у зернах [10–13]. Беручи до уваги практичні застосування кремнієвих плівок в мікроелектроніці, було досліджено вплив типу структури на процеси окислення кремнієвих плівок [14]. Майже всі дослідження структури кремнієвих плівок, що перелічені, стосуються плівок товщиною 500–2000 нм, оскільки саме такі товщини плівок застосовуються в елементах мікросхем.

Структура нанокристалічних плівок кремнію майже не досліджена. Тільки в роботі [15] проведено аналіз впливу відпалювання на мікроструктуру нелегованих полікремнієвих плівок товщиною 50 нм. Було встановлено, що, залежно від температури відпалювання, ріст зерен в плівках здійснюється як за рахунок бездифузійних процесів (ковзання зернограничних дислокацій), так і шляхом дифузійних процесів (переповзання дислокацій по границях зерен).

Мета даної роботи полягала в дослідженні методами атомної силової мікроскопії (АСМ) механізмів еволюції поверхні у нелегованих нанокристалічних плівках кремнію, залежно від товщини плівок.

2. Методика

Плівки нанокристалічного кремнію одержували методом хімічного осадження з газової фази в реакторі зниженого тиску. Як підкладки викори-

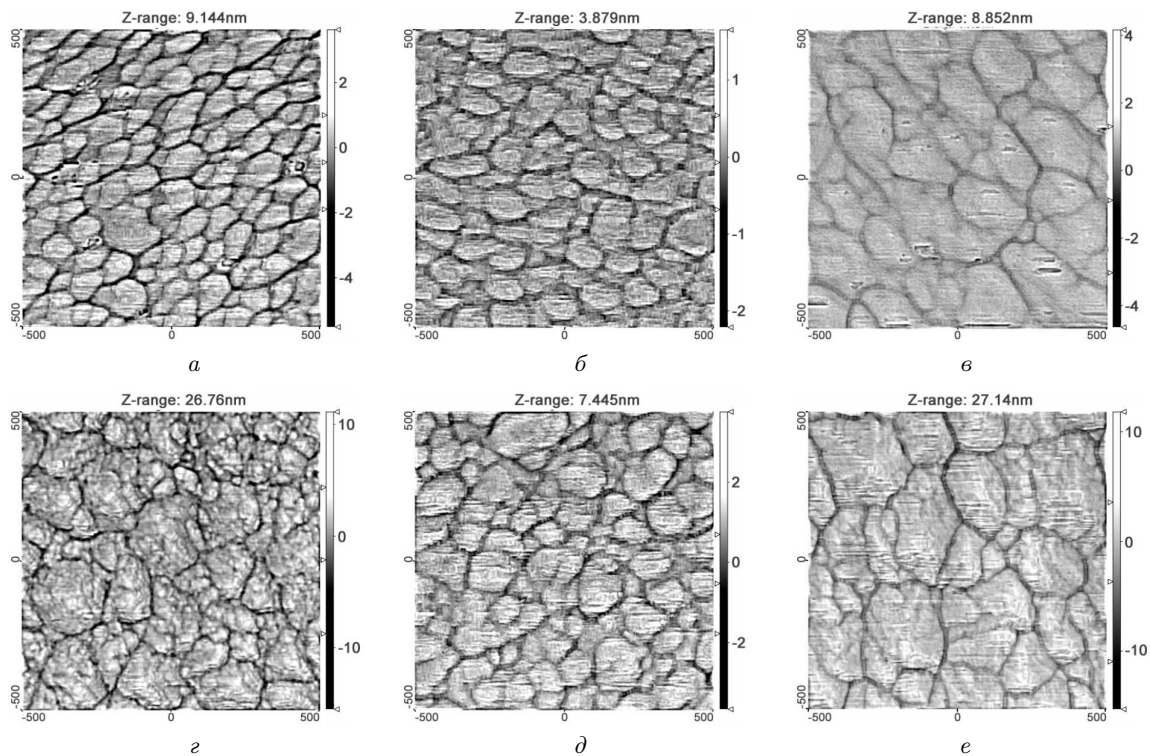


Рис. 1. Топографічні АСМ-зображення поверхні нанокремнієвих плівок різної товщини: 10 нм (а), 50 нм (б), 70 нм (в), 75 нм (г), 85 нм (д) і 100 нм (е)

стовували пластини монокристалічного кремнію із шаром окисла SiO_2 товщиною ~ 100 нм. Температура осадження 630°C . Товщина кремнієвих плівок становила 10–100 нм.

Для дослідження поверхні плівок використовували метод атомної силової мікроскопії. Зображення поверхні плівок одержували в скануючому атомному силовому мікроскопі NanoScope IIIa у режимі періодичного контакту (Tapping Mode) з використанням кремнієвих зондів з радіусом вістря 10 нм.

3. Результати та їх обговорення

У попередніх дослідженнях, що були проведені методом просвічуючої електронної мікроскопії та АСМ, було показано, що нанокремнієві плівки мають однорідну дрібнозернисту структуру, яка не змінюється при зростанні товщини плівки, в той час, як поверхня зазнає значних змін [16]. Дрібні зерна об'єднуються до великих зерен-агломератів, які утворюють горбочки на поверхні плівок.

АСМ-дослідження показали, що як висота горбочків (поверхневі неоднорідності), так і їх горизонтальні розміри (розміри зерен) суттєво змінюються зі зростанням товщини плівки.

Як свідчать топографічні двовимірні АСМ-зображення (рис. 1), зростання товщини плівок супроводжується зміною зернограничної структури плівок та значним ростом розмірів зерен-агломератів (горбочків). Так, для нанокремнієвої плівки товщиною 10 нм середній розмір зерна становить 24 нм, у той час, як для плівки товщиною 100 нм дане значення досягає 195 нм. Графік залежності середнього розміру зерен від товщини плівок наведено на рис. 2. Видно, що для плівок з рівноосьовою структурою (товщина плівок < 70 нм) спостерігається помірне зростання середнього розміру зерен. При переході до волокнистої структури (товщина плівок > 70 нм) має місце значний ріст середнього розміру зерен.

Процес росту зерен у нанокристалічних матеріалах має специфічні особливості, які відрізняють його від зростання зерен в крупнозернистих по-

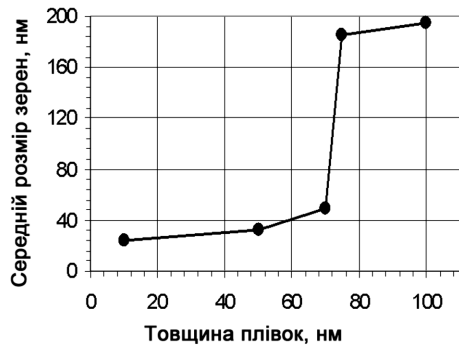


Рис. 2. Залежність середнього розміру зерен від товщини нанокремнієвих плівок

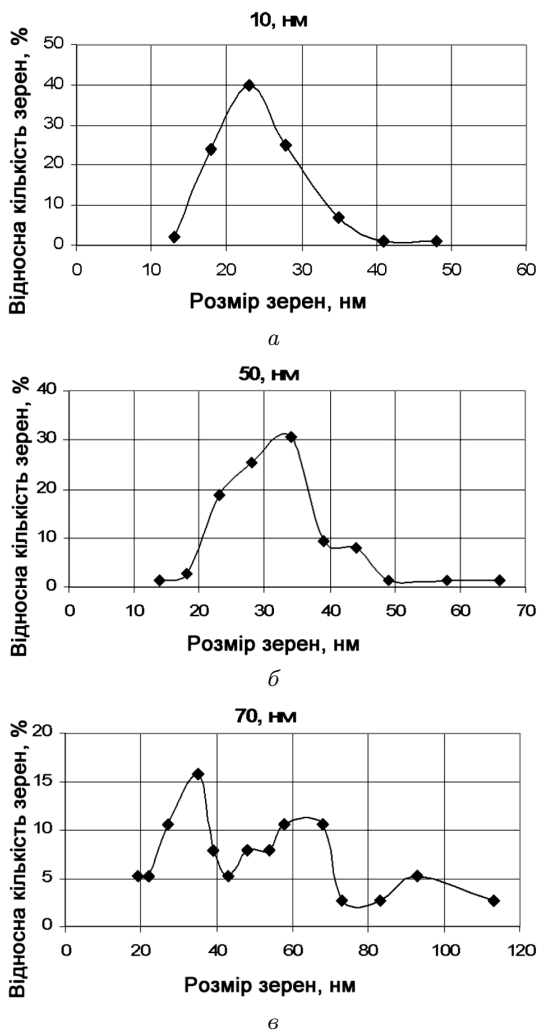


Рис. 3. Розподіли розмірів зерен для плівок товщиною 10, 50 та 70 нм, відповідно

лікристаллах [17]. Ріст зерен в полікристалах зазвичай відбувається за стандартним механізмом за допомогою процесів міграції границь зерен і їх злиття (коалесценція) [17]. Ці процеси призводять до збільшення середнього розміру зерен і зменшення числа зерен в полікристалі. Зростання зерен за допомогою міграції та злиття границь зерен зазвичай розглядається як єдиний механізм росту зерен в крупнозернистих полікристалах. Відмінність процесу росту зерен в нанокристалічних матеріалах від такого в звичайних полікристалах пов'язують зі специфічними структурними особливостями нанокристалічних матеріалів, зокрема, з наноскопічними розмірами зерен та високою щільністю ансамблів границь зерен і їх потрійних стиків. Ці структурні особливості зумовлюють ефективну дію таких чинників, що впливають на зростання зерен [17]: 1 – гальмуючий ефект потрійних стиків на міграцію границь зерен; 2 – надмірний вільний об'єм, пов'язаний з високою щільністю ансамблів границь зерен і їх потрійних стиків; 3 – стабілізація нанокристалічної структури внаслідок пружної взаємодії, яка зумовлює формування низькоенергетичних дефектних структур в наноскопічних границях зерен; 4 – висока середня щільність енергії (на одиницю об'єму) нанокристалічного матеріалу, яка пов'язана з великою кількістю ансамблів границь зерен і їх потрійних стиків; 5 – ріст зерен за допомогою ротації кристалічної ґратки в наноскопічних зернах. Цей механізм пов'язаний з поворотами кристалічної ґратки в зернах, що приводить до зникнення границь зерен і злиття сусідніх зерен. Необхідно зазначити, що дані фактори мають місце також і в крупнозернистих полікристалах. Однак, їх дія в полікристалах зазвичай не є вираженою і ефективною.

Розподіли розмірів зерен для нанокремнієвих плівок різної товщини, що були отримані з топографічних АСМ-зображень, наведено на рис. 3. Видно, що для плівок товщиною 50 нм розподіл має одномодовий характер (рис. 3, а). При товщині плівок 70 нм має місце двомодовий характер розподілу розмірів зерен (рис. 3, б). При товщині плівки 85 нм на розподілі спостерігаємо три максимуми (рис. 3, в). Варто відзначити, що пік на рис. 3, а відповідає величині розміру зерна, що становить 22 нм. На рис. 3, б з'являється другий пік, що відповідає 44 нм. На рис. 3, в спостерігаються три піки на позначках 30, 60 та 90 нм від-

повідно. Тобто видно, що максимуми, які спостерігаються на рис. 3, б та рис. 3, в, відповідають збільшенню розмірів зерен вдвічі та втричі, відповідно, від початкових (рис. 3, а). Це свідчить на користь механізму зростання розмірів зерен шляхом ротації кристалічної ґратки зерен [17]. Зменшення енергії границь зерен із зміною параметрів розорієнтації служить рушійною силою для поворотів (ротацій) кристалічної ґратки в зернах. При цьому швидкість і геометричні параметри ротацій ґратки контролюються зернограничною дифузією і процесами трансформацій дислокацій в границях зерен. Зокрема, при зменшенні розмірів зерен інтенсифікуються ротації кристалічної ґратки, контрольовані зернограничною дифузією [17]. Ротація кристалічної ґратки в зерні, що приводить до зникнення границі зерна і відповідному злиттю сусідніх зерен, являє собою мікромеханізм зростання зерен, альтернативний стандартному мікромеханізму зростання зерен за допомогою міграції та злиття границь зерен.

Як відомо [17], розміри поверхневих неоднорідностей та розміри зерен пов'язані між собою. Дослідження, проведені для плівок металів, зокрема Au, показали, що еволюція поверхневих неоднорідностей супроводжується змінами як орієнтації, так і середніх розмірів зерен [18]. При цьому може спостерігатися як збільшення, так і зменшення розмірів поверхневих неоднорідностей з ростом розмірів зерен. Так, при дослідженні плівок Au при відпалюванні було встановлено, що при невеликих температурах відпалювання розміри поверхневих неоднорідностей зменшуються при збільшенні розмірів зерен. За подальшого зростання температури та розмірів зерен розміри неоднорідностей залишаються сталими, а при досить високих температурах – починають збільшуватись. Такий характер еволюції структури та морфології поверхні плівок зумовлений конкуренцією двох чинників, що є відповідальними за структурні зміни, зокрема, рухливістю границь зерен та поверхневою дифузією. При низьких температурах переважною є рухливість границь зерен, в той час, як при високих температурах поверхнева дифузія є відповідальною за приведення поверхневого мікрорельєфу у відповідність з розмірами зерен.

Для нанокремнієвих плівок залежність розміру поверхневих неоднорідностей від середнього розміру зерна наведена на рис. 4.

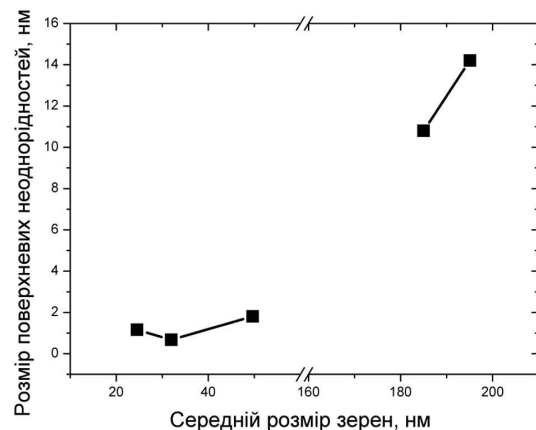


Рис. 4. Залежність розміру поверхневих неоднорідностей від середнього розміру зерен в нанокремнієвих плівках

Зростання розмірів поверхневих неоднорідностей зі збільшенням середніх розмірів зерен свідчить, що механізмом еволюції поверхні є поверхнева дифузія.

4. Висновки

1. З ростом товщини нелегованих нанокристалічних плівок кремнію від 3 нм до 100 нм має місце зростання величини поверхневих неоднорідностей та розмірів зерен в плівках.

2. Різке зростання розмірів неоднорідностей мікрорельєфу поверхні плівок та розмірів зерен при товщинах ≥ 70 нм корелює зі зміною типу структури плівок від рівноосьової до волокнистої.

3. Механізмом росту зерен в нанокремнієвих плівках зі збільшенням товщини плівок є ротація кристалічної ґратки.

4. Імовірним механізмом зміни поверхневого мікрорельєфу при збільшенні товщини плівок є поверхнева дифузія.

1. J.J. Chang, T.E. Hsieh, Y.L. Wang, W.T. Tseng, C.P. Liu, and C.Y. Lan, *Thin Solid Films* **472**, 164 (2005).
2. S. Mukhopadhyay, *Thin Solid Films* **516**, 6824 (2008).
3. J.K. Rath, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **76**, 431 (2003).
4. A.A. Goloborodko, M.V. Epov, L.Y. Robur, and T.V. Rodionova, *Journal of nano- and electronic physics* **6**, 02002(5pp) (2014).
5. N.G. Nakhodkin and T.V. Rodionova, *Phys. Status Solidi A.* **123**, 431 (1991).
6. N.G. Nakhodkin and T.V. Rodionova, *J. Crystal Growth* **171**, 50 (1997).

7. В.Г. Кобка, Н.Г. Находкин, Т.В. Родионова, Кристаллография **33**, 1207 (1988).
8. Н.Г. Находкин, Н.П. Кулиш, Т.В. Родионова, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **6**, 19 (2003).
9. N.G. Nakhodkin, N.P. Kulish, T.V. Rodionova, and A.M. Strutinsky, J. Crystal Growth **208**, 297 (2000).
10. N.G. Nakhodkin, N.P. Kulish, P.M. Lytvyn, and T.V. Rodionova, Functional Materials **13**, 305 (2006).
11. Н.Г. Находкин, Н.П. Кулиш, Т.В. Родионова, Сборник научных трудов «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии» **2**, 793 (2004).
12. N.G. Nakhodkin, N.P. Kulish, and T.V. Rodionova, Phys. Status Solidi A. **207**, 316 (2010).
13. N.G. Nakhodkin, N.P. Kulish, and T.V. Rodionova, J. Crystal Growth **381**, 65 (2013).
14. N.G. Nakhodkin and T.V. Rodionova, Surface and Interface Analysis (SIA). **18**, 709 (1992).
15. М.Г. Находкин, Т.В. Родионова, Ukr. Fiz. Zh. **42**, 182 (1997).
16. М.Г. Находкин, М.П. Кулиш, П.М. Литвин, Т.В. Родионова, А.С. Сутягина, Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія: фізико-математичні науки. **1**, 285 (2012).
17. И.А. Овидько, Materials Physics and Mechanics, **8**, 174 (2009).
18. M.J. Rost, Phys. Rev. Letters **91**, 1 (2003).

Одержано 22.10.14

Н.Г. Находкин, Т.В. Родионова, А.С. Сутягина

МЕХАНИЗМЫ ЭВОЛЮЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ РОСТЕ НЕЛЕГИРОВАННЫХ НАНОКРЕМНИЕВЫХ ПЛЕНОК

Резюме

Методом атомной силовой микроскопии исследовано влияние толщины нелегированных нанокремниевых пленок, полученных методом химического осаждения в реакторе пониженного давления, на характеристики их поверхностного микрорельефа. Установлена корреляция между увеличением размеров неоднородностей микрорельефа поверхности пленок и изменением типа структуры пленок от равноосной до волокнистой. Проанализированы возможные механизмы эволюции поверхности нанокремниевых пленок.

N.G. Nakhodkin, T.V. Rodionova, A.S. Sutyagina

MECHANISMS OF SURFACE EVOLUTION DURING THE GROWTH OF UNDOPED NANOSILICON FILMS

Резюме

The thickness dependence of the surface roughness and the grain size of nanosilicon films, produced by low-pressure chemical vapour deposition, has been found, by using atomic force microscopy. A correlation between the surface roughness, grain size, and transformation of a film structure from the equiaxial structure into a fibrous one is established. Possible mechanisms of surface evolution are analyzed.