

УДК 620.18:546.28

Находкін М.Г., акад. НАНУ, д. ф.-м.н., проф.,  
Родіонова Т.В., к.ф.-м.н., с.н.с.

### Вплив відпалювання на зернограничну енергію кремнієвих плівок з дендритною структурою

Київський національний університет імені  
Тараса Шевченка, 83000, м. Київ, пр-т.  
Глушкова 4г,  
e-mail: [rodtv@univ.kiev.ua](mailto:rodtv@univ.kiev.ua)

N.G. Nakhodkin., Acad. Of NAS of Ukraine, Dr.Sci.,  
T.V. Rodionova, Ph.D.

### Effect of annealing on grain-boundary energy of silicon films with dendritic structure

Taras Shevchenko National University of Kyiv,  
83000, Kyiv, Glushkova st., 4g,  
e-mail: [rodtv@univ.kiev.ua](mailto:rodtv@univ.kiev.ua)

*Відносна зерногранична енергія нелегованих та легованих фосфором кремнієвих плівок, що отримані методом хімічного осадження з газової фази, визначалась методом зернограничних канавок, що утворюються при перетинанні границь зерен вільною поверхнею. Показано, що нелеговані плівки з дендритною структурою мають меншу відносну зернограничну енергію, ніж плівки, що леговані фосфором. Відпалювання призводить до релаксації структури легованих фосфором плівок.*

*Ключові слова: кремнієві плівки, двограний кут, відносна зерногранична енергія, атомна силова мікроскопія.*

*The relative grain-boundary energy of undoped and phosphorus-doped silicon films with dendritic 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 found that the average dihedral angles of the grain-boundary grooves for undoped and phosphorus-doped silicon films were  $178,82^\circ$  and  $166,60^\circ$ , and average relative grain-boundary energy were 0,02 and 0,26, respectively. That is undoped films with a dendritic structure possess the lowest relative grain-boundary energy compared with phosphorus-doped silicon films. The mechanism of the phosphorus influence on relative grain-boundary energy has been analyzed. It was shown that annealing of phosphorus-doped dendritic silicon films leads to a decrease in the relative grain-boundary energy and, consequently, to the relaxation of the non-equilibrium structure. Such films are preferred for practical use.*

*Key words: silicon films, dihedral angles, relative grain-boundary energy, atomic force microscopy.*

Статтю представив д. ф.-м. н. Скришевський В.А.

#### Вступ

Стабільність властивостей кремнієвих плівок (механічних, електрофізичних, оптичних), що широко застосовуються в мікроелектроніці та сонячній енергетиці, визначаються стабільністю їх структури, зокрема, зернограничної структури [1]. Тому важливими є дослідження, що пов'язані з аналізом умов, які сприяють підвищенню стабільності структури плівок. Стабільність структури значною мірою визначається ступенем нерівноважності границь зерен. Найбільш прямим індикатором ступеня нерівноважності є

зерногранична енергія. Чим вона нижче, тим більш рівноважною і, отже, стабільною є структура. Як відомо [2], кремнієві плівки, залежно від умов осадження та подальших обробок, можуть існувати в різних структурних модифікаціях, зокрема можуть мати рівноосьову, волокнисту або дендритну структуру. Плівки з дендритною структурою становлять особливий інтерес завдяки своїм властивостям, зокрема, вони мають найменші в порівнянні з іншими структурами, поверхневі неоднорідності, що сприяє формуванню на них рівномірного шару окислу [3], та ін.

Мета даної роботи полягала в тому, щоб за допомогою атомного силового мікроскопа оцінити вплив легування фосфором та відпалювання на відносну зернограничну енергію кремнієвих плівок з дендритною структурою.

### 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 нм. Частина плівок була легована фосфором. Залежно від умов осадження, плівки мали різну структуру: ріноосьову, дендритну або волокнисту. Рівноосьова 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 температурі  $\leq 1000^\circ\text{C}$ . Структура плівок залежно від умов осадження та подальших обробок детально досліджена в роботі [4].

Найбільш поширеним способом експериментального дослідження зернограничної енергії є метод дослідження відносних значень енергії границь зерен, який заснований на виміюванні геометрії зернограничних канавок, що утворюються при перетинанні границь зерен вільною поверхнею [4-6]. 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  $\gamma_{\text{rel}}$  визначається із співвідношення:

$$\gamma_{\text{rel}} = \gamma_b / \gamma_s = 2 \cos(\Psi_s / 2),$$

де  $\Psi_s$  – двограний кут в основі канавки;  $\gamma_s$  та  $\gamma_b$  – поверхнева та зерногранична енергії, відповідно. Двогранні кути визначали по даним атомної силової мікроскопії (АСМ) шляхом вимірювання ширини  $W$  та глибини  $d$  зернограничних канавок (рис. 1). Методика визначення двограних кутів по даним АСМ досліджень детально описана в [4]. Оскільки сторони канавки мають різний нахил, двограний кут  $\Psi_s$  визначався як сума двох кутів  $\Psi_1$  та  $\Psi_2$ , які вимірювались окремо:

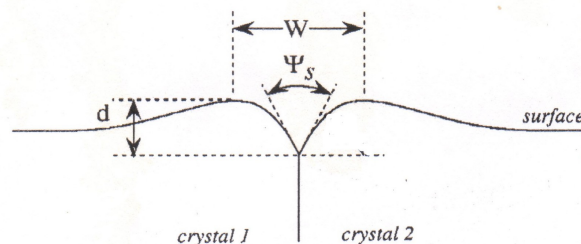


Рис. 1 Схематична геометрія зернограничної канавки [5]

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

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

### Результати та обговорення

Як відомо [2,3], дендритна структура кремнієвих плівок формується шляхом множинного двійникування в процесі кристалізації аморфних або аморфно-кристалічних плівок. Проведені в роботі [3] 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.

На рис. 2,3 наведено АСМ-скани поверхонь кремнієвих плівок, по яких визначались двогранні кути, для нелегованих та легованих фосфором плівок з дендритною структурою, а також відповідні розподіли двограних кутів для плівок до та після відпалювання.

Аналіз результатів АСМ-досліджень вказує, що леговані фосфором кремнієві плівки з дендритною структурою характеризуються меншими значеннями двограних кутів та, відповідно, мають значно більше значення відносної зернограничної енергії, ніж нелеговані дендритні плівки. Так, середнє значення двогранного кута для нелегованої плівки складає  $178,82^\circ$ , відносна зерногранична енергія дорівнює 0,02. Для легованих фосфором плівок ці значення відповідно дорівнюють  $166,60^\circ$  та 0,26. Це може бути пов'язано з сегрегацією фосфору на границях зерен.

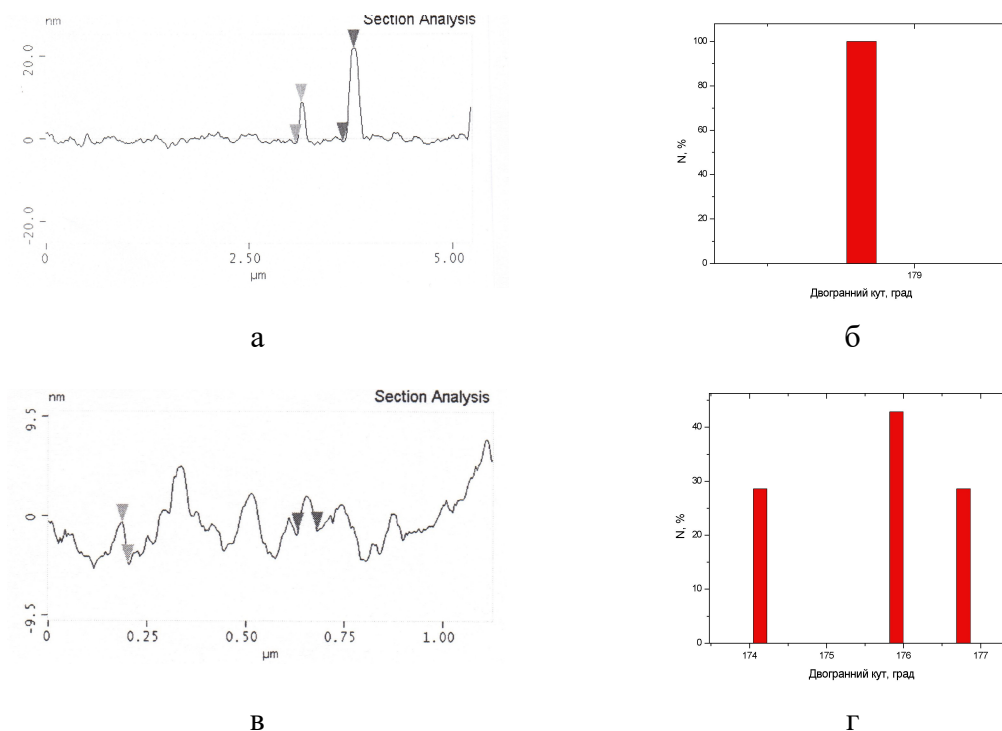


Рис. 2 АСМ-скани (а,в), та відповідні розподіли (б,г) зернограничних канавок у нелегованих дендритних плівках: а,б– до відпалювання; в,г- після відпалювання

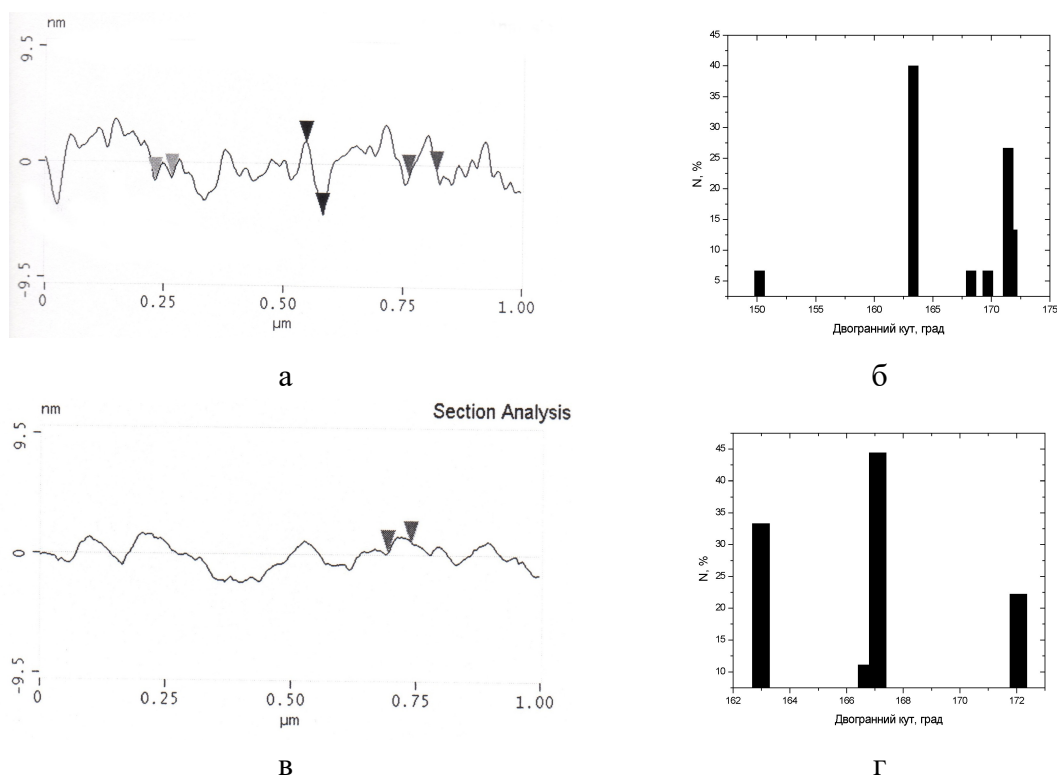


Рис. 3 АСМ-скани (а,в), та відповідні розподіли (б,г) зернограничних канавок у легованих фосфором дендритних плівках: а,б– до відпалювання; в,г- після відпалювання

Відпалювання при температурі 1150<sup>0</sup>С плівок [3]. Дендритна структура перетворюється призводить до перебудови структури кремнієвих в рівноосьову. Аналіз показав, що в нелегованих

кремнієвих плівках з дендритною структурою відпалювання призводить до незначного зростання відносної зернограничної енергії. Це свідчить, що має місце перебудова зернограничної структури, проте вона не завершена. Тобто температура та час відпалювання, які використовувались, є недостатніми для повної перебудови структури.

Що стосується легованих фосфором кремнієвих плівок з дендритною структурою, то в них відносна зерногранична енергія зменшується після відпалювання, що є свідченням релаксації зернограничної структури внаслідок перебудови дендритної структури плівок на рівноосьову в процесі відпалювання. Релаксація відбувається за рахунок переходу від малокутових границь, що мають дальнодіючі поля пружних напружень, до висококутових границь, в яких дальнодіючі напруги

зменшуються майже до нуля [47]. внаслідок зміни приграничного спряження.

## Висновки

1 - Показано, що нелеговані плівки з дендритною структурою мають меншу відносну зернограничну енергію, ніж плівки, що леговані фосфором.

2 - Відпалювання нелегованих плівок з дендритною структурою не призводить до суттєвої зміни відносної зернограничної енергії, тобто температура та час відпалювання недостатні для перебудови структури.

3 - Відпалювання легованих фосфором дендритних плівок призводить до зниження відносної зернограничної енергії, а, отже, до релаксації нерівноважної структури. Такі плівки є переважними для практичних використань.

## Список використаних джерел

1. *Mukhopadhyay S.* Nanocrystalline silicon: A material for thin film solar cells with better stability / S. Mukhopadhyay, A. Chowdhury, S. Ray // *Thin Solid Films.* – 2008. - **516**, Issue 20. - P. 6824-6828.
2. *Nakhodkin, N.G.* Formation of different types of polysilicon film structures and their grain growth under annealing / N.G. Nakhodkin, T.V. Rodionova // *Phys. Status Solidi A.* – 1991. - **123**, № 2. - P. 431-439.
3. *Nakhodkin N.G.* Features of special joints of grain boundaries in polysilicon films of equiaxial and dendritic structures / N.G. Nakhodkin, N.P. Kulish, P.M. Lytvyn, T.V. Rodionova // *Functional Materials.* – 2006. - **13**, № 2. - P. 305-309.
4. *Saylor D.M.* Measuring the influence of grain-boundary misorientation on thermal groove geometry in ceramic polycrystals / D.M. Saylor, G.S. Rohrer // *Am. Ceram. Soc.* - 1999. - **82**. - P. 1529–1536.
5. *Amouyal Y,* A scanning force microscopy study of grain boundary energy in copper subjected to equal channel angular pressing / Y. Amouyal, E. Rabkin // *Acta Materialia.* - 2007. - **55**. - P. 6681-6689.
6. *Rost M. J.* Grains, Growth, and Grooving / M. J. Rost, D. A. Quist, J.W.M. Frenken // *Phys. Rev. Lett.* 2003. - **91**, № 2. - P. 026101-1 – 026101-4.

## References

1. *MUKHOPADHYAY, S., CHOWDHURY, A., RAY, S.* (2008) Nanocrystalline silicon: A material for thin film solar cells with better stability. *Thin Solid Films.* 516 (20). p. 6824-6828.
2. *NAKHODKIN, N. G. & RODIONOVA, T. V.* (1991) Formation of different types of polysilicon film structures and their grain growth under annealing. *Phys. Status Solidi A.* 123 (2). p. 431-439.
3. *NAKHODKIN, N. G., KULISH, N. P., LYTVYN, P. M., RODIONOVA, T.V.* (2006) Features of special joints of grain boundaries in polysilicon films of equiaxial and dendritic structures. *Functional Materials.* 13 (2). p. 305-309.
4. *SAYLOR, D. M. & ROHRER, G. S.* (1999) Measuring the influence of grain-boundary misorientation on thermal groove geometry in ceramic polycrystals. *Am. Ceram. Soc.* 82. p. 1529–1536.
5. *Y. AMOUYAL, Y. & RABKIN, E.* (2007) A scanning force microscopy study of grain boundary energy in copper subjected to equal channel angular pressing. *Acta Materialia.* 55. p. 6681-6689.
6. *ROST, M. J., QUIST, D. A., FRENKEN, J. W. M.* (2003) Grains, Growth, and Grooving *Phys. Rev. Lett.* 91 (2). p. 026101-1 – 026101-4.

Надійшла до редколегії 22.08.17