

نقش عملیات حرارتی در استحاله فازی و تغییر ویژگی‌های الکترونیکی فیلم‌های

سیلیکون

میثم زرچی، شاهرخ آهانگرانی

سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۱/۱۴ - پذیرش مقاله: ۹۶/۰۴/۱۴)

چکیده

فیلم‌هایی از سیلیکون آمورف به روش لایه‌نشانی فیزیکی فاز بخار به کمک پرتو الکترونی (EB-PVD) ایجاد شد. فرآیند لایه‌نشانی در شرایط خلأ بالا (10^{-6} torr) که منجر به تشکیل یک پوشش آمورف البته با ضخامت‌های کنترل‌شده انجام شد. پس از نمونه‌سازی، نمونه‌ها در دمای 800°C و در محیط گاز خنثی تحت شرایط عملیات حرارتی قرار گرفت و ویژگی‌های ساختاری و الکترونیکی آن قبل و بعد از عملیات حرارتی مورد تحلیل قرار گرفت. نتایج حاصل از میکرورامان نشان‌دهنده ساختار آمورف در پوشش‌های اولیه بود که با افزایش ضخامت پوشش و حضور نقایص بیشتر مقداری از نانوکریستال‌ها تشکیل شد. علاوه بر آن با اعمال شرایط عملیات حرارتی تشکیل، رشد و ادغام نانوکریستال‌ها و تشکیل یک ساختار پلی‌کریستال را شاهد هستیم. نانوکریستال‌ها منجر به تشکیل پیوندهای sp^2 و sp^3 شده که همین خود باعث افزایش هدایت الکترونیکی پوشش در این شرایط شد و این افزایش هدایت الکترونیکی با افزایش ضخامت پوشش بر روی نمونه‌های موردبررسی به شدت افزایش یافت. واژه‌های کلیدی: فیلم آمورف سیلیکون، نانوکریستال سیلیکون، زبری سطح، عملیات حرارتی، هدایت الکترونیکی.

The Role of Heat Treatment on Phase Transformation and Change the Electronic Properties of Silicon Films

Meysam Zarchi, Shahrokh Ahangarani

Advanced Materials & Renewable Energies Department, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran

(Received 3 April 2017, accepted 5 July 2017)

Abstract

In this study, amorphous silicon films were deposited by physical vapor deposition using electron beam (EB-PVD). The process of deposition was carried out under high vacuum (10^{-6} torr) which led to the formation of an amorphous coating with controlled thicknesses. After sampling procedure, the samples were put under heat treatments at 800°C under inert gas environment and their structural and electrical properties were analyzed before and after annealing conditions. The results obtained from microraman revealed the amorphous structure in the initial coatings which had been formed because of the increased thickness of the coating and due to the presence of more defects in nano-crystals. Moreover, we witnessed the development, growth, and integration of nano-crystals and formation of a poly crystal structure. Consequently, nano-crystals formation resulted in development of sp^2 and sp^3 bonds, which, in turn, increased the electrical conductivity of the coatings in that condition. Finally, as the thickness of the samples coatings increased, their electrical conductivity was also greatly enhanced.

Keywords: film amorphous silicon, nanocrystalline silicon, surface roughness, annealing, electrical conductivity.

E-mail of Corresponding author: sh.ahangarani@gmail.com.

مقدمه

زیرلایه به دلیل وجود ذرات پراثرژی در آن می‌شود، نیز از نقاط قوت این روش است.

همان‌طور که در بالا ذکر شد، ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی پلی سیلیکون‌ها به شدت به ساختار پلی سیلیکون وابسته است. مرز دانه و نقص بین‌دانه‌ای موانع بالقوه الکتریکی محسوب می‌شوند که از انتقال حامل‌های الکتریکی درون فیلم‌های پلی سیلیکون جلوگیری می‌کنند. کاهش عیوب بین‌دانه‌ای باقی‌مانده باعث ایجاد مناطقی بدون عیب در اندازه‌هایی کمتر از ۳۰ نانومتر می‌شود که همین عیوب اندک نیز به‌عنوان یک عامل محدودیت در عملکرد دستگاه‌های موردنظر محسوب می‌شود؛ بنابراین کاهش مقدار نقص‌های بین‌دانه‌ای به‌منظور بهبود عملکرد الکتریکی و اپتیکی این دستگاه‌ها بسیار مهم است [۸-۱۰].

فیلم پلی سیلیکون با اندازه دانه‌های بزرگ‌تر و نقص بین دانه کمتر بسیار مطلوب هستند. به‌تازگی تکنیک‌هایی برای دستیابی به اندازه دانه بهینه برای تولید SPC انجام شده است [۱۱-۱۲]. در شرایط عملیات حرارتی تبلور فاز جامد (SPC) صورت گرفته و سیلیکون آمورف به سیلیکون پلی کریستال زیر دمای ذوب سیلیکون تبدیل می‌شود. فرآیند SPC در فاز سیلیکون آمورف به دلیل کمتر بودن میزان انرژی آزاد c-Si نسبت به سیلیکون آمورف در این شرایط است. تا به امروز، دو روش عملیات حرارتی در دمای بالا و اعمال یون‌ها به‌منظور کاهش مقدار نقص‌های بین دانه پیشنهاد شده است. این منابع گزارش داده‌اند که عیوب اصلی بین‌دانه‌ای در فیلم‌های پلی سیلیکون دوقلویی‌های میکرونی است که در دمای بالاتر از ۷۵۰ °C پایدار نیستند، بنحوی که می‌توان با افزایش بیشتر دما تا این محدوده حذف کرد [۱۳-۱۴].

باین‌حال، فرآیند افزایش دما را نمی‌توان برای بعضی از این تجهیزات که دارای زیر لایه شیشه‌ای دارند مانند (AMLCD TFTs) استفاده کرد، چراکه این زیر لایه‌ها

پوشش‌های آمورف سیلیکون به دلیل امکان تغییرات ویژه‌ای که دارند و خشتی بودن از نظر فیزیکی و شیمیایی به عنوان یک ماده ویژه در ساخت تجهیزات الکترونیک و اپتیک محسوب می‌شود [۱-۲]. به‌ویژه اینکه اعمال این پوشش‌ها به روش (EB-PVD) هم از نظر هزینه بسیار پایین است و نیز به دلیل شرایط آسان اعمال پوشش از جنبه اعمال صنعتی مطلوب است. سیلیکون یک ماده نیمه هادی گروه IV بوده و به صورت یک ماده نیمه هادی بسیار مورد استفاده است و همچنین به طور گسترده‌ای در ساخت سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳-۴]. سیلیکون می‌تواند در هر دو شکل کریستالی و آمورف وجود داشته باشد و هر دو شکل دارای خواص الکترونیکی و نوری متفاوت است. در این پوشش‌ها خواص الکترونیکی و نوری بسیار وابسته به اندازه نانوکریستال‌های سیلیکون است که می‌تواند در فاز آمورف ایجاد شود [۵-۶].

در این تحقیق روشی که جهت تشکیل فاز آمورف سیلیکون اولیه مورد استفاده قرار گرفت، (EB-PVD) بود. در این روش هیچ واکنش شیمیایی وجود ندارد و مواد برای لایه نشانی توسط یک جریان بالا توسط یک تفنگ الکترونی تبخیر شده و بر روی سطح قرار داده می‌شوند. همچنین فرآیند رسوب در خلأ بسیار بالا به‌عنوان مثال کمتر از 10^{-6} میلی بار انجام می‌شود که همین امر باعث درجه خلوص بالای فیلم و شرایط همگن آن در شرایط تبخیر می‌شود [۷].

دمای داخل محفظه حدود ۴۰ °C است که بسیار پایین بوده و این مقدار حتی نسبت به فرآیند PECVD پایین‌تر است و همین باعث حذف اثرات نامطلوب حرارت دیدن غیرعمدی سطح زیرلایه می‌شود. علاوه بر این آسیب کمتر سطح بستر در اثر برخورد اتم‌های تشکیل‌دهنده فیلم، برخلاف روش کندوپاش که باعث آسیب دیدن زیاد

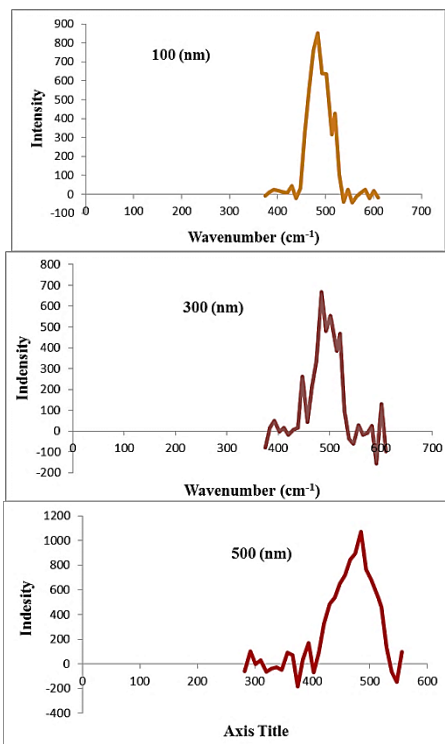
دارای کرنش آنیلی در کمتر از 650°C بوده که با افزایش دما بیش از این محدوده تغییرات فیزیکی در آن‌ها ایجاد می‌شود [۱۵]. در مقایسه با عملیات حرارتی، بمباران یونی دارای هزینه بالا و یکنواختی فیلم کمتر است. به همین دلیل سعی شد در کار حاضر هم از عملیات حرارتی با اتمسفر کنترل‌شده برای حذف نقایص و تشکیل نانوکریستال‌ها استفاده شود و هم جهت تشکیل فیلم‌ها زیرلایه ویفر سیلیکونی جهت حذف مشکلات ترمودینامیکی پوشش بعد از عملیات حرارتی مورد استفاده قرار گیرد.

مشخصه‌یابی در این کار از طریق مکانیسم‌های مختلفی شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (Field Emission-SEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی، میکرو رامان و پیکوآمپر متر انجام شد و اثر عملیات حرارتی بر پارامترهای ساختاری، فیزیکی، شیمیایی و الکتریکی فیلم‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

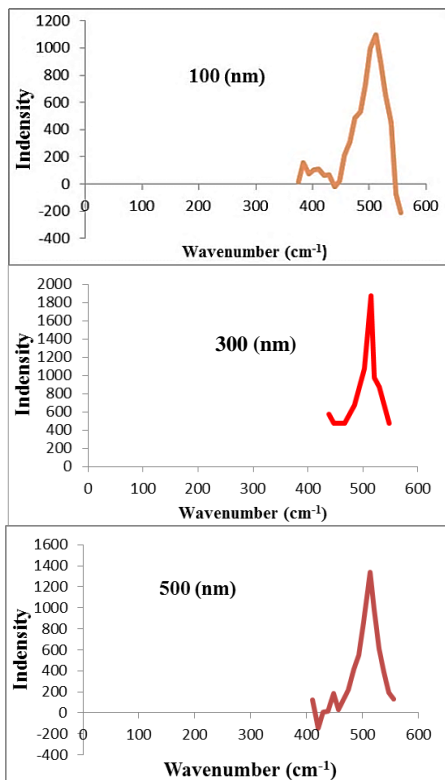
مواد و روش‌ها

برای نمونه‌سازی در این تحقیق از ویفر سیلیکونی ۸ اینچی نوع n تک کریستال Czochralski استفاده شد. قبل از لایه نشانی و پس از نمونه‌سازی در اندازه‌های مشخص نمونه‌ها به کمک روش مرطوب-شیمیایی در دو مرحله تمیزکاری شد ابتدا مخلوطی از محلول H_2O : H_2O_2 : NH_4OH به نسبت ۵:۱:۱ تا ۷:۲:۱ که برای حذف آلاینده‌های آلی و حذف ذرات اکسید فلزی مناسب است و سپس از محلول H_2O : H_2O_2 : HCl ولی با نسبت‌های حجمی ۶:۱:۱ تا ۸:۲:۱ استفاده شد که این مرحله باعث حذف باقی‌مانده قلیاها و هیدروکسیدهای فلزی از سطح ویفر می‌گردد. از آنجا که قرار گرفتن سطح ویفر در معرض هوا باعث ایجاد یک لایه اکسیدی به ضخامت ۱-۱.۵ نانومتر بر روی آن می‌شود [۱۶]. به همین دلیل آخرین مرحله تمیزکاری نمونه استفاده از حلال HF-DIP است. این مرحله باعث حذف پیوندهای

سیلیکون-هیدروژن سطحی شده و از رشد اکسید ذاتی جلوگیری می‌کند [۱۷]. برای لایه نشانی فیلم‌ها بعد از آماده‌سازی ویفر سیلیکون در محفظه خلأ فوق‌العاده بالا (UHV) رسوب فیزیکی بخار (PVD) به‌وسیله سیستم پرتو الکترونی (EDS 160) قرار داده شد. در این سیستم از دو تبخیرکننده 6KW استفاده شده که از منبع لانتانومی عمل تبخیر سیلیکون را انجام می‌دهند. پس از جدا نمودن نمونه‌های شاهد بعضی از نمونه‌ها برای اعمال شرایط عملیات حرارتی در کوره تیوبی معمولی از جنس کوارتز قرار گرفت. نمونه‌ها در لوله‌ای قرار گرفتند که می‌توان آن را تا حداکثر 1400°C حرارت داد. نمونه‌ها با استفاده از یک میله از جنس کوارتز به آرامی درون کوره‌ای که از قبل گرم شده است قرار داده می‌شود. عملیات حرارتی در دمای 800°C و زمان یک ساعت انجام گرفت و نمونه‌ها برای پایداری در دمای 200°C به مدت ۳۰ دقیقه در محیط آرگون نگه‌داری می‌شوند. سپس نمونه‌ها برای مشخصه‌یابی مورفولوژی سطح به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی AFM ساخت شرکت VEECO کشور آمریکا مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای بررسی ساختار پوشش از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و به این جهت دارای عمق میدان و حد تفکیک بسیار بالاتری نسبت به میکروسکوپ الکترونی روبشی معمولی است و تصاویری با بزرگنمایی ۷۰۰ هزار برابر را می‌توان با آن تهیه کرد. این دستگاه ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک است. سعی شد که ضخامت پوشش‌های ایجادشده به کمک این میکروسکوپ نیز بررسی شود و ضخامت اعلام‌شده توسط سیستم لایه‌نشانی نیز تایید شد. به جهت بررسی ساختاری از طیف‌سنجی میکرو رامان استفاده شد که برای انتقال فاز از سیلیکون آمورف به فاز سیلیکون کریستالی طیف رامان در دامنه عدد موجی بین $(650-350\text{ cm}^{-1})$ تغییر می‌کند. به‌ویژه، به‌خوبی مشخص شده است که Si شامل سه حالت از نظر تغییر پراکندگی رامان است که



شکل ۱. طیف رامان از نمونه‌های اولیه لایه نشانی با ضخامت ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ نانومتر.



شکل ۲. طیف رامان از نمونه‌های لایه نشانی با شرایط عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰ °C و زمان یک ساعت.

معمولاً توسط یک فرآیند دکانولوشن با سه قله گاوسی مشخص شده است: فاز آمورف ($\sim 480 \text{ cm}^{-1}$)، فاز میانی ($\sim 510 \text{ cm}^{-1}$) نشأت گرفته از قسمت معیوب از فاز کریستالی مرتبط با مرز دانه و فاز بلوری ($\sim 520 \text{ cm}^{-1}$) ناشی از حالت نوری عرضی (TO) از ارتعاشات Si - Si در حالت کریستالی است. برای محاسبه پارامترهایی نظیر تنش پسماند، اندازه دانه کریستالی و جزو کریستالی به ترتیب از روابط زیر استفاده شد که مقادیر لازم بر اساس داده‌های میکرورامان قابل جای‌گذاری است:

$$X_C = \frac{I_{520}}{I_{520} + 1.255 \times I_{480}} \quad \sigma = -0.25(I_{\max} - I_{520})$$

$$D_{\text{RAMAN}} = \sqrt{\left(\frac{\mu}{\Delta\nu}\right)}$$

برای محاسبه تغییرات پارامترهای الکتریکی از اندازه‌گیری جریان ولتاژ (I-V) به کمک پیکوآمپرمتر نوع CP13 شرکت کونکل انگلیس که برای کار نیاز به یک ژنراتور و برق DC دارد و در محدوده 10^{-14} تا 10^{-3} FSD^۱ 12×10 در ۲۳ محدوده مختلف کار می‌کند.

بحث

شکل ۱ و ۲ نشان‌دهنده تغییر میزان تبلور با ضخامت‌های مختلف قبل از عملیات حرارتی و بعد از آن است که بیانگر طیف حاصل از داده‌های میکرورامان است.

^۱ Full-Scale Deflection

در منطقه تشکیل فاز معیوب است، حال آنکه با افزایش ضخامت به همراه عملیات حرارتی با شرایط یکسان قله به سمت قله ایدئال شرایط کریستالی کامل سیلیکون که معادل 520 cm^{-1} نزدیک شده است. علاوه بر این به‌طور کلی تمامی منحنی با افزایش ضخامت به سمت مقادیر بیشتر پیش رفته است که این خود نشان از تغییر ساختار و تشکیل ساختار کریستالی بیشتر در زمینه آمورف اولیه را دارد.

اکنون با بررسی این دو شکل می‌توان تاثیر حضور عملیات حرارتی را در تشکیل نانو کریستال‌های سیلیکون اینگونه بیان کرد که در شرایط اولیه پوشش زمانی که ضخامت پوشش تا 300 نانومتر است این مقدار بسیار ناچیز است، ولی در ضخامت 500 نانومتر اندازه کریستال‌ها به $3/05$ نانومتر می‌رسد که این اندازه از تشکیل کریستال در این ضخامت به سبب نقص‌های ساختاری در هنگام عملیات لایه نشانی است ولی با اعمال عملیات حرارتی مقدار بلوری شدن و تنش باقیمانده را برای ضخامت‌های بررسی شده براساس جدول ۱ تعیین کرد.

جدول ۱. تغییر ویژگی‌های پوشش نسبت به تغییر ضخامت.

ضخامت (nm)	$X_c(\%)$	D_{Raman}	$\sigma[\text{GPa}]$
۱۰۰	۳۵	۲/۷۸۳	۲/۴۴
۳۰۰	۴۸	۳/۹۲۷	۱/۹۸
۵۰۰	۵۸	۶/۵۶۳	۱/۸۹

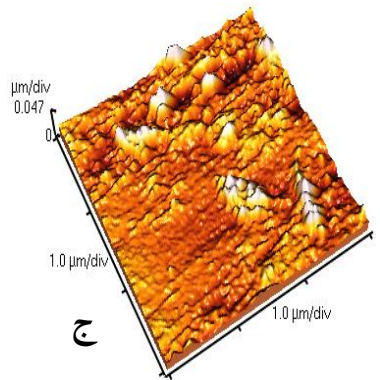
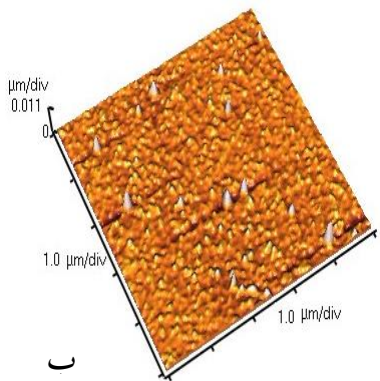
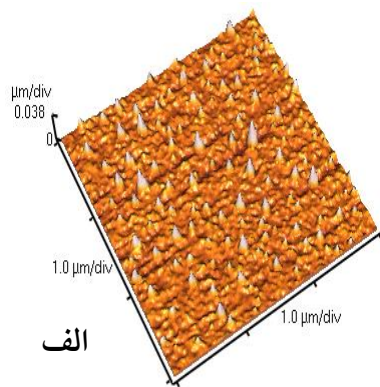
همان‌طور که نتایج جدول یک نشان می‌دهد با افزایش ضخامت پارامتر جزو کریستالی و مقدار تنش کششی باقیمانده ایجاد شده به‌صورت معکوس نسبت به هم تغییر کرده است. همچنین با افزایش ضخامت تحت شرایط عملیات حرارتی یکسان اندازه دانه‌های کریستالی افزایش یافته است. برای نمونه‌های پوشش با ضخامت تقریبی 100 نانومتر مشخص است که بیشتر ساختار فیلم

همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود برای ضخامت 100 نانومتر پوشش در منطقه 483 cm^{-1} که معرف قله آمورف است در محدوده بالاتری نسبت به ضخامت 300 نانومتر قرار دارد که نشان از آمورف بودن مقدار بیشتری از پوشش تشکیل شده در این حالت را دارد. در صورتی که با افزایش ضخامت پوشش و تشکیل عیوب بیشتر در آن، شرایط لازم برای شروع درصد جزیی از نانو کریستال‌های سیلیکون در زمینه آمورف اولیه به وجود آمده که حضور آن‌ها به همراه شرایط عملیات حرارتی باعث رشد سریع و بیشتر دانه‌های کریستالی در زمینه می‌شود که در بخش‌های بعدی بیشتر به آن پرداخته می‌شود.

از سوی دیگر با افزایش بیشتر ضخامت تا بیش از 500 نانومتر از یک‌سو افزایش شدت پارامتر قله را شاهد هستیم و به‌طور هم‌زمان حرکت موقعیت قله به سمت مقادیر بیشتر که این حرکت نشان از تشکیل کریستال‌های بیشتری در زمینه آمورف شده که موقعیت قله را به حدود 510 cm^{-1} نزدیک می‌کند.

نمودارهای شکل ۲ از سه جنبه می‌توانند مورد بررسی و تحلیل قرار بگیرند: اول اینکه با افزایش ضخامت از 100 به 300 و از 300 تا 500 نانومتر جمع شدن و باریک شدن قله به‌دست آمده در منطقه، معرف انتقال حالت به سمت کریستالی است که معرف تشکیل کریستال‌ها و تغییر حالت آمورف به کریستالی است. دوم همان‌طور که از تصاویر برمی‌آید با افزایش ضخامت در شرایط یکسان عملیات حرارتی پارامتر شدت قله افزایش یافته است که نشان از افزایش اندازه کریستال‌های تشکیل شده دارد و سوم تغییر موقعیت قله به سمت مقادیر بیشتر معرف افزایش جزو کریستالی است به‌گونه‌ای که برای ضخامت 100 نانومتر موقعیت قله 509 برای ضخامت 300 نانومتر 512 و برای 500 نانومتر این مقدار 516 cm^{-1} است.

موقعیت قله‌ها خود می‌تواند معرف انتقال فازی از آمورف به کریستالی باشد به‌گونه‌ای که برای ضخامت 100 نانومتر در شرایط عملیات حرارتی در دمای 800°C موقعیت قله

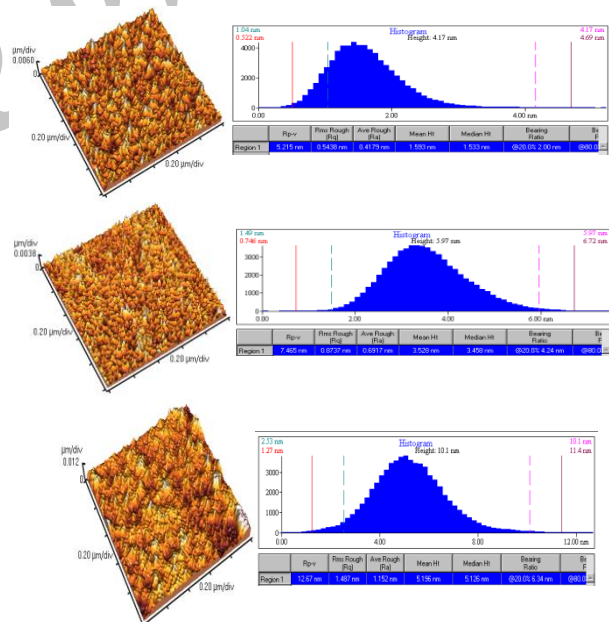


شکل ۴. توپوگرافی سطح سه‌بعدی از نمونه‌های با ضخامت مختلف همراه با شرایط عملیات حرارتی. (الف) ۱۰۰ نانومتر، (ب) ۳۰۰ نانومتر و (ج) ۵۰۰ نانومتر.

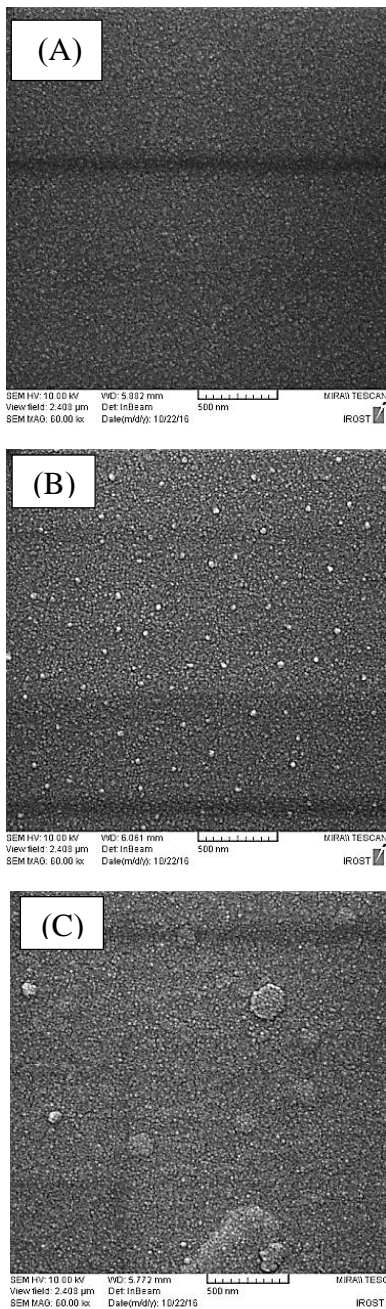
همانطور که در شکل ۴ دیده می‌شود (تمام تصاویر از یک منطقه با مساحت یکسان اخذ شده است) حداکثر ارتفاع محاسبه شده برای ضخامت‌های با پوشش ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ نانومتر به ترتیب معادل ۹/۴۵، ۱۷/۲ و ۴۰/۸ نانومتر است. توپوگرافی سطح برای فیلم‌های آمورف با ضخامت‌های مختلف پستی و بلندی‌هایی را نشان می‌دهد.

نازک سیلیکون آمورف بوده و میزان تبلور ۳۵٪ است. با افزایش ضخامت فاز کریستالی موجود در زمینه آمورف افزایش می‌یابد که این به دلیل ناهمگنی سطح حاصل از ضخامت‌های مختلف است. به گونه‌ای که میزان تبلور برای فیلم‌های با ضخامت ۳۰۰ نانومتر ۴۸٪ و برای فیلم‌های با ضخامت ۵۰۰ نانومتر ۵۸٪ است.

همانطور که در تصویر ۳ دیده می‌شود، نتایج توپوگرافی داده‌های میکرو رامان را تایید می‌کند که با افزایش ضخامت پوشش از یک‌سو همگنی و یکنواختی سطح از بین می‌رود و از سوی دیگر امکان تشکیل کریستال‌های سطحی به سبب افزایش معایب مورفولوژیکی افزایش می‌یابد. بنحوی که بر اساس نتایج AFM میانگین زبری سطح به تدریج با افزایش ضخامت بیشتر شده است که نشان از عدم یکنواختی و ایجاد بی‌نظمی در سطح دارد.



شکل ۳. تصاویر AFM به همراه پروفیل زبری، ضخامت ۱۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ نانومتر بدون عملیات حرارتی.



شکل ۵. مورفولوژی سطح نمونه‌های اولیه (A) ضخامت ۱۰۰، (B) ضخامت ۳۰۰ و (C) ضخامت ۵۰۰ نانومتر.

همانطور که در شکل ۶ دیده می‌شود اعمال شرایط عملیات حرارتی باعث تغییر در شرایط مورفولوژی سطح پوشش می‌شود علاوه بر آن چگونگی آرایش کریستال‌های تشکیل شده بسته به ضخامت پوشش در شرایط عملیات حرارتی یکسان نیز متفاوت است به گونه‌ای که با افزایش

مقادیر محاسبه شده برای مقادیر زیری سطح به دست آمده نسبت به مقادیر گزارش شده برای پوشش آمورفی اولیه با شرایط یکسان کاملاً متفاوت است. این مشاهده را می‌توان با ماهیت ناهمگن از سطح در اثر ایجاد منطقه‌ای از فیلم با یک مخلوط فازی نسبت داد. افزایش ارتفاع در مواضع سطحی را می‌توان به توزیع ناهمگن مخلوط فازها نسبت به توزیع تصادفی و یکنواخت برای فیلم‌های آمورف نسبت داد که خود را به صورت افزایش زبری نشان می‌دهد. این تغییر باعث ایجاد عدم یکنواختی سطح فیلم آمورف اولیه به دلیل تشکیل و رشد دانه‌ها درون بافت آمورف اولیه و تشکیل یک مخلوط فازی به صورت آمورف-کریستالی است که در بعضی از مواقع ادغام این دانه‌های کریستالی را شاهد هستیم. افزایش مقادیر ناهمگنی سطح با افزایش ضخامت را می‌توان نشان از افزایش مکان‌ها و موقعیت‌های نقص در این فیلم‌ها دانست چراکه با افزایش ضخامت این مکان‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه مکان‌های مناسب برای افزایش دانسیته دانه‌ها بیشتر می‌شود.

بر همین اساس می‌توان تصاویر مورفولوژی سطحی SEM را بررسی نمود. شکل ۵ یک انطباق کامل از شکل دانه‌ها، قطر معمول و همچنین جزییات میکرو ساختاری را نشان می‌دهد. با توجه به موقعیت‌های مختلف در نمونه توزیع دانه‌های بر روی سطح کمی متفاوت است. هر دو تصویر (SEM و AFM) از نمونه‌هایی با پوشش یکسان اخذ شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشاهده می‌شود سطوح به‌طور کلی صاف است. تصویر SEM نیز سطح تقریباً صافی را نشان می‌دهد که به دلیل اعمال لایه‌نشانی به روش PVD دور از انتظار نیست. در این حالت دمای لایه نشانی تقریباً 40°C است و نرخ لایه‌نشانی برای تمام لایه یک نانومتر بر ثانیه در نظر گرفته شده است.

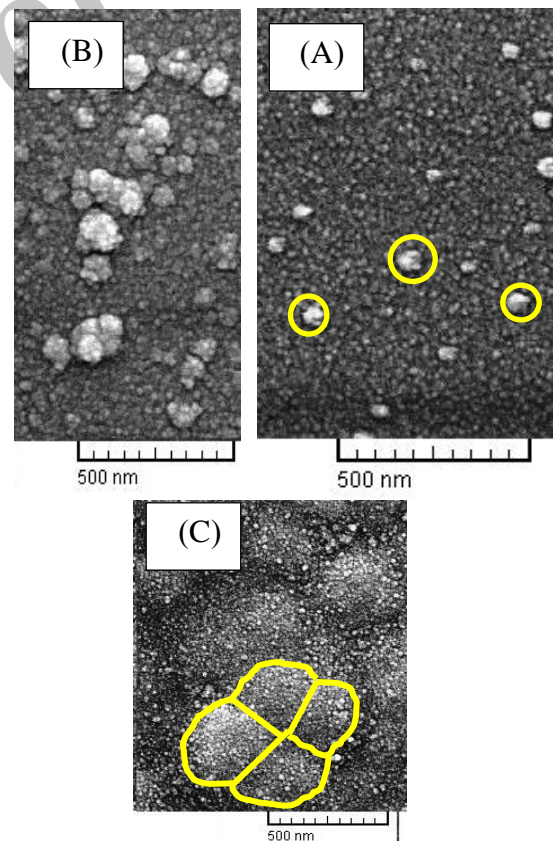
چگونگی تأثیر عملیات حرارتی در تشکیل نانو کریستال‌های سیلیکون به تفسیر در بخش قبل توسط بررسی میکرورامان بیان شد. در این قسمت هدف تایید ویژگی‌ها و اثر این عملیات بر پارامترهای الکتریکی است. همان‌طور که در بخش قبل نیز مشاهده شد، علاوه بر قله‌های شاخص محدوده 480 cm^{-1} و 510 و 520 قله‌های دیگری هر چند کوچک در محدوده 1150 cm^{-1} ، 1342 و 1511 ، 1598 وجود دارد، این قله‌ها به ترتیب مربوط به تشکیل پیوندهای sp^3 و sp^2 است که می‌تواند معرف ویژگی‌های الکتریکی پوشش‌ها باشد؛ که در جدول ۲ این مقادیر آمده است.

جدول ۲. تغییر شدت پیوندی با تغییر شرایط عملیات حرارتی.

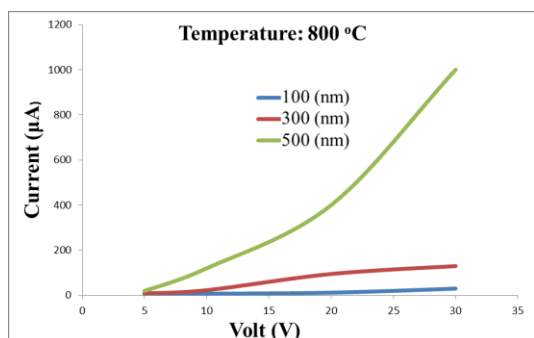
ضخامت (nm)	$(\text{cm}^{-1})SP^2$		$(\text{cm}^{-1})SP^3$	
	۱۵۱۱	۱۵۹۸	۱۱۵۲	۱۳۴۲
۱۰۰ بدون عملیات حرارتی	-۹/۱۹۸	۶۹/۱۸	-۱۰/۳۶۵	-۵/۰۱۳
۱۰۰ عملیات حرارتی	۱۵۶	۶۳	۱۵/۰۵	۴۸/۵
۳۰۰ بدون عملیات حرارتی	-۱۳/۰۱	-۶/۱۴	۲/۲۸	-۵۵/۱۸
۳۰۰ عملیات حرارتی	۱۶۵/۵	۴	۱۲۵	۴
۵۰۰ بدون عملیات حرارتی	۱۲/۵	-۱۵۷/۵	-۲۳/۵	-۳۹/۵
۵۰۰ عملیات حرارتی	۳۱۸	۲۰۵	۵۱۱/۵	۵۷۲

افزایش پیوندهای sp^3 و sp^2 در فیلم حاوی نانو کریستال‌های سیلیکون بدان معناست که الکترون‌های آزاد بیشتری و در نتیجه هدایت الکتریکی فیلم بالاتری در این

ضخامت پوشش چگالی دانه‌های کریستالی و اندازه آن‌ها متناسب با ضخامت بیشتر شده است. در کمترین ضخامت (۱۰۰ نانومتر) پوشش دانه‌های کریستالی با مقطع تقریباً دایره‌ای شکل بوده و به صورت مجزا دیده می‌شود. در ضخامت متوسط (۳۰۰ نانومتر) بسیاری از دانه‌ها با یکدیگر برخورد کردند و تشکیل یک شبکه نامنظم متصل شده از دانه‌ها را داده‌اند. در بالاترین ضخامت سطح نمونه به‌طور کامل توسط خوشه‌هایی میکروکریستالی پوشانده شده است. درحالی‌که مرز دانه‌ها در حالت مجزا دایره هستند، پس از برخورد دانه آن‌ها تقریباً مستقیم شده‌اند (خطوط زردرنگ در شکل ۷). شعاع این دانه‌ها تا حدی متناسب با ضخامت فیلم متغیر است. در نهایت، مرز دانه مستقیم تقریباً عمود بر خطوط اتصال‌دهنده هسته دانه هستند.



شکل ۷. مورفولوژی سطح نمونه‌های پس از عملیات حرارتی در دمای 100°C و زمان یک ساعت (A) ضخامت ۱۰۰، (B) ضخامت ۳۰۰ و (C) ضخامت ۵۰۰ نانومتر.



شکل ۸ اثر عملیات حرارتی بر روی خصوصیات I-V نمونه‌ها.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از مطالعه انجام شده را می‌توان به صورت زیر دسته‌بندی کرد:

۱- تشکیل فیلم نازک از سیلیکون آمورف با حداقل نقص ممکن به کمک روش (EB-PVD) در محیط کنترل شده انجام شد.

۲- با افزایش ضخامت حتی بدون عملیات حرارتی به دلیل افزایش نقص در هنگام لایه نشانی امکان حضور نانوکریستال‌های سیلیکون به مقدار جزئی وجود دارد.

۳- با افزایش ضخامت پوشش در حضور عملیات حرارتی به طور هم‌زمان هم جمع شدن قله حاصل از تشکیل کریستال‌ها، هم افزایش شدت آن و هم تغییر موقعیت آن به سمت مقادیر بیشتر را داریم، که همه نشان از تشکیل نانوکریستال‌های سیلیکون دارد.

۴- با افزایش ضخامت پارامتر جزو کریستالی و مقدار تنش کششی باقیمانده ایجاد شده به صورت معکوس نسبت به هم تغییر کرده است. همچنین با افزایش ضخامت تحت شرایط عملیات حرارتی یکسان اندازه دانه‌های کریستالی افزایش یافته است.

۵- افزایش ضخامت پوشش از یک سو به صورت افزایش ارتفاع در مواضع سطحی منجر به افزایش زبری می‌شود که به دلیل تشکیل و رشد دانه‌ها درون بافت آمورف اولیه

لایه‌ها شاهد هستیم. دو نکته در تحلیل این مقادیر بسیار مهم است: اول آنکه با اعمال عملیات حرارتی در هر سه ضخامت موردبررسی باعث افزایش شدت موقعیت رامان می‌گردد که معرف افزایش هدایت الکتریکی است. از سوی دیگر افزایش بسیار زیاد این پارامتر را در ضخامت‌های بالا (۵۰۰ نانومتر) در شرایط عملیات حرارتی را شاهد هستیم که حتی در ضخامت‌های ۳۰۰ نانومتر شاهد آن نیستیم.

نمونه‌های تحت عملیات حرارتی بهبود قابل توجهی در ویژگی‌های I-V پس از این شرایط نشان داده است. نتایج به دست آمده در شکل ۷ نشان داده شده و تغییر متناسب در ویژگی‌های الکتریکی در جدول آمده است. جدول ۳ و ۴ نشان می‌دهد افزایش قابل توجهی را در هدایت جریان الکتریکی با افزایش ضخامت تحت شرایط یکسان عملیات حرارتی داریم. در واقع عملیات حرارتی می‌تواند یک ساختار بدون تنش از طریق حذف برخی از پیوندهای ضعیف ایجاد کند که به عنوان یک بهبود در هدایت الکتریکی پوشش نیز هست.

جدول ۳. خصوصیات I-V پس از زمان عملیات حرارتی مختلف.

دما (°C)	۸۰۰							
ضخامت (nm)	۱۰۰				۳۰۰			
ولتاژ (V)	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰
جریان (µA)	۱	۷	۱۲	۳۰	۹	۲۳	۹۵	۱۶۰

جدول ۴. خصوصیات I-V پس از زمان عملیات حرارتی مختلف برای ضخامت ۵۰۰ نانومتر.

دما (°C)	۸۰۰			
ضخامت (nm)	۵۰۰			
ولتاژ (V)	۵	۱۰	۲۰	۳۰
جریان (µA)	۲۰	۱۲۰	۴۰۰	۱۰۳

5. Li M, Li J C, Jiang Q, *Size-Dependent Band-Gap and Dielectric Constant of Si Nanocrystals*, International Journal of Modern Physics, (2010) 2297-2301.
6. Cheng Q, Zeng Y, Huang J, *Effect of substrate temperature on conductivity and microstructures of boron-doped silicon nanocrystals in SiCx thin films*, Physica, 53(2013) 36-40.
7. Xu X, Li Sh, *Silicon nanowires prepared by electron beam evaporation in ultrahigh vacuum*, Nanoscale Research Letters, 7(1)(2012)P243.
8. Qinglong L, *Investigation on solid-phase crystallization techniques for low temperature polysilicon thin-film transistors*, Thesis. Rochester Institute of Technology, (2013).
9. Cristina R, Gavrilă R, Obreja A. C, *Microfabrication and analysis of polysilicon thin layers for MEMS vibrating structures*, Analog Integrated Circuits and Signal Processing, 82(2015) 611-620.
10. Wu K H, and Li Ch W, *Light Absorption Enhancement of Silicon-Based Photovoltaic Devices with Multiple Bandgap Structures of Porous Silicon*, Journal of Materials, 8(2015)5922-5932.
11. Chena Ch, Lina P. Y, Li T. T, *Kinetic Study of the Thermal Crystallization Behavior of Hydrogenated Amorphous Silicon Prepared by ECRCVD*, Journal of Solid State Science and Technology, 6(2013).
12. Kitahara K, Ishii T, Suzuki J, *Characterization of Defects and Stress in Polycrystalline Silicon Thin Films on Glass Substrates by Raman Microscopy*, International Journal of Spectroscopy, (2011).
13. Sinclair R, *in situ high-resolution transmission electron microscopy of material reactions, Cited by Get access*, 38(2013) 1065-1071.
14. Marcins G, Butikova J, Tale I, *Crystallization Processes of Amorphous Si by Thermal Annealing and Pulsed Laser*

و در بعضی از مواقع ادغام این دانه‌های کریستالی تشکیل یک مخلوط فازی به صورت آمورف-کریستالی شده است. ۶- افزایش مقادیر ناهمگنی سطح با افزایش ضخامت نشان از افزایش مکان‌ها و موقعیت‌های نقص در این فیلم‌ها دانست چراکه با افزایش ضخامت این مکان‌ها افزایش می‌یابد و در نتیجه مکان‌های مناسب برای افزایش دانسیته دانه‌ها بیشتر می‌شود.

۷- آرایش کریستال‌های تشکیل شده از دانه‌های کریستالی با مقطع تقریباً دایره‌ای شکل مجزا در ضخامت ۱۰۰ نانومتر که در ضخامت ۳۰۰ نانومتر بسیاری از دانه‌ها با یکدیگر برخورد کردند و تشکیل یک شبکه نامنظم متصل شده از دانه‌ها را داده‌اند و در ضخامت ۵۰۰ نانومتر خوشه‌هایی میکروکریستالی سطح نمونه را پوشانده است که مرز دانه‌ها تقریباً مستقیم شده‌اند و تقریباً عمود بر خطوط اتصال‌دهنده هسته دانه هستند.

۸- افزایش پیوندهای sp^2 و sp^3 در اثر اعمال شرایط عملیات حرارتی باعث افزایش هدایت الکتریکی شده است که با افزایش ضخامت به شدت افزایش پیدا کرده است.

مراجع

1. Dmitriev P. A, Makarov S. V, Milichko V. A, *Laser fabrication of crystalline silicon nanoresonators from an amorphous film for low-loss all-dielectric nanophotonics*, The Royal Chemistry of Society, (2015).
2. Melskens J, Schnegg A, Baldansuren A, Lips K, Plokker M. P, *Structural and electrical properties of metastable defects in hydrogenated amorphous silicon*, Phys. Rev. (2015), 245207.
3. Mercaldo L. V, Usatii I, *Advances in Thin-Film Si Solar Cells by Means of SiOx Alloys*, Energies, (2016).
4. Luysberg. M, Scholten. C, Houben. L, Carius. R, *Structural Properties of Microcrystalline Si Solar Cells*, MRS Online Proceedings Library (OPL), (2011).

Processing, Materials Science and Engineering, 23(2011).

15. Chou Ch H, Lee I Ch, Yang P.Y, June *Effects of crystallization mechanism on the electrical characteristics of green continuous-wave-laser-crystallized polycrystalline silicon thin film transistors*, *Applied Physics Letters*, 103(2011).

16. Lei K. F, *Materials and Fabrication Techniques for Nano and Microfluidic Devices*, in *Microfluidics in Detection Science: Lab-on-a-chip Technologies*, (2014) 1-28.

17. Etsu Shin, *silicon wafer cleaning*, *MicroSi* at (480) 893-8898.

Archive of SID