

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ ім. В. Є. ЛАШКАРЬОВА

САРІКОВ АНДРІЙ ВІКТОРОВИЧ



УДК 53.096; 536.42; 536.7; 538.9; 548.4; 548.5

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ ФОРМУВАННІ
ПЛІВОК І НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ Si ТА 3C-SiC**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Київ – 2021

Дисертацією є наукова доповідь.

Роботу виконано в Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова Національної академії наук України.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор
Євтух Анатолій Антонович,
завідувач лабораторії
фізики адсорбційних і поверхневих ефектів
в напівпровідниках і тонких плівках
Інституту фізики напівпровідників
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
Морозовська Ганна Миколаївна,
провідний науковий співробітник
відділу фізики магнітних явищ
Інституту фізики НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор
Скришевський Валерій Антонович,
завідувач кафедри
нанофізики конденсованих середовищ
Інституту високих технологій
Київського національного університету
імені Тараса Шевченка

доктор фізико-математичних наук, професор
Малик Орест Петрович,
професор кафедри напівпровідникової електроніки
Національного університету
“Львівська політехніка”.

Захист відбудеться “22” вересня 2021 р. о 14¹⁵ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.199.01 при Інституті фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України (03028, м. Київ, проспект Науки, 41).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України (03028, м. Київ, проспект Науки, 45).

Автореферат розіслано “___” серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.199.01,
доктор фізико–математичних наук



Охріменко О. Б.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розвиток технологій мініатюризації на сьогоднішній день привів до широкого застосування при виготовленні електронних пристроїв структур на основі тонких плівок та нанорозмірних напівпровідникових матеріалів, основним з яких до цього часу залишається кремній. Зокрема плівки кристалічного кремнію, вирощені різними методами на сторонніх підкладках, інтенсивно досліджують з метою створення дешевих та ефективних фотовольтаїчних перетворювачів сонячної енергії з великою площею поверхні. Нанорозмірні композитні кремнієві структури, такі як пористий кремній, кремнієві нанодропи та наночастинки у діелектричній матриці, вважаються перспективними для виготовлення сенсорів рідин та газів, а також біологічних речовин, світловипромінювальних пристроїв, елементів енергонезалежної пам'яті тощо. Особливу увагу серед таких структур приділяють композитам, що складаються з нанорозмірних частинок кремнію, вміщених в оксидну матрицю, які утворюються при фазовому розділенні нестехіометричного оксиду кремнію. Їхньою перевагою є простота отримання композитів із заданими параметрами, а також стабільність властивостей завдяки пасивуючій дії оксидної матриці. Окрім цього в останні роки значний інтерес дослідників викликають плівки кубічного карбиду кремнію (3C-SiC), вирощені на кремнієвих підкладках, як альтернатива кремнію для виготовлення пристроїв силової електроніки з операційними напругами до 1200 В та діапазоном робочих температур до 800°C.

Формування структури плівок і нанокompозитів Si та 3C-SiC (моно-, полі- чи мікрокристалічні плівки, аморфні чи кристалічні наноб'єкти), а також стан дефектів у них визначаються протіканням фізичних процесів, обумовлених технологією їх вирощування. Тому оптимізація технології з метою отримання бажаних властивостей зазначених матеріалів вимагає детального розуміння механізмів, що лежать в основі згаданих фізичних процесів. Варто відмітити, що вивченню впливу технологічних чинників на формування структури кремнієвих та карбід-кремнієвих плівок і нанокompозитів присвячено велику кількість експериментальних робіт. Натомість розробці теоретичних моделей для опису механізмів цього впливу та їх кількісної характеристики як основи для оптимізації технологій вирощування зазначених матеріалів приділено недостатньо уваги.

Усе вищесказане обумовлює наукову та практичну актуальність задачі, яку було вирішено у дисертаційній роботі, а саме встановлення особливостей та фізичних механізмів формування кристалічної структури, конфігурації протяжних дефектів та фазового складу при вирощуванні плівок і нанокompозитів на основі кремнію та кубічного карбиду кремнію. Вирішення поставленої задачі сприятиме поглибленню фундаментальних знань про процеси перетворення структури та фаз у таких плівках і нанокompозитах та їхній вплив на властивості цих матеріалів. Актуальність проведеного дослідження також зумовлено перспективністю зазначених матеріалів для створення оптоелектронних пристроїв, фотовольтаїчних перетворювачів, комірок енергонезалежної пам'яті, силових транзисторів нового покоління тощо.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Основні

результати роботи отримано при виконанні таких планових бюджетних тем Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України:

- № III-5-06 “Фотоелектричні, люмінесцентні, емісійні та поверхневі властивості нанорозмірних напівпровідникових структур” (2006-2010 рр.), № державної реєстрації 0106U000680;
- № III-5-11 “Електричні, оптичні та адсорбційні властивості тонкоплівкових структур з напівпровідниковими нановключеннями” (2011-2015 рр.), № державної реєстрації 0111U001240;
- № III-10-12 “Розробка сучасних напівпровідникових матеріалів і структур для опто-, мікро- і сенсорної електроніки” (2012-2014 рр.), № державної реєстрації 0112U002102;
- № III-41-13 “Фізичні та фізико-технологічні аспекти створення сучасних напівпровідникових матеріалів і функціональних структур для нано- і оптоелектроніки” (2013-2016 рр.), № державної реєстрації 0112U002349;
- № III-41-17 “Пошук та створення перспективних напівпровідникових матеріалів і функціональних структур для нано- та оптоелектроніки” (2017-2021 рр.), № державної реєстрації 0117U000642.

Частину результатів було отримано при виконанні досліджень за індивідуальними грантами фонду Александра фон Гумбольта в рамках програм візитів закордонних вчених до наукових установ Німеччини, зокрема:

- “Modelling and numerical simulation of the aluminium-induced layer-exchange process” (Інститут Хана-Майтнер, Берлін, 2005-2006 рр.);
- “Thermodynamic mechanisms of phase separation in non stoichiometric silicon oxide films during high temperature annealing” (університет м. Фрайбург, 2010 р.);
- “Kinetic Monte-Carlo modelling of the formation of Si nanocrystals during phase separation of phosphorous doped nanometer thick SiO_x layers sandwiched between two SiO₂ layers” (університет м. Фрайбург, 2013 р.),

а також у рамках проекту CHALLENGE – “3C-SiC Hetero-epitaxiALLY grown on silicon compliant substrates and 3C-SiC substrates for sustainable wide-band-Gap power devices” рамкової програми Європейського товариства Н2020 (номер грантової угоди 720827, університет м. Мілан-Бікокка, Італія, 2018-2021 рр.).

Метою дисертаційної роботи є з’ясування особливостей та фізичних механізмів формування структури та фазового складу плівкових і нанокompозитних матеріалів на основі кремнію та кубічного карбїду кремнію, що мають істотний вплив на їхні властивості, з метою вдосконалення технології отримання зазначених матеріалів для використання при створенні оптоелектронних та фотовольтаїчних пристроїв, а також силових приладів нового покоління.

Для досягнення поставленої мети у роботі було сформульовано і вирішено такі **наукові завдання**:

1. Теоретично встановити залежності характеристик процесу обміну шарами, індукованого алюмінієм, зокрема швидкості протікання процесу, щільності уворених зерен полікрystalічного кремнію та їх орієнтації від температури

відпалу та технології отримання бар'єрного шару з оксиду алюмінію.

2. З'ясувати механізм каталітичної дії металу на ріст нитковидних кристалів кремнію у процесі пара-рідина-тверде тіло та споріднених процесах.
3. Побудувати функцію залежності вільної енергії нестехіометричного оксиду кремнію (SiO_x , $x < 2$) від його складу та температури як основу для розробки термодинамічної теорії фазового розділення плівок SiO_x при високотемпературних відпалах.
4. Встановити механізми, що сприяють та протидіють фазовому розділенню плівок SiO_x , та їхні характеристики з метою визначення фазово-структурного складу нанокompозитів, отримуваних при відпалах нестехіометричного оксиду кремнію, залежно від його стехіометрії та температури відпалу.
5. Визначити характер залежності еволюції надграток $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ з нанометровими шарами (повне чи часткове перемішування шарів або його відсутність) від індексу стехіометрії фази SiO_x , співвідношення товщин шарів SiO_x та SiO_2 та температури відпалу; з'ясувати механізм перемішування шарів у надгратках.
6. Визначити класичні потенціали, що є найбільш ефективними для моделювання характеристик та еволюції протяжних дефектів у кубічному карбіді кремнію методом молекулярної динаміки.
7. Визначити характер еволюції протяжних дефектів у плівках кубічного карбиду кремнію під час росту на кремнієвих підкладках, обумовлений технологічним методом вирощування таких плівок.
8. Визначити структуру найбільш розповсюджених протяжних дефектів, що спостерігають у нитковидних кристалах кремнію гексагональної фази.
9. Визначити відносну стабільність нанорозмірних нитковидних кристалів кремнію кубічної та гексагональної фази залежно від їхнього радіуса.

Об'єкт дослідження: плівкові структури на основі кремнію та кубічного карбиду кремнію, нанокompозити Si/SiO_x та надгратки на їх основі, а також нитковидні кристали кремнію.

Предмет дослідження: процеси перетворення кристалічної структури, конфігурацій протяжних дефектів та фазового складу при отриманні плівок полікристалічного кремнію, кубічного карбиду кремнію та нанокompозитних структур на основі Si/SiO_x , а також кристалічна структура та конфігурація протяжних дефектів у нитковидних кристалах кремнію.

Методи досліджень. Для розв'язання поставлених задач у роботі було використано ряд аналітичних та чисельних методів, зокрема:

- моделювання із чисельним розв'язанням диференціальних рівнянь, що описують процеси дифузії речовини та зародкоутворення і ріст включень іншої фази (моделювання кінетики процесу обміну шарами, індукованого алюмінієм; впливу міграції кисню на кінетику фазового розділення нестехіометричного оксиду кремнію);
- метод Монте-Карло (розрахунок ймовірностей зародкоутворення зерен кремнію з певними кристалографічними орієнтаціями у процесі обміну шарами, індукованого алюмінієм);
- аналітичні розрахунки за формулами, отриманими при розробці відповідних

фізичних моделей (вивчення механізмів фазового розділення у нестехіометричному оксиді кремнію та надгратках на його основі);

- метод молекулярної динаміки (моделювання еволюції та атомної структури протяжних дефектів у кубічному карбіді кремнію та нитковидних кристалах кремнію).

Достовірність отриманих у дисертації результатів забезпечено застосуванням сучасних теоретичних методів дослідження із використанням апробованих програмних продуктів, узгодженням з експериментальними результатами, а також результатами, отриманими іншими теоретичними методами; підтверджується високими значеннями коефіцієнта впливовості наукових видань, у яких опубліковано матеріали дисертації.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у тому, що в дисертаційній роботі вперше:

1. Визначено характеристики дифузійного процесу, що описує кінетику переносу кремнію з шару аморфного кремнію у плівку алюмінію через тонкий бар'єрний шар з оксиду алюмінію у процесі обміну шарами, індукованого алюмінієм, залежно від технології отримання бар'єрного шару.
2. Теоретично обґрунтовано утворення переважної орієнтації (100) плівок полікристалічного кремнію, отримуваних у процесі обміну шарами, індукованого алюмінієм, що спостерігають експериментально.
3. Показано, що при зменшенні концентрації кремнію в плівці алюмінію у процесі обміну шарами, індукованого алюмінієм, нижче за ефективне порогове значення відбувається пригнічення зародкоутворення нових кремнієвих зерен, що може бути використано при розробці методів керування щільністю і, відповідно, розмірами зерен в отримуваних полікристалічних плівках кремнію.
4. Показано універсальність механізму метал-індукованої кристалізації аморфного та неупорядкованого кремнію у застосуванні до пояснення особливостей протікання процесів каталізованого металами формування кремнієвих структур.
5. Теоретично встановлено, що швидкість процесу фазового розділення у плівках нестехіометричного оксиду кремнію визначається міграцією атомів кисню між структурними одиницями $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ ($0 \leq y \leq 4$).
6. Отримано функціональну залежність вільної енергії нестехіометричного оксиду кремнію від індексу стехіометрії та температури як основу для розробки термодинамічної теорії фазового розділення вказаного матеріалу.
7. Побудовано термодинамічну теорію фазового розділення нестехіометричного оксиду кремнію при високотемпературних відпалах з урахуванням механізмів, що сприяють та протидіють цьому процесу. Теоретично обґрунтовано залежність фазово-структурних характеристик нанокompозитів Si/SiO_x , отримуваних як результат фазового розділення, від початкової стехіометрії оксиду кремнію та температури відпалу.
8. Отримано криві бінодалі, хімічної та когерентної спінодалі нестехіометричного оксиду кремнію, що дозволило визначити діапазони значень індексу стехіометрії цього матеріалу, які відповідають його стабільності, а також

протіканню процесу фазового розділення за механізмами спінодального розпаду та зародкоутворення і росту преципітатів.

9. Теоретично обґрунтовано явище повного або часткового перемішування шарів у надґратках, що складаються з SiO_x та SiO_2 нанометрових товщин, та його залежність від характеристик вихідних надґраток і температури відпалу.

10. Досліджено характер міграції та взаємодії часткових дислокацій Шоклі в епітаксійних плівках кубічного карбїду кремнію на кремнієвих підкладках. Зокрема визначено механізми утворення рекомбінаційно-активних дислокаційних комплексів, що складаються з трьох часткових дислокацій Шоклі із сумарним вектором Бюргерса, рівним нулю, а також анігіляції дефектів пакування, розташованих у площинах $\{111\}$, що перетинаються, у процесі вирощування згаданих плівок. Показано, що утворення зазначених комплексів та характер перебігу процесу анігіляції дефектів пакування обумовлені еволюцією напружень у кубічному карбїді кремнію на різних стадіях стандартної двостадійної технології вирощування плівок на кремнієвих підкладках.

11. Виявлено структуру ліній експериментально спостережених часткових дислокацій Шоклі, що мають нетипові видимі напрямки $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$, у плівках кубічного карбїду кремнію. Показано, що такі дислокації є зигзагоподібними, а їхні лінії утворені сегментами стабільних ліній дислокацій у напрямках $\langle 011 \rangle$ та $\langle 121 \rangle$.

12. Встановлено, що спостережувані у найбільшій концентрації протяжні дефекти у нитковидних кристалах кремнію з гексагональною структурою складаються з подвійного дефекту пакування, границі якого розташовані під кутом 60° і утворені комплексами з двох часткових дислокацій Шоклі, що мають протилежні напрямки векторів Бюргерса під кутами 30° до ліній дислокацій.

13. Показано, що відносна стабільність кристалічної структури нанорозмірних нитковидних кристалів кремнію залежить від їх радіуса. Зокрема, для нитковидних кристалів з радіусами, меншими за критичну величину приблизно у 7 нм, більш стабільною є гексагональна структура, у той час як кубічна структура є більш стабільною для кристалів, що мають радіуси, більші за критичний.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Розроблено математичну модель та комп'ютерний алгоритм для моделювання кінетики росту плівок полікристалічного кремнію у процесі обміну шарами, індукованого алюмінієм. Таке моделювання може бути застосовано для оптимізації технології отримання тонких полікристалічних плівок кремнію на сторонніх неорієнтованих підкладках як основи для виготовлення тонкоплівкових сонячних елементів.

2. Розроблено термодинамічну теорію фазового розділення нестехіометричного оксиду кремнію при високотемпературних відпалах. Ця теорія є основою для розробки підходів до моделювання кінетики фазового розділення, що дозволить оптимізувати технологію відпалу плівок SiO_x та структур на їх основі з метою отримання бажаних характеристик фазово-розділених наноконструктивів.

3. Розроблена термодинамічна теорія фазового розділення нестехіометричного

оксиду кремнію дозволяє розраховувати товщини шарів, склад нестехіометричної фази та температуру відпалу надграток $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ з нанометровими шарами з метою збереження шаруватої структури й, отже, контролю за розмірами утворених нановключень кремнію у відпалених надгратках.

4. Запропоновано ефективний підхід до моделювання поведінки протяжних дефектів у кубічному карбіді кремнію методом молекулярної динаміки, що поєднує відносну швидкість отримання результатів та надійність відтворення атомних конфігурацій дефектів. Цей підхід полягає у використанні потенціалу Вашішти для моделювання довготривалої еволюції дефектів із наступним уточненням конфігурацій ядер дислокацій, використовуючи аналітичний потенціал з упорядкуванням зв'язків (потенціал Ерхарта-Альбе).

5. Запропоновано рекомендації до оптимізації технології вирощування плівок кубічного карбиду кремнію на підкладках кремнію з метою зменшення концентрації протяжних дефектів в об'ємі плівок, що полягають у зменшенні напружень стиснення у плівках під час росту.

Особистий внесок здобувача. Мета, задачі та висновки дисертаційної роботи, а також нові наукові положення були сформульовані та обґрунтовані здобувачем особисто. Йому належать постановка конкретних задач досліджень, вибір методів дослідження, розробка теоретичних моделей, проведення розрахунків, отримання та аналіз результатів, а також написання та редагування більшості публікацій.

В опублікованих роботах [2, 4-10, 15-19, 22, 27, 29, 32, 34, 35, 37-43, 45] внесок здобувача полягає у постановці задач дослідження, виборі підходів до їх розв'язання, розробці фізичних моделей, проведенні розрахунків, отриманні та інтерпретуванні результатів, а також координації роботи співавторів та підготовці статей до друку. У роботах [13, 14, 21, 23, 24, 28, 31, 46] здобувачем розроблено теоретичні моделі, проведено розрахунки та інтерпретування отриманих результатів, підготовлено відповідні частини публікацій. У роботах [1, 20, 25, 33] здобувач брав участь у розробці теоретичних підходів до розв'язання задач дослідження та інтерпретуванні отриманих результатів. У роботах [3, 11, 12, 30, 36, 44] здобувач брав участь в інтерпретуванні отриманих результатів та розробці фізичних механізмів пригнічення зародкоутворення у процесі обміну шарами, індукованого алюмінієм, та руйнування надграток з нестехіометричними шарами оксиду та оксинітриду кремнію. Також здобувачем зібрано, проаналізовано та упорядковано літературні дані та оригінальні результати у вигляді трьох глав монографії [26]. Здобувач брав участь в обговоренні змісту всіх частин монографії.

Апробація результатів дисертації. Результати, представлені в дисертаційній роботі, проходили апробацію на численних міжнародних наукових конференціях, що було проведено в Україні та за її межами, зокрема:

- MRS Spring Meeting & Exhibit, 28 March – 1 April 2005, San Francisco, USA;
- 16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy and 12th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy, 10-15 July 2005, Big Sky

Resort, Big Sky, Montana, USA;

- 21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, 4-9 September 2005, Lisbon, Portugal;
- E-MRS/IUMRS ICEM 2006 Spring Meeting, 29 May – 2 June 2006, Nice, France;
- E-MRS-2007 Spring Meeting, 28 May – 1 June 2007, Strasbourg, France;
- Humboldt-Kolleg “Actual Science in Ukraine: Humboldt-Club Ukraine General Assembly”, 11-12 January 2008, Kyiv, Ukraine;
- Первая международная научная конференция “НАНО – 2008 Наноструктурные материалы 2008: Беларусь – Россия – Украина”, 22–25 апреля 2008, Минск, Беларусь;
- Міжнародна наукова конференція „Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур” FMMN’2008, 8–10 жовтня 2008, Харків, Україна;
- XIII International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XIII, 16-21 May 2011, Ivano-Frankivsk, Ukraine;
- V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5, 9-15 жовтня 2011, Ужгород, Україна;
- DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM), 2012, 76th Jahrestagung der DPG, 25-30 March 2012, Berlin, Germany;
- DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM), 2013, 10-15 March 2013, Regensburg, Germany;
- XIV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем МКФТТПН-XIV, 20-25 травня 2013, Івано-Франківськ, Україна;
- 4-th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties NAP-2014, 21-26 September 2014, Lviv, Ukraine;
- DPG-Jahrestagung und DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM), 2015, 15–20 March 2015, Berlin, Germany;
- 2016 E-MRS Spring Meeting and Exhibit, 2-6 May 2016, Lille, France;
- 2019 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS), 27-31 May 2019, Nice, France;
- XVIII conference on Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology GADEST 2019, 22-27 September 2019, Zeuthen, Germany;
- 3rd Nanowire Week 2019, 23-27 September 2019, Pisa, Italy.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано у 30 статтях, 27 з яких проіндексовано у наукометричних базах Scopus та Web of Science, 25 з них надруковано у виданнях, що входять до перших двох кватилів (Q1 та Q2) згідно з класифікацією SCImago Journal and Country Rank, і 14 роботах, опублікованих у збірниках тез профільних наукових конференцій. Також матеріали дисертації представлені в одній монографії, написаній у співавторстві, та одному розділі у міжнародній науковій тематичній монографії, написаному без співавторів.

Структура та обсяг дисертації. Дисертацію підготовлено у вигляді наукової доповіді. Вона складається зі вступу, основної частини та висновків. До основної частини дисертації, що містить п’ять розділів, включено 29 статей у

фахових наукових виданнях. Дисертацію викладено на 291 сторінці тексту, обсяг основної частини складає 256 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертації, сформульовано основну ідею дисертації, мету та задачі роботи, показано наукове і практичне значення отриманих результатів, зв'язок роботи з плановими завданнями, особистий внесок здобувача. Також наведено відомості щодо апробації дисертаційної роботи, публікацій та структури дисертації.

Перший розділ присвячено моделюванню кінетики процесу обміну шарами, індукованого алюмінієм (aluminum induced layer exchange, ALILE-процес), який використовують для отримання полікристалічних плівок кремнію на сторонніх неорієнтованих підкладках (склі) як основи для подальшого епітаксійного нарощування з метою виготовлення тонкопліткових сонячних елементів. Сутність ALILE-процесу полягає в обміні місцями шарів алюмінію та аморфного кремнію (a-Si), послідовно осаджених на скло, під час термічного відпалу; одночасно з цим відбувається кристалізація аморфного кремнію у вигляді полікристалічної плівки. Рушійною силою ALILE-процесу є більше значення хімічного потенціалу в аморфній фазі порівняно з кристалічною (c-Si) на ~ 0.1 eV/атом. Цей процес має в основі механізм індукованої алюмінієм кристалізації аморфного кремнію, який обумовлює значне збільшення швидкості перетворення з аморфного у кристалічний стан при взаємодії з металом.

ALILE-процес можна розбити на три складові процеси: постачання кремнію з аморфного шару у плівку алюмінію, зародкоутворення кристалічних зерен кремнію в алюмінії та їх ріст.

Постачання кремнію в плівку Al було описано моделлю дифузії атомів кремнію крізь тонкий бар'єрний шар (мембрану) з AlO_x , створюваний між вихідними шарами Al та a-Si шляхом природного або термічного окиснення поверхні алюмінію перед осадженням аморфного кремнію. Рівняння дифузійної моделі для концентрації кремнію в AlO_x та Al було записано з використанням нормованих координати $\xi = x/d_{mem}$ та часу $\tau = D_{mem} \times t / d_{mem}^2$, виражених через товщину мембрани d_{mem} та характеристичний час d_{mem}^2 / D_{mem} , де D_{mem} – коефіцієнт дифузії атомів кремнію в AlO_x . Розрахунок характеристик дифузійного процесу було проведено при зіставленні експериментального (t_N) та розрахованого нормованого часу зародкоутворення (τ_N). Цей час відповідає досягненню концентрації кремнію у плівці алюмінію межі розчинності C_{Si}^{sol} . Експериментальний час зародкоутворення t_N визначали як час, коли перші кремнієві зерна ставали видимими у полі зору оптичного мікроскопа. Зрозуміло, що визначені у такий спосіб значення t_N містять похибку, але, зважаючи на “вибуховий” характер зародкоутворення, цю похибку вважали незначною. Значення τ_N отримували, зупиняючи чисельне моделювання дифузійної задачі по досягненні концентрації кремнію в шарі алюмінію C_{Si}^{sol} . Коефіцієнт дифузії кремнію в мембрані було розраховано за такою формулою:

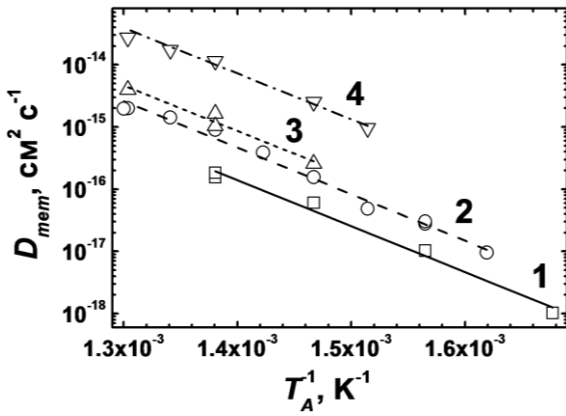


Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнтів дифузії кремнію в мембранах з AlO_x . Символи – результати розрахунків, лінії – наближення ареніусівськими залежностями. Технологія виготовлення мембрани: (1) та (2) – окиснення на повітрі впродовж 1 хвилини та 2 годин, (3) та (4) – окиснення при пічному відпалі впродовж 2 годин при температурі 400 та 500°C.

$$D_{mem} = \frac{\tau_N}{t_N} d_{mem}^2. \quad (1)$$

Залежності коефіцієнтів дифузії кремнію в мембрані з AlO_x від зворотної температури відпалу, отримані моделюванням, представлені на рис. 1 для різних технологій виготовлення мембран. Символами показано результати розрахунків за формулою (1), прямі лінії є наближеннями ареніусівськими залежностями, з яких було визначено значення передекспоненційних факторів коефіцієнтів дифузії D_{mem}^0 та енергії активації E_a . Можна бачити, що кінетика постачання кремнію з a-Si у плівку Al добре узгоджується з моделлю дифузії через мембрану з AlO_x . При цьому значення енергій активації коефіцієнтів дифузії є майже однаковими для всіх типів мембран (1.45-1.48 eV), у той час як різниця між значеннями передекспоненційних факторів досягає двох порядків величини, що можна віднести до відмінностей у структурних характеристиках та густині мембран, виготовлених за різними технологіями.

У цьому ж розділі вивчено особливості зародкоутворення кремнієвих зерен в ALILE-процесі, що дозволило пояснити спостережену експериментально переважну орієнтацію (100) отримуваних плівок полікристалічного кремнію. Згідно з прийнятими визначеннями, зерно має переважну орієнтацію, коли кут відхилення орієнтації його площини, що виходить на поверхню плівки алюмінію, від заданої орієнтації не перевищує 20°. Переважна орієнтація плівок утворена більшістю зерен, що мають переважну орієнтацію.

У відповідності до експериментальних спостережень розглядали гетерогенне зародкоутворення кремнієвих зерен у плівці алюмінію на межі поділу з алюміній-оксидною мембраною. Кремнієвий зародок мав форму октаедра, ограненого площинами $\{111\}$ та зрізаного площиною розділу між ним та мембраною, як показано на рис. 2. Висота b виступала як характерний розмір зародка. Положення та орієнтацію площини зрізу характеризували полярним та азимутальним кутами нормального вектора \mathbf{n} , відповідно $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ та $0 \leq \theta \leq \pi$, а також відстанню точки її перетину з віссю Z від початку координат $h = \alpha \times b$, $-1 \leq \alpha \leq 1$. Три геометричні функції $s_i(\alpha, \varphi, \theta)$, $s_{Al/c-Si}(\alpha, \varphi, \theta)$ та $v(\alpha, \varphi, \theta)$ було задано так, що $s_i \times b^2$ та $v \times b^3$ визначали площу i -ї поверхні зародка та його об'єм. Тут індекси I та $Al/c-Si$ відносяться до площини зародкоутворення та бічних поверхонь октаедра, що контактують з алюмінієм.

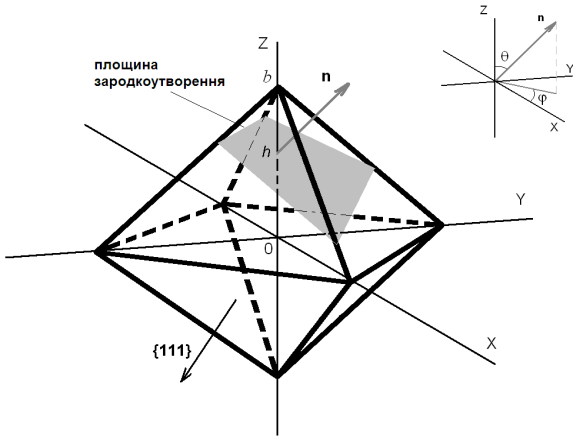


Рис. 2. Схематичне зображення кремнієвого зародка октаедричної форми з позначеннями, використаними у моделі зародкоутворення. Частина октаедра, розташована над площиною зародкоутворення, відсікається.

Ймовірність утворення кремнієвого зародка, що описується параметрами $(\alpha, \varphi, \theta)$, розраховували з урахуванням бар'єра для зародкоутворення ΔG_{cr} :

$$P(\alpha, \varphi, \theta) \sim \exp\left(-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{4(s_{Al/c-Si}(\alpha, \varphi, \theta) + \eta \times s_I(\alpha, \varphi, \theta))^3}{v(\alpha, \varphi, \theta)^2} \zeta^3\right), \quad (2)$$

де параметри $\eta = \frac{\sigma_I}{\sigma_{Al/c-Si}}$ та $\zeta = \frac{\Omega^{2/3} \sigma_{Al/c-Si}}{3kT \ln^{2/3} \chi}$ характеризують відношення питомих значень енергії на границях розділу $AlO_x/c-Si$ та $Al/c-Si$ та температуру відпалу й ступінь пересичення алюмінію кремнієм. Тут σ_I є різницею між питомими значеннями енергії границь розділу $AlO_x/c-Si$ та AlO_x/Al , $\sigma_I = \sigma_{AlO_x/c-Si} - \sigma_{AlO_x/Al}$, $\Omega \approx 2 \times 10^{-29} \text{ м}^3$ – атомний об'єм кремнію, $\chi = C_{Si} / C_{Si}^{sol}$ – пересичення плівки Al кремнієм та C_{Si} – концентрація кремнію в алюмінії.

Розрахунки ймовірності утворення переважної орієнтації кремнієвих зерен проводили методом Монте-Карло у широкому діапазоні значень η , оскільки точні величини питомих енергій σ є невідомими. Рахували значення виразу (2), та результат додавали до загальної суми S_0 . Також розраховували значення часткових сум для відповідних ймовірностей зародкоутворення переважно орієнтованих зерен S_i , де i вказує на орієнтацію. Ступінь переважної орієнтації R_i було розраховано як S_i / S_0 .

На рис. 3 показано розраховані залежності ступеня переважної орієнтації (100) та (111) кремнієвих зерен від η . Як можна бачити з рис. 3(а), існують області значень параметра η , які відповідають великій ймовірності зародкоутворення зерен з переважною орієнтацією (100), що спостерігається експериментально. Доля переважно орієнтованих зерен зростає зі зменшенням температури відпалу та ступеня пересичення алюмінію кремнієм (збільшення ζ), що повністю узгоджується з відповідними експериментальними результатами. Як можна далі бачити з рис. 3(б), змінюючи енергетичні характеристики площини зародкоутворення, можна отримати переважну орієнтацію (111) кремнієвих зерен, що також має експериментальне підтвердження в ALILE-процесі.

Далі проводили чисельне моделювання кінетики зародкоутворення та росту кремнієвих зерен у плівці алюмінію, використовуючи дані, отримані при дослідженні попередніх стадій ALILE-процесу. Зокрема моделювали еволюцію

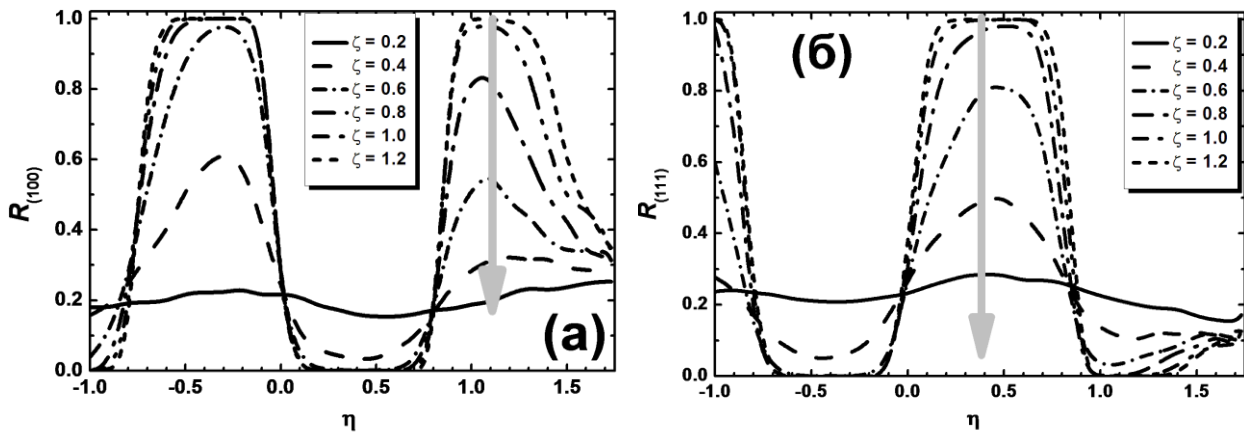


Рис. 3. Залежності ступеня орієнтації зерен кремнію: (а) – (100) та (б) – (111) від відношення питомих енергій на границях розділу $\text{AlO}_x/\text{c-Si}$ та $\text{Al}/\text{c-Si}$ для різних значень ζ . Сірі стрілки схематично вказують напрямки збільшення температури відпалу та/або пересичення алюмінію кремнієм зі зменшенням величини параметра ζ .

концентрації кремнію C_{Si} , щільності зерен $n(R_i)$ а також їхніх радіусів R_i із часом.

На рис. 4 показано розраховані залежності рівня пересичення плівки Al кремнієм від часу відпалу разом із залежностями щільності кремнієвих зерен. Як можна бачити з цього рисунка, концентрація кремнію в алюмінії проходить через максимум і врешті-решт стабілізується на певному рівні, вищому за межу розчинності. Концентрація кремнію в максимумі та при насиченні зменшується зі збільшенням температури відпалу. З іншого боку, щільність кремнієвих зерен збільшується зі збільшенням температури, що повністю узгоджується з результатами експериментальних спостережень за допомогою оптичної мікроскопії. Як можна далі бачити з наведеного рисунка, збільшення щільності зерен відбувається впродовж короткого часового інтервалу навколо максимально досяжних значень пересичення алюмінію кремнієм (заштриховані області). Приблизні діапазони пересичень, для яких має місце зародкоутворення, становлять від 3.4 до 3.8, від 3 до 3.4 та від 2.6 до 3 відповідно для оцінних значень температури відпалу 410, 450 та 500°C. Різке падіння швидкості (пригнічення) зародкоутворення нових зерен та перехід у режим росту існуючих спостерігається із зменшенням рівня пересичення до більш низьких значень.

Аналіз еволюції в часі концентрації кремнію у плівці алюмінію C_{Si}

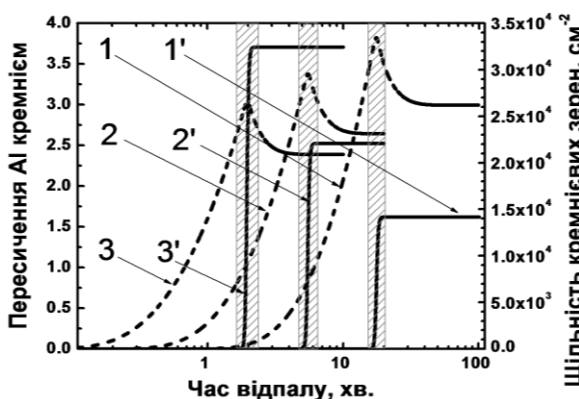


Рис. 4. Розраховані значення пересичення алюмінію кремнієм (1, 2, 3), а також загальної щільності кремнієвих зерен в алюмінії (1', 2', 3') залежно від часу відпалу для значень температури: 1, 1' – 410°C, 2, 2' – 450°C та 3, 3' – 500°C. Заштриховані області відповідають інтервалам часу, в яких спостерігається зародкоутворення нових зерен.

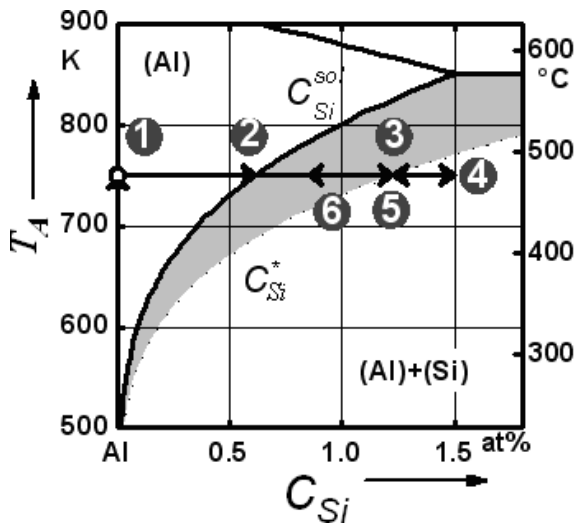


Рис. 5. Збагачена алюмінієм частина фазової діаграми Al/Si. Затінена область якісно показує концентрації кремнію, що відповідають росту кремнієвих зерен із знехтувально малою швидкістю зародкоутворення. Стрілками вказано напрями зміни концентрації кремнію в алюмінії в ALILE-процесі між послідовними стадіями, позначеними номерами.

дозволив зрозуміти механізм пригнічення зародкоутворення кремнієвих зерен та дати загальний опис ALILE-процесу. Цю еволюцію схематично представлено на фазовій діаграмі на рис. 5. На початку відпалу концентрація Si в Al дорівнює нулю (1). Завдяки міграції атомів кремнію у плівку алюмінію з шару аморфного кремнію C_{Si} зростає вище за межу розчинності (2), що приводить до початку зародкоутворення. Однак швидкість цього процесу при порівняно малих пересиченнях алюмінію кремнієм є незначною, так що збільшення кількості кремнієвих зерен є непомітним. Швидкість зародкоутворення значно зростає при збільшенні C_{Si} вище за критичне значення C_{Si}^* (3), яке відповідає лівим границям заштрихованих областей на рис. 4. Збільшення кількості зерен та їх ріст приводить до сповільнення зростання концентрації кремнію в плівці Al, так що C_{Si} проходить через максимум (4). Коли існуючі зерна та нові зародки поглинають більше кремнію, ніж надходить з шару a-Si, C_{Si} зменшується, відповідно зменшується і швидкість зародкоутворення. При значеннях концентрації кремнію, близьких до критичного значення, зародкоутворення більше не детектується (5) (праві границі заштрихованих областей на рис. 4), і залежність щільності кремнієвих зерен виходить на насичення. Поступово встановлюється рівновага між постачанням кремнію з аморфного шару та його поглинанням у процесі росту зерен при певному рівні концентрації C_{Si} , вищому за межу розчинності, як показано на рис. 4.

Також у цьому розділі запропоновано пояснення особливостей каталізованого металами росту нитковидних кристалів кремнію у процесах пара-рідина-тверде тіло та споріднених йому з використанням механізму індукованої металом кристалізації аморфного кремнію, що лежить в основі ALILE-процесу.

Аналогічно до кристалізації a-Si, рушійною силою перетворень при рості нитковидних кристалів є різниця між значеннями хімічного потенціалу кремнію у розупорядкованому стані на поверхні каталізатора μ_d та у кристалі μ_c , $\Delta\mu_{dc} = \mu_d - \mu_c > 0$. Висока швидкість таких перетворень обумовлена швидкою взаємодією розупорядкованого кремнію з металом. Згідно з умовами рівноваги, μ_d та μ_c дорівнюють хімічним потенціалам кремнію у металевому каталізаторі у рівновазі з розупорядкованим кремнієм на його поверхні та у кристалічному

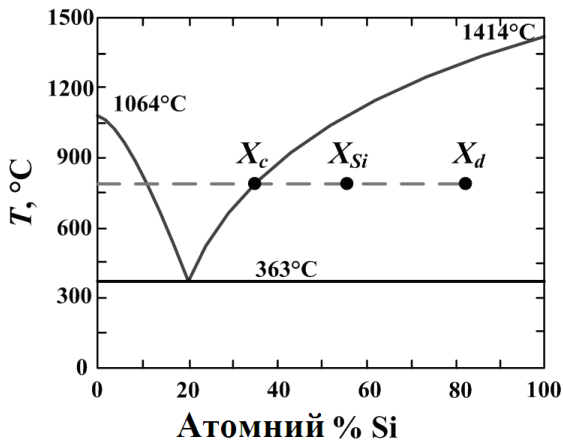


Рис. 6. Фазова діаграма Au/c-Si та відповідні відносні концентрації кремнію у каталізаторі Au/Si, які беруть участь у перетворенні у процесі каталізованого золотом росту нитковидних кристалів кремнію.

стані. Ця різниця приводить до різниці рівноважних концентрацій кремнію у каталізаторі X_d та X_c , відношення яких виражається такою залежністю, вважаючи розчин кремнію у металі ідеальним:

$$\frac{X_d}{X_c} = \exp\left(\frac{\Delta\mu_{dc}}{RT}\right) > 1. \quad (3)$$

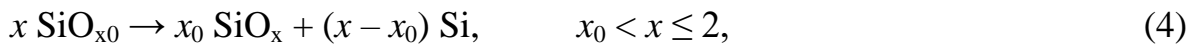
Вираз (3) дає змогу зрозуміти шлях реалізації рушійної сили індукованого металом перетворення розупорядкованого кремнію у кристалічний стан. На рис. 6 як приклад наведено фазову діаграму системи Au/c-Si, а також схематично показано концентрації кремнію у каталізаторі, залучені у перетворення кремнію у процесі пара-рідина-тверде тіло, каталізованому золотом. При $X_{Si} < X_d$ ($\mu_{Si} < \mu_d$) каталізатор є недосиченим відносно розупорядкованого кремнію на його поверхні, отже атоми кремнію переходять з розупорядкованого стану у каталізатор до максимального можливого значення концентрації X_d . З іншого боку, при $X_{Si} > X_c$ ($\mu_{Si} > \mu_c$) металевий каталізатор є пересиченим відносно фази c-Si, тому має місце кристалізація кремнію, яка сприяє зниженню його хімічного потенціалу. Як наслідок, у каталізаторі встановлюється деяка проміжна концентрація кремнію $X_c < X_{Si} < X_d$, яка означає одночасно недосичення відносно розупорядкованого кремнію на поверхні металу та пересичення відносно фази c-Si. Це робить каталізатор своєрідним насосом, який перекачує кремній з розупорядкованого стану на його поверхні у локалізовані кристалічні нитковидні кристали. Описаний механізм дозволяє зрозуміти локальний ріст нитковидних кристалів кремнію у каталізованих металами процесах, загальний характер якого не залежить від таких умов вирощування, як вид металевого каталізатора, його агрегатний стан, а також технологія осадження кремнію на поверхню.

Другий розділ дисертаційної роботи присвячено дослідженню особливостей та механізмів фазового розділення у плівках нестехіометричного оксиду кремнію (SiO_x , $x < 2$). Відпали таких плівок при високих температурах приводять до виділення кремнієвих нанорозмірних частинок та збільшення індексу стехіометрії оточуючої оксидної матриці.

Зокрема у другому розділі теоретично показано, що швидкість протікання процесу фазового розділення плівок SiO_x визначається міграцією атомів кисню. Для цього проводили чисельне моделювання кінетики збільшення індексу

стехіометрії оксиду при рості нановключень кремнію, що супроводжує розділення фаз, за двома механізмами, а саме: дифузія надлишкових атомів кремнію та їх вбудовування у нановключення, а також вивільнення атомів кисню на межі поділу включення/оксид та їх дифузія вглиб оксидної фази. Результати моделювання порівнювали з експериментальними даними зміни складу плівок $\text{SiO}_{1.25}$, у яких спостерігали завершення розділення фаз впродовж 1 с при температурі 1000°C . Було показано, що швидкість фазового розділення, що визначається міграцією атомів кремнію, є несумісною з експериментальною швидкістю цього процесу через малі значення їх коефіцієнта дифузії. Натомість кінетику розділення фаз вдалося описати, використовуючи механізм вивільнення та міграції атомів кисню. Це стало можливим завдяки тому, що значення коефіцієнтів дифузії кисню у нейтральному та від'ємно зарядженому стані при 1000°C перевищують коефіцієнт дифузії кремнію відповідно на 10 та 14 порядків. Оцінено максимальні значення енергії активації вивільнення кисню на границі розділу з нановключеннями кремнію, що становлять близько 1 та 2.2 еВ у випадку участі нейтральних та від'ємно заряджених атомів.

У другому розділі також отримано вираз для вільної енергії нестехіометричного оксиду кремнію як основи для розробки термодинамічної теорії фазового розділення цього матеріалу, а також систем, що складаються з аморфного чи кристалічного кремнію та кремнієвого оксиду. При отриманні зазначеного виразу було розглянуто процес розділення фаз в оксиді кремнію з початковим складом x_0 згідно з реакцією:



де x — поточне значення індексу стехіометрії оксиду кремнію.

Вирази для вільної енергії нестехіометричного оксиду кремнію та систем з аморфним та кристалічним кремнієм було отримано, розглядаючи структуру оксиду як утворену тетраедричними комплексами $\text{Si}-\text{Si}_y\text{O}_{4-y}$ з різними значеннями y ($0 \leq y \leq 4$). Ймовірності знаходження комплексів з певним y розраховували з використанням моделі випадкових зв'язків. Комплекси характеризуються надлишковою енергією Δ_y ($\Delta_0 = \Delta_4 = 0$, $\Delta_1 = 0.5$ еВ, $\Delta_2 = 0.51$ еВ, $\Delta_3 = 0.22$ еВ). У такому підході вільна енергія на один атом системи, що складається з оксиду кремнію та аморфного кремнію, отриманої згідно з реакцією (4), має вигляд:

$$g(x_0, x, T) = \frac{x_0}{1 + x_0} \left\{ \frac{1}{x} \sum_{y=0}^4 \frac{4!}{(4-y)! y!} \left(\frac{x}{2}\right)^y \left[\frac{2-x}{2}\right]^{4-y} \Delta_y - k_B T \left(\frac{2}{x} \ln \frac{2}{2-x} - \ln \frac{x}{2-x} \right) - \frac{1}{x} \frac{h_E - s_E T}{N_A} \right\}, \quad (5)$$

де $(h_E - s_E T)/N_A$ — різниця між енергіями, що припадають на атом кремнію в аморфній та кристалічній фазах кремнію, $h_E = 13400$ Дж/моль — молярна ентальпія кристалізації, $s_E = 3.97$ Дж/моль \times К — молярна надлишкова ентропія переходу з аморфного у кристалічний стан, N_A — стала Авогадро. Вирази для

функцій $g(x_0, x, T)$ оксиду кремнію та системи c-Si/SiO_x отримують вилученням останнього члена у виразі (5) для другого випадку та встановленням додатково рівності $x = x_0$ для першого випадку.

Рівноважний стан системи, що складається з Si та SiO_x, визначається мінімумами функції g та відповідними значеннями $x = x_{eq}$. Досягнення рівноважного стану у процесі фазового розділення нестехіометричного оксиду кремнію обумовлено спільною дією кількох механізмів, яким відповідають окремі компоненти вільної енергії у формулі (5). Роль цих механізмів у сприянні чи протидії розділенню фаз визначається тим, чи значення відповідних внесків у функцію g зменшуються чи зростають при збільшенні значення індексу стехіометрії x . Як показують розрахунки, при збільшенні x зменшується перший компонент у формулі (5), що відповідає внеску у вільну енергію надлишкової енергії тетраедричних комплексів Si–O_ySi_{4-y}. Тому можна зробити висновок, що тенденція до мінімізації повної надлишкової енергії у системах кремній/оксид кремнію є рушійною силою розділення фаз плівок SiO_x. Натомість при збільшенні x відбувається зменшення конфігураційної ентропії у системі внаслідок зменшення кількості можливих розміщень атомів кисню між парами атомів кремнію. Така поведінка ентропії приводить до збільшення відповідного внеску у вільну енергію (другий член у формулі (5)). Ще один зростаючий з x компонент вільної енергії обумовлено виділенням фази аморфного кремнію у системі, яка складається з оксиду кремнію та аморфного кремнію (останній член у формулі (5)). Отже, останні два механізми протидіють фазовому розділенню нестехіометричного оксиду кремнію при високотемпературних відпалах.

Спільна дія описаних механізмів приводить до того, що рівноважні стани систем кремній/оксид кремнію відповідають неповному розділенню фаз та значенням рівноважного індексу стехіометрії оксиду кремнію $x_{eq} < 2$. Величини x_{eq} , отримані з розрахунків за формулою (5), не залежать від x_0 та зменшуються при збільшенні температури відпалу. Використовуючи розраховані значення x_{eq} , було отримано температурні залежності розчинності кремнію у SiO₂, які мають добре узгодження з відомими літературними даними.

Разом із тим представлена модель є неповною і не дозволяє описати експериментально спостережені закономірності фазового розділення у плівках нестехіометричного оксиду кремнію. Зокрема експериментально з'ясовано, що значення x_{eq} збільшуються із збільшенням як x_0 , так і температури відпалу. Для забезпечення можливості узгодити теоретичні та експериментальні результати впливу температури та значення x_0 на рівноважний індекс стехіометрії матриці оксиду кремнію вираз (5) необхідно доповнити принаймні однією додатковою функцією, що має такі властивості:

- надлінійна залежність від різниці між поточним та початковим значеннями індексів стехіометрії оксиду кремнію;
- спадна залежність від температури відпалу так, щоб зі зростанням температури мінімум вільної енергії системи з включеннями кремнію в оксидній матриці зсувався у бік більших значень x .

Грунтуючись на літературних даних, формулу (5) було розширено функцією, що описує внесок внутрішніх напружень у вільну енергію системи

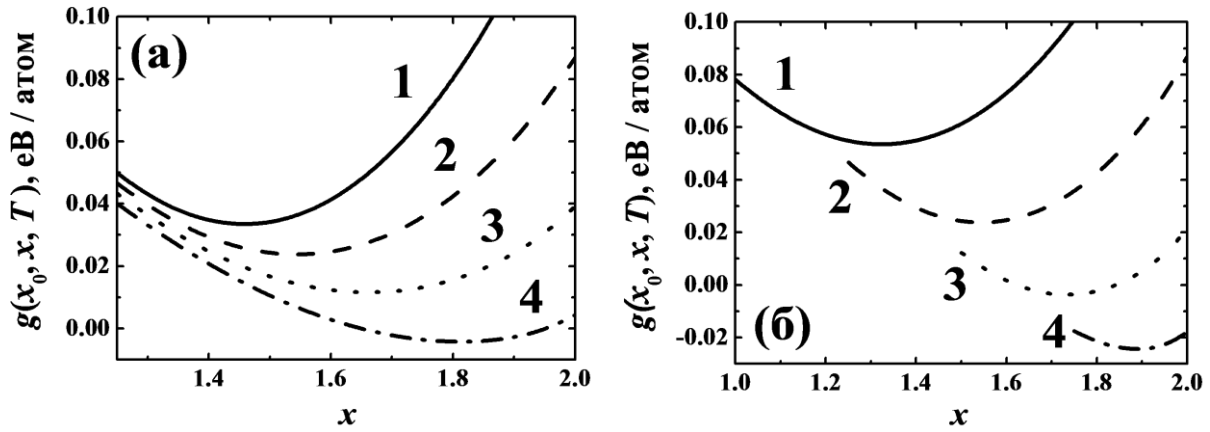


Рис. 7. Теоретичні залежності вільної енергії систем, що складаються з оксиду кремнію та аморфного кремнію, від індексу стехіометрії оксиду з урахуванням внеску від внутрішніх напружень згідно з формулою (6): (а) – для різних значень температури відпалу: 1 – 600; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 900°C. $x_0 = 1.25$; (б) – для різних початкових значень індексу стехіометрії оксиду кремнію x_0 : 1 – 1; 2 – 1.25; 3 – 1.5; 4 – 1.75. $T = 700^\circ\text{C}$.

нановключення кремнію/оксид кремнію, у такому вигляді:

$$\Delta g_{strain}(x_0, x, T) = \chi(T)(x - x_0)^2. \quad (6)$$

Значення емпіричної функції підгонки $\chi(T)$ нами було розраховано при зіставленні теоретичних значень рівноважного індексу стехіометрії оксиду кремнію з експериментальними, отриманими із температурних залежностей x_{eq} для плівок $\text{SiO}_{1.0}$, виготовлених реактивним розпиленням SiO , а також для плівок $\text{SiO}_{1.25}$, осаджених при термічному вакуумному напиленні.

На рис. 7 наведено залежності вільної енергії систем a-Si/SiO_x від індексу стехіометрії оксиду кремнію, розраховані з урахуванням внеску (6) у вільну енергію. Як видно з цього рисунка, врахування зазначеного внеску дозволяє описати експериментально спостережений вплив початкової стехіометрії оксиду кремнію та температури відпалу на значення x_{eq} . Можна зробити такі висновки:

- внутрішні напруження, що виникають у процесі фазового розділення плівок SiO_x , є одним з основних факторів, який визначає рівноважне значення індексу стехіометрії оксиду кремнію у фазово-розділеній системі;
- $\chi(T)$ є спадною функцією температури відпалу, що можна пов'язати з полегшенням релаксації напружень у системах Si/SiO_x при її збільшенні.

У другому розділі також проведено розрахунок бінодальної та спінодальних характеристик нестехіометричного оксиду кремнію. Для цього вільну енергію оксиду кремнію записували як для твердого розчину Si та SiO₂, що відповідають граничним випадкам на фазовій діаграмі Si–SiO₂:

$$G = g_{Si} X_{Si} + g_{SiO_2} X_{SiO_2} + \sum_{y=0}^4 \frac{4! X_{SiO_2}^y X_{Si}^{4-y}}{(4-y)! y!} \Delta_y + 2kT(X_{Si} \ln X_{Si} + X_{SiO_2} \ln X_{SiO_2}), \quad (7)$$

де g_{Si} , $X_{Si} = 1 - x/2$ та g_{SiO_2} , $X_{SiO_2} = x/2$ – відповідно вільна енергія та молярні частки кремнію та SiO₂ у фазі SiO_x з індексом стехіометрії x .

Значення X_{Si} , що відповідають бінодалі (або кривій співіснування), яка розділяє області стабільності та метастабільності на діаграмі склад-температура та задає рівноважні склади збагачених кремнієм та SiO_2 фаз, визначають з мінімумів функцій $G - g_{Si}X_{Si} - g_{SiO_2}X_{SiO_2}$ у виразі (7). Крива хімічної спінодалі, що є границею між областями метастабільності та нестабільності оксиду кремнію за умови відсутності напружень, відповідає нульовим значенням другої похідної функції (7) за X_{Si} . При врахуванні напружень умова для когерентної спінодалі має бути записана у вигляді:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial X_{Si}^2} = -\frac{4K_{SiO_x}\eta^2\Omega}{1 + 2\eta(1 - X_{Si})}, \quad (8)$$

де $K_{SiO_x} = 2.53 \times 10^{10}$ Па – модуль об'ємного стиснення фази SiO_x та $\eta = 0.6$ – коефіцієнт композиційного розширення об'єму оксиду кремнію.

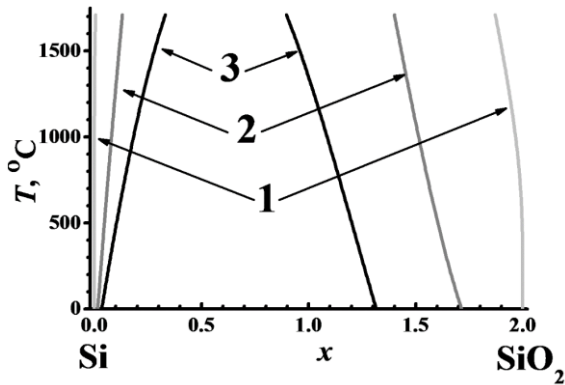


Рис. 8. Криві бінодалі (1), хімічної (2) та когерентної (3) спінодалі оксиду кремнію в координатах “індекс стехіометрії – температура відпалу”.

На рис. 8 наведено розраховані бінодальну, хімічну спінодальну та когерентну спінодальну залежності оксиду кремнію у координатах “індекс стехіометрії/температура відпалу”. Ці результати використано для визначення областей стабільності, метастабільності та нестабільності плівок SiO_x , та ідентифікації у такий спосіб кінетичних механізмів фазового розділення при термічних обробках. На рис. 8 області, що оточують криву бінодалі 1, відповідають стабільності плівок SiO_x відносно термічних обробок. Оксиди кремнію, що мають склад в областях між кривими 1 та 2 (або 3 за наявності когерентних напружень), є метастабільними; їх фазове розділення відбувається з утворенням зародків критичного розміру, що супроводжується долаттям енергетичного бар'єра. Нарешті розділення фаз у зонах нестабільності складу оксиду (у межах кривої 2 або 3 залежно від наявності когерентних напружень) відбувається без подолання енергетичного бар'єра, тобто реалізується механізм спінодального розпаду.

Також у цьому розділі нами розроблено термодинамічну модель кристалізації аморфних нанорозмірних включень кремнію, вміщених у матрицю оксиду кремнію, та отримано залежності характеристик процесу кристалізації від температури відпалу та розмірів включень. У моделі розглянуто зміну вільної енергії аморфного нановключення з радіусом R при кристалізації внутрішньої частини, що має радіус $r \leq R$, вираз для якої записується так:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega} \frac{h_E - s_E T}{N_A} + 4\pi r^2 \left[\gamma_{ac} + (\gamma_{oc} - \gamma_{ac} - \gamma_{oa}) \exp\left(-\frac{R-r}{l_0}\right) \right]. \quad (9)$$

Тут $\gamma_{ac} = 0.231$ Дж/м², $\gamma_{oa} = \gamma_{oc} - 1.73 \times \gamma_{ac}$ та $\gamma_{oc} = 0.41$ Дж/м² – значення питомих енергій границь розділу a-Si/c-Si, a-Si/SiO_x та c-Si/SiO_x, $l_0 = 2.532$ Å – ефективний параметр, що характеризує радіус дії міжатомних сил. Перший доданок у формулі (9) описує зменшення вільної енергії при кристалізації внутрішньої частини нановключення, другий – її збільшення при утворенні поверхні розділу між аморфним та кристалічним кремнієм. Цей доданок записано через ефективні питомі енергії границь розділу, що дозволяє врахувати вплив оксидної матриці на кристалізацію.

Розрахунки за формулою (9) з пошуком мінімальних (рівноважний стан) та максимальних (бар'єр кристалізації) значень функції ΔG при різних температурах та радіусах включень дозволили отримати такі результати:

- кристалізація аморфного нановключення є неповною, і між кристалічним ядром та оксидною матрицею залишається оболонка з аморфного кремнію;
- існує мінімальний критичний радіус нановключень, нижче за який кристалізація не відбувається через збільшення вільної енергії. Значення цього радіуса збільшується з температурою відпалу;
- доля кристалічного кремнію у наночастинці збільшується, а бар'єр кристалізації зменшується зі збільшенням радіуса R через ослаблення впливу оксидної матриці на цей процес. Вихід на насичення бар'єра для кристалізації

при $R \approx 2$ нм свідчить про повне зникнення такого впливу.

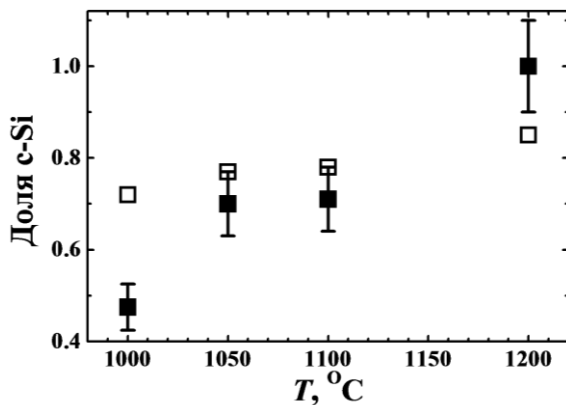


Рис. 9. Експериментальні (заповнені символи) та теоретичні (порожні символи) температурні залежності об'ємної доли кристалічного кремнію у відпалених плівках SiO.

Результати, представлені на рис. 9, свідчать про загалом добре узгодження експериментальних та розрахованих у рамках запропонованої моделі залежностей об'ємної доли кристалічного кремнію плівок SiO_x ($x \approx 1.0$) від температури відпалу. Значну розбіжність, що спостерігаємо при температурі 1000°C, можна віднести до наявності істотної кількості менших за критичний розмір кристалізації аморфних включень кремнію як результат їх розподілу за розмірами, у той час як розрахунки проводили для середніх розмірів нановключень.

У третьому розділі дисертації з використанням термодинамічного моделювання було вивчено особливості процесу руйнування надграток SiO_x(N_y)/SiO₂ з нанометровими шарами при високотемпературних відпалах, яке відбувається шляхом перемішування стехіометричних і нестехіометричних шарів, та його залежність від товщин шарів, температури відпалу і складу нестехіометричного оксиду кремнію. Аналіз експериментальних результатів для надграток різних типів (SiN_x/SiO₂, SiO_xN_y/Si₃N₄ та SiO_x(N_y)/SiO₂) дозволив інтерпретувати перемішування шарів як результат міграції атомів кисню зі

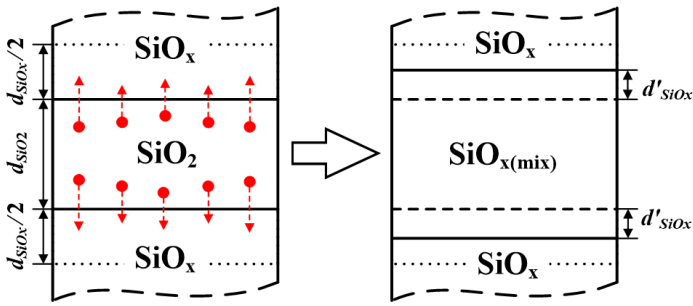


Рис. 10. Схема процесу перемішування шарів SiO_x та SiO_2 у надгратці $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Червоними стрілками показано напрямки перерозподілу кисню.

стехіометричного SiO_2 у нестехіометричні шари на початкових стадіях відпалу. Тому проводили моделювання процесу, схематично показаного на рис. 10. А саме, використовуючи вираз (5), було розраховано вільну енергію частини надгратки, у якій унаслідок перерозподілу кисню з шару SiO_2 у сусідні шари SiO_x на глибину $d'_{\text{SiO}_x} \leq d_{\text{SiO}_x} / 2$, де d_{SiO_x} – початкова товщина SiO_x , утворився шар оксиду кремнію зі стехіометрією x_{mix} ($x < x_{\text{mix}} < 2$). Стан перемішування шарів у надгратці характеризували у термінах найменшого значення вільної енергії системи, представленої на рис. 10 справа, як функції d'_{SiO_x} при заданій температурі відпалу та початковій стехіометрії фази SiO_x . Перемішування шарів є повним (руйнування надгратки), коли найменше значення вільної енергії спостерігається при $d'_{\text{SiO}_x} = d_{\text{SiO}_x} / 2$, та неповним (збереження надгратки) при $d'_{\text{SiO}_x} < d_{\text{SiO}_x} / 2$. Отримані результати моделювання показали, що товщина перемішаної частини шарів SiO_x d'_{SiO_x} , що відповідає мінімуму вільної енергії розглядуваної системи, зростає зі збільшенням

- товщини шарів SiO_2 , що призводить до збільшення кількості кисню, який бере участь у перерозподілі між сусідніми шарами у надгратці;
- температури відпалу завдяки збільшенню внеску конфігураційної ентропії у вільну енергію нестехіометричного оксиду кремнію; значення цього внеску зменшується із розширенням області перемішування шарів;
- початкового індексу стехіометрії фази SiO_x завдяки зменшенню концентрації комплексів $\text{Si-Si}_2\text{O}_2$ у складі нестехіометричного оксиду кремнію, окиснення яких атомами кисню, що надійшли з фази SiO_2 , приводить до зменшення вільної енергії.

Результати моделювання порівнювали з експериментальними даними, отриманими для багат шарових структур $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ та $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$, вирощених реактивним випаровуванням порошку SiO на повітрі та стимульованим плазмою хімічним осадженням з парової фази. Товщини шарів SiO_2 дорівнювали 4 нм, товщини нестехіометричних шарів знаходилися у діапазоні від 1.5 до 5 нм. Дослідження перерізу надграток методом просвічуючої електронної мікроскопії показали, що повне перемішування відбувалося тільки при товщині нестехіометричних шарів 1.5 нм та температурі відпалу 1100°C , тоді як збільшення цієї товщини, а також зменшення температури до 900°C приводило до збереження надгратки.

На рис. 11(a) показано розраховані залежності вільної енергії g_{mix} від товщини перемішаної частини шару SiO_x при температурі відпалу $T = 1100^\circ\text{C}$. Товщина SiO_2 складала $d_{\text{SiO}_2} = 4$ нм, значення індексу стехіометрії SiO_x дорівнювало $x = 1$, а його товщини складала $d_{\text{SiO}_x} = 1.5, 2, 3$ та 5 нм, що повністю

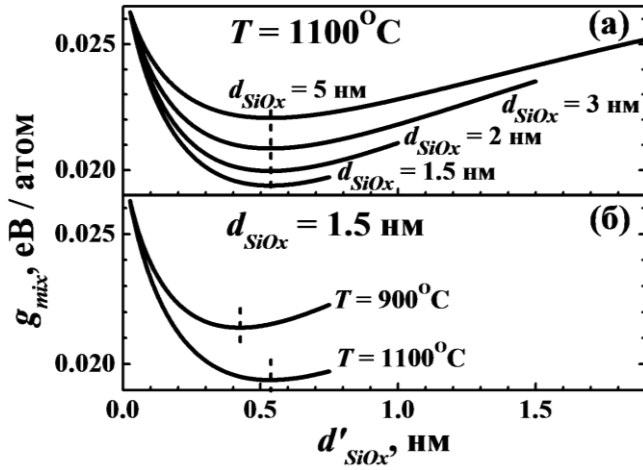


Рис. 11. Залежність вільної енергії на один атом системи $\text{SiO}_x/\text{SiO}_{x(\text{mix})}/\text{SiO}_x$ від товщини перемішаної частини шару SiO_x для різних (а) початкових товщин SiO_x та (б) значень температури відпалу. Початковий індекс стехіометрії шарів SiO_x $x = 1$, вихідна товщина шарів SiO_2 $d_{\text{SiO}_2} = 4$ нм. Пунктирними лініями позначено положення мінімумів вільної енергії.

співпадало з відповідними експериментальними значеннями. Як можна бачити з рис. 11, залежність g_{mix} від d'_{SiO_x} має виражений мінімум, який свідчить про переважність перемішаного стану ($d'_{\text{SiO}_x} = 0$ відповідає вихідній надгратці). Положення цього мінімуму при фіксованому значенні температури відпалу майже не змінюється зі збільшенням вихідної товщини шарів SiO_x . При цьому для найтонших досліджених шарів SiO_x (1.5 нм) положення мінімуму вільної енергії при 1100°C є близьким до $d_{\text{SiO}_x} / 2$, що узгоджується з повним перемішуванням шарів, спостереженим експериментально. З іншого боку, значна доля товстіших шарів SiO_x залишається неперемішаною. У цьому випадку структура надгратки зберігається. Як видно далі з рис. 11(б), зменшення температури відпалу приводить до зміщення положення мінімуму вільної енергії до менших значень d'_{SiO_x} . Згідно з результатами розрахунків, при температурі 900°C навіть для найтонших досліджених шарів SiO_x ($d_{\text{SiO}_x} = 1.5$ нм) трохи менше як їх половина повинна залишатися неперемішаною, що пояснює спостережене експериментально збереження структури надгратки при такій температурі.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячено виявленню закономірностей та механізмів формування конфігурацій протяжних дефектів у плівках кубічного карбиду кремнію під час епітаксійного вирощування на підкладках кремнію з використанням моделювання методом молекулярної динаміки. Зокрема розглядали еволюцію та взаємодію часткових дислокацій Шоклі з векторами Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{a}{6}\langle 121 \rangle$ та дефектів пакування, що є найрозповсюдженішими експериментально спостереженими протяжними дефектами у 3С-SiC; велика їх концентрація призводить до суттєвого погіршення електронних властивостей плівок.

Метод молекулярної динаміки є ефективним для дослідження процесів на атомному рівні, протікання яких не можна безпосередньо спостерігати експериментально. Сюди відносяться і рух та взаємодія часткових дислокацій. Однак через використання емпіричних потенціалів, параметризованих для обмеженої кількості характеристик досліджуваного матеріалу, отримувані цим методом результати не можна розглядати як універсальні чи кількісно точні. Як правило, необхідним є вибір потенціалу, що дозволяє у найліпший спосіб проводити моделювання конкретної задачі. Тому нами було протестовано

придатність ряду класичних потенціалів, що описують взаємодію між атомами кремнію та вуглецю, до надійного відтворення базових характеристик кубічного карбиду кремнію та властивостей протяжних дефектів у ньому. Було встановлено, що найбільшій точності результатів можна досягти при використанні аналітичного потенціалу з упорядкуванням зв'язків (Ерхарта-Альбе) та потенціалу Вашішти. Обидва потенціали дозволили отримати значення сталої ґратки та енергії когезії кубічного карбиду кремнію, що мали добре узгодження з відповідними експериментальними даними. Також було виявлено більшу швидкість руху часткових дислокацій Шоклі з векторами Бюргерса під кутом у 90° до лінії дислокації порівняно з дислокаціями з векторами Бюргерса під кутом у 30° , а також більшу швидкість руху термінованих атомами кремнію дислокацій порівняно з дислокаціями, термінованими атомами вуглецю. Такі результати моделювання повністю узгоджуються з відповідними експериментальними результатами. Окрім цього нами було встановлено, що використання потенціалу Вашішти вимагає меншого часу розрахунків завдяки більшим швидкостям еволюції дефектів порівняно з потенціалом Ерхарта-Альбе, а також дозволяє врахувати вплив додатної енергії дефектів пакування на еволюцію протяжних дефектів. Натомість потенціал Ерхарта-Альбе дає змогу більш точно відтворити атомні конфігурації ядер дислокацій. Нами запропоновано підхід до моделювання еволюції протяжних дефектів у кубічному карбіді кремнію методом молекулярної динаміки, що полягає у застосуванні потенціалу Вашішти для моделювання довготривалої еволюції дефектів із наступним уточненням конфігурацій ядер дислокацій з використанням потенціалу Ерхарта-Альбе.

Використовуючи результати апробації класичних потенціалів, нами було промодельовано взаємодію часткових дислокацій Шоклі з різними орієнтаціями векторів Бюргерса, розташованих у сусідніх площинах $\{111\}$ плівок кубічного карбиду кремнію. Було виявлено, що притягальна взаємодія дислокацій з векторами Бюргерса, орієнтованими, як показано на рис. 12(б), приводить до утворення стабільних подвійних та потрійних дислокаційних комплексів. Формування таких комплексів супроводжується зменшенням напружень завдяки перекриттю областей з протилежними знаками напружень, створюваних поблизу ядер дислокацій, та має наслідком відповідне зменшення пружної енергії плівки. Змодельовані атомні конфігурації зазначених комплексів, видимі уздовж ліній дислокацій, показано на рис. 12(а). Нами було виявлено, що рухливість таких комплексів є на порядки величини меншою за рухливість окремих дислокацій (зміщення всіх типів комплексів не спостерігали при моделюванні), тому вони стабілізують подвійні та потрійні дефекти пакування, границями яких вони являються. Слід також зазначити, що перший подвійний комплекс (дислокація впровадження з вектором Бюргерса під кутом 30° до лінії дислокації) та третій комплекс з нульовим вектором Бюргерса виявляють у великих кількостях при дослідженнях об'єму плівок кубічного карбиду кремнію, а також границь зерен полікристалічних плівок методом просвічуючої електронної мікроскопії.

У цьому ж розділі виявлено характер еволюції напружень у плівках 3C-SiC, обумовлений стандартною двостадійною технологією їх вирощування на

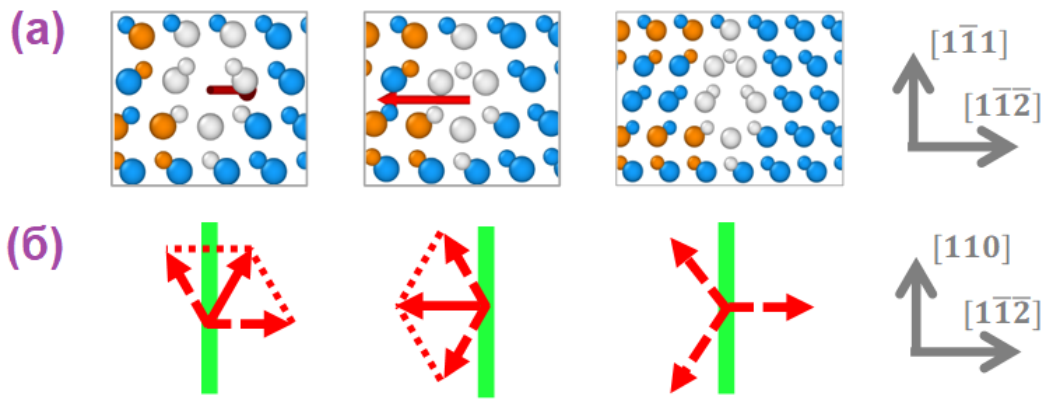


Рис. 12. (а) – конфігурації стабільних дислокаційних комплексів, що складаються з двох та трьох часткових дислокацій Шоклі, отримані моделюванням методом молекулярної динаміки. Синім кольором показано кристалічну структуру кубічного карбиду кремнію, оранжевим – дефекти пакування, білим – ядра дислокаційних комплексів. (б) – схематичне зображення орієнтацій векторів Бюргерса дислокацій та дислокаційних комплексів (червоні стрілки) відносно ліній дислокацій (зелені лінії).

кремнієвих підкладках. Із застосуванням моделювання методом молекулярної динаміки показано, як зазначена еволюція приводить до формування стабільних дислокаційних комплексів під час росту плівок, а також характерних конфігурацій перетину дефектів пакування, що має наслідком їх повну або часткову анігіляцію.

Як зазначено вище, вирощування епітаксійних плівок кубічного карбиду кремнію на кремнієвих підкладках відбувається у дві стадії. Перша стадія – карбонізація – полягає у перетворенні верхньої частини підкладки у тонку плівку 3С-SiC при реакції з вуглецевим прекурсором при температурі близько 1100°C. Одночасно у плівці відбувається релаксація напружень розтягнення, пов'язаних з меншим на 19.7 % значенням сталої ґратки карбиду кремнію порівняно з кремнієм. Як наслідок, у плівці 3С-SiC генеруються досконалі дислокації з векторами Бюргерса $\mathbf{b} = \frac{a}{2}\langle 011 \rangle$, які дисоціюють на пари часткових дислокацій Шоклі з $\mathbf{b} = \frac{a}{6}\langle 121 \rangle$, що утворюють кути у 30° та 90° з лініями дислокацій, розділених дефектами пакування. Тенденція до релаксації напружень розтягнення викликає рух дислокацій 90° до границі розділу з кремнієвою підкладкою та закріплення поблизу неї, у той час як дислокації 30° залишаються в об'ємі плівки, призводячи до появи великої кількості дефектів пакування у ній.

Збільшення температури до 1370°C на другій стадії процесу вирощування – осадження кубічного карбиду кремнію – приводить до створення невеликих напружень стиснення (~ 0.45 %) у плівці, що можна визначити з температурних залежностей сталих ґратки матеріалів плівки та підкладки. Тенденція до релаксації таких напружень приводить до зміни напрямку руху часткових дислокацій, і дислокації 30° з об'єму плівки 3С-SiC рухаються до її поверхні, розширюючи площу дефектів пакування. Окрім цього, дислокації 30°,

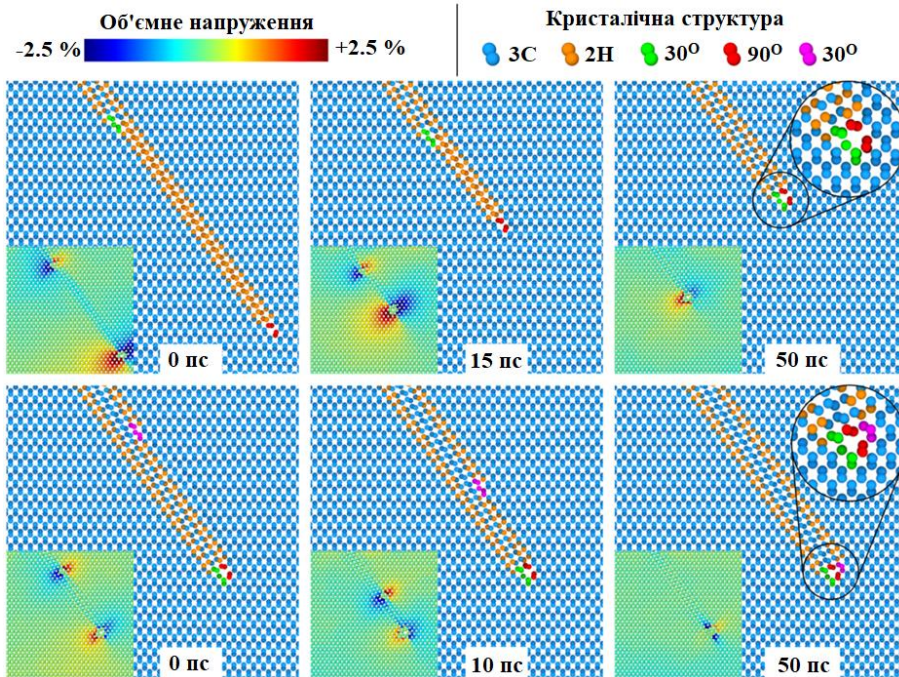


Рис. 13. Процеси формування подвійного (верхній рядок) та потрійного (нижній рядок) стабільних дислокаційних комплексів, отримані моделюванням методом молекулярної динаміки.

згенеровані на поверхні плівки, рухаються в її об'єм, також лишаючи за собою дефекти пакування.

На рис. 13 зображено змодельований з використанням методу молекулярної динаміки процес утворення стабільних подвійних та потрійних комплексів часткових дислокацій під час росту плівок кубічного карбїду кремнію. Як вихідну систему розглянуто часткову дислокацію 90° , розташовану в глибині шару 3C-SiC, та дефект пакування, що з'єднує її з поверхнею плівки. Як зазначено вище, таку конфігурацію отримуємо як наслідок релаксації напружень розтягнення на стадії карбонізації поверхні кремнієвої підкладки.

У верхній частині на рис. 13 показано процес формування комплексу, що складається з часткових дислокацій Шоклі з векторами Бюргерса під кутами 30° та 90° до їхніх ліній (див. рис. 12). Як можна бачити, дислокація 30° , згенерована на поверхні плівки 3C-SiC у площині, суміжній з площиною вихідного дефекту пакування, та дислокація 90° рухаються назустріч одна одній, утворюючи при зустрічі дислокацію впровадження. Цей процес приводить до зменшення напружень у плівці, як продемонстровано картами розподілу напружень, наведеними у вставках до панелей верхньої частини рисунка.

У нижній частині на рис. 13 показано промодельований процес утворення потрійного дислокаційного комплексу з нульовим вектором Бюргерса. Як можна бачити з цього рисунка, дислокація 30° , згенерована на поверхні плівки у площині, що межує з подвійним дефектом пакування, обмеженим стабільним подвійним дислокаційним комплексом, рухається углиб плівки та досягає його, утворюючи комплекс з трьох дислокацій. Як показано на вставках до панелей цієї частини рисунка, така взаємодія приводить до подальшого зниження напружень у плівці кубічного карбїду кремнію, які стають відмінними від нуля лише у локальній області поблизу ядра утвореного комплексу. Згідно з розрахунками з перших принципів, подвійні, а особливо потрійні дислокаційні комплекси у кубічному карбїді кремнію мають значну рекомбінаційну

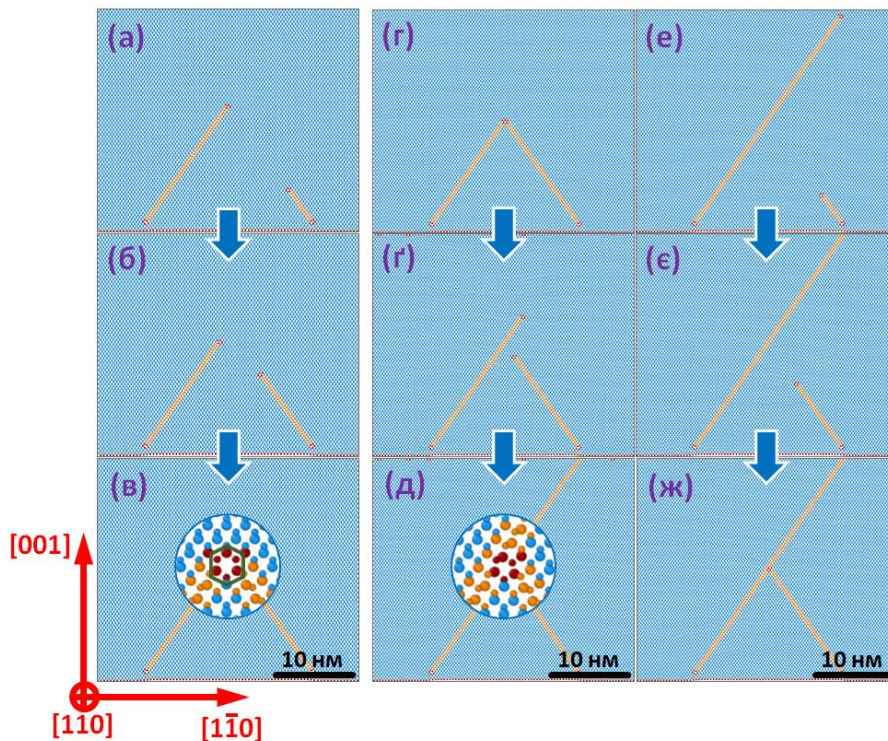


Рис. 14. (а)-(в) – процес формування перетину дефектів пакування у формі оберненої літери V в епітаксійних плівках 3C-SiC на підкладках Si(001) при взаємодії дислокацій Шоклі 30° з протилежними гвинтовими компонентами векторів Бюргерса, отриманий моделюванням методом молекулярної динаміки. Модельний час: (а) – 0, (б) – 120, (в) – 180 пс. На вставці панелі (в) показано атомну конфігурацію дислокації Ломера-Коттрелла.

(г)-(д) та (е)-(ж) – процеси формування перетину дефектів пакування у формі літери λ за великої відстані між дислокаціями 30° ((г)-(д)) та як результат відштовхуючої взаємодії близько розташованих дислокацій 30° з однаковими гвинтовими компонентами векторів Бюргерса ((е)-(ж)), отримані моделюванням методом молекулярної динаміки. Модельний час: (г) – 0, (г) – 360, (д) – 540 пс та (е) – 0, (е) – 60, (ж) – 200 пс. Вставка на панелі (д) показує атомну конфігурацію перетину дислокації 30° з дефектом пакування, що також відповідає перетину на панелі (ж).

активність і, зважаючи на легкість їх формування та стабільність, повинні розглядатися як одні з найбільш небезпечних для електронних характеристик епітаксійних плівок 3C-SiC, вирощених на підкладках кремнію.

На рис. 14 показано змодельовані методом молекулярної динаміки процеси повної та часткової анігіляції дефектів пакування під час росту плівок кубічного карбиду кремнію на кремнієвих підкладках. При цьому утворюються характерні конфігурації перетинів з формою оберненої літери V або літери λ , що спостерігають експериментально. Як приклад промодельовано еволюцію дефектів пакування, розташованих у площинах $(\bar{1}11)$ та $(1\bar{1}1)$. Встановлено, що зазначені процеси визначаються рухом та взаємодією часткових дислокацій Шоклі з кутом 30° між вектором Бюргерса та лінією дислокації, що є границями між дефектами пакування та оточуючим кристалом. Як показано вище, на стадії

вирощування плівки ці дислокації рухаються до її поверхні, що викликано тенденцією до зменшення напружень стиснення у ній. Виявлено, що взаємодія таких дислокацій і, відповідно, форма перетину дефектів пакування обумовлені взаємною орієнтацією векторів Бюргерса дислокацій та відстанню між ними.

На рис. 14(а)-(в) представлено результати моделювання процесу формування перетину дефектів пакування у формі оберненої літери V з анігіляцією обох зазначених дефектів. Такий процес відбувається завдяки притягувальній взаємодії дислокацій 30° з протилежними гвинтовими компонентами векторів Бюргерса, що домінує на відстанях, менших за радіус взаємодії. Проведена нами оцінка значення цього радіуса дає приблизно 15 нм. Стабільний нерухомий комплекс, утворений дислокаціями, має назву дислокація Ломера-Коттрелла. Її атомну конфігурацію, отриману моделюванням, наведено на вставці на рис. 14(в). Ця конфігурація повністю узгоджується з відповідним результатом просвічуючої електронної мікроскопії, який представлено в літературі. Згідно з результатами моделювання, утворення дислокації Ломера-Коттрелла є енергетично вигідним, оскільки приводить до зниження напружень у плівці та відповідної пружної енергії.

На рис. 14(г)-(д) та (е)-(ж) показано результати моделювання процесів формування перетину дефектів пакування у формі літери λ , що приводить до анігіляції лише одного з дефектів. Було встановлено, що існують два можливі шляхи утворення такої форми перетину. У першому випадку, наведеному на рис. 14(г)-(д), дислокації Шоклі з кутом у 30° між вектором Бюргерса та лінією дислокації не взаємодіють через велику відстань між ними, що перевищує радіус взаємодії. При цьому просування дислокації, що відстає, блокується дефектом пакування, залишеним дислокацією, що випереджає. Зважаючи на незалежність руху дислокацій одна від одної, взаємна орієнтація їхніх векторів Бюргерса є неважливою, і конфігурація перетину дефектів пакування залишається однаковою як для однакових, так і для протилежних гвинтових компонентів векторів Бюргерса дислокацій. Змодельовану атомну конфігурацію перетину дислокації з дефектом пакування показано на вставці на рис. 14(д); вона має повне узгодження з відповідними експериментальними даними, отриманими просвічуючою електронною мікроскопією.

Інший шлях формування перетину дефектів пакування у формі літери λ представлено на рис. 14(е)-(ж). У цьому випадку дислокації 30° мають однакові гвинтові компоненти векторів Бюргерса та відштовхують одна одну на відстанях, менших за радіус взаємодії. Для візуалізації такого відштовхування обидві дислокації у вихідній системі на рис. 14(е) було поміщено в одну точку. Як наслідок взаємодії, одна дислокація випереджає, лишаючи за собою дефект пакування, що блокує рух іншої дислокації. Утворена конфігурація перетину у такому випадку збігається з представленою на вставці на рис. 14(д). Згідно з результатами моделювання, збільшення відстані між дислокаціями з однаковими гвинтовими компонентами векторів Бюргерса приводить до зменшення напружень у системі та відповідного зменшення пружної енергії.

Також у цьому розділі нами встановлено механізм формування часткових дислокацій Шоклі з нетиповими напрямками ліній $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$ у плівках

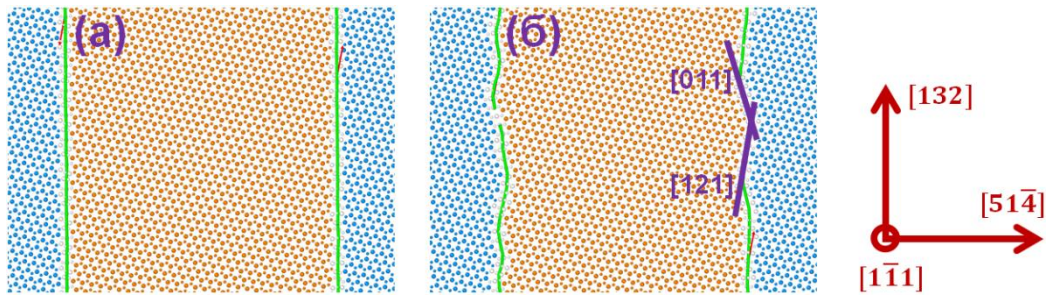


Рис. 15. Змодельована методом молекулярної динаміки еволюція часткових дислокацій Шоклі з лініями, орієнтованими вздовж напрямку $[132]$ (а), як наслідок відпалу при температурі 2000 К впродовж 15 пс (б). Синім кольором показано атоми у кубічній фазі карбіду кремнію, оранжевим – атоми, що утворюють дефект пакування. Зелені лінії відповідають лініям дислокацій. Червоні стрілки на панелях (а) та (б) позначають напрямки векторів Бюргера дислокацій.

кубічного карбіду кремнію, видимими за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії. Зокрема досліджено стабільність ліній дислокацій, орієнтованих у різних напрямках. Для цього, використовуючи метод молекулярної динаміки, промодельовано еволюцію таких дислокацій під час відпалу при температурі 2000 К. Показано, що окрім переважних з кристалографічної точки зору напрямків ліній дислокацій $\langle 011 \rangle$ стабільними є також напрямки $\langle 121 \rangle$, які не зазнають змін під час відпалів. Натомість дислокації з лініями $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$ є нестабільними та набувають зигзагоподібної форми, що складається з сегментів у напрямках $\langle 011 \rangle$ та $\langle 121 \rangle$, як проілюстровано на рис. 15. Робимо висновок, що дислокації з видимими орієнтаціями ліній $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$ слід розглядати як утворені стабільними сегментами $\langle 011 \rangle$ та $\langle 121 \rangle$. Зокрема сегмент лінії дислокації у напрямку $\langle 132 \rangle$ складається з одного сегмента у напрямку $\langle 011 \rangle$ та одного сегмента у напрямку $\langle 121 \rangle$. У свою чергу сегмент з орієнтацією $\langle 143 \rangle$ містить один сегмент у напрямку $\langle 121 \rangle$ та два сегменти у напрямку $\langle 011 \rangle$.

Нами запропоновано механізм появи видимих напрямків ліній дислокацій $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$ (які насправді складаються з сегментів у напрямках $\langle 011 \rangle$ та $\langle 121 \rangle$, як показано вище), що обумовлено тенденцією до зменшення енергії дислокації шляхом встановлення балансу між довжиною її лінії та утворенням переважно орієнтованих сегментів з найнижчими значеннями енергії. На рис. 16(a) наведено схему, яка дозволяє зрозуміти цей механізм. Як приклад показано еволюцію дислокаційної петлі під дією пружних сил, що сприяють збільшенню її радіуса, та, можливо, сил зображення з боку вільної поверхні кубічного карбіду кремнію. Як видно з цього рисунка, на початку еволюції петля має малий радіус та утворена сегментами ліній дислокацій у переважних напрямках $\langle 011 \rangle$. Збільшення радіуса петлі приводить до збільшення довжини лінії дислокації та відповідного збільшення енергії. За певного розміру петлі енергетично вигідним стає утворення сегментів з орієнтаціями $\langle 121 \rangle$, що мають більшу енергію порівняно з сегментами $\langle 011 \rangle$, але приводять до зменшення довжини лінії дислокації, як показано у середній частині на рис. 16(a). Подальше скорочення довжини лінії дислокації при збільшенні радіуса дислокаційної петлі досягається

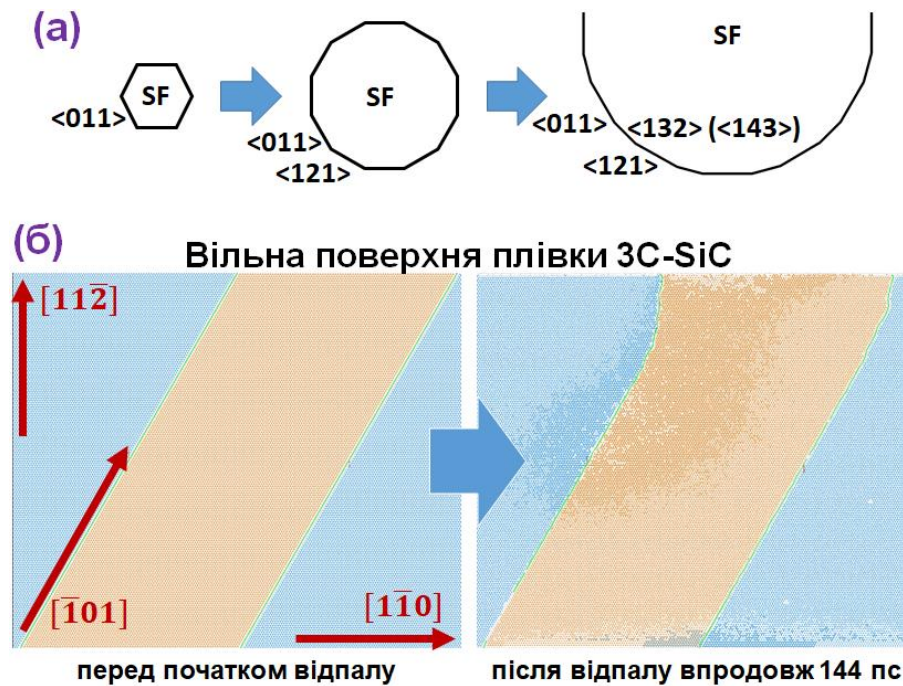


Рис. 16. (а) – схема еволюції дислокаційної петлі, яка веде до появи видимих ліній дислокацій з орієнтаціями $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$. Літерами SF позначено дефект пакування (stacking fault). (б) – змодельована методом молекулярної динаміки еволюція ліній дислокацій, орієнтованих у переважному напрямку $\langle 011 \rangle$, поблизу вільної поверхні плівки кубічного карбїду кремнію.

утворенням зигзагоподібних сегментів з видимими напрямками $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$, що складаються з відрізків ліній дислокацій у напрямках $\langle 011 \rangle$ та $\langle 121 \rangle$, які спостерігають експериментально.

Для підтвердження запропонованого механізму утворення ліній дислокацій у напрямках $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$ у кубічному карбїді кремнію нами було перевірено можливість зміни напрямку лінії дислокації від переважного $\langle 011 \rangle$ у процесі еволюції. Для цього було проведено моделювання методом молекулярної динаміки еволюції дислокацій Шоклі з орієнтацією $[\bar{1}01]$, як показано у лівій частині на рис. 16(б), під впливом сил зображення з боку вільної поверхні матеріалу. Як можна бачити у правій частині цього рисунка, змодельований відпал при температурі 2000 К впродовж 144 пс привів до суттєвого відхилення лінії дислокації від початкового переважного напрямку $[\bar{1}01]$ та утворення зигзагоподібної частини, що складається з вертикально орієнтованих сегментів у напрямку $[11\bar{2}]$ та сегментів, що мають початкову орієнтацію $[\bar{1}01]$. Така еволюція вказує на те, що зменшення енергії дислокації завдяки зменшенню її довжини є більшим за збільшення енергії при формуванні сегментів лінії дислокації, що мають більшу енергію.

П'ятий розділ дисертації присвячено виявленню особливостей формування конфігурацій протяжних дефектів та кристалічної структури у нитковидних кристалах кремнію за допомогою моделювання методом молекулярної динаміки. Зокрема було визначено структуру домінуючих протяжних дефектів, що спостерігають у кремнієвій оболонці, вирощуваних на

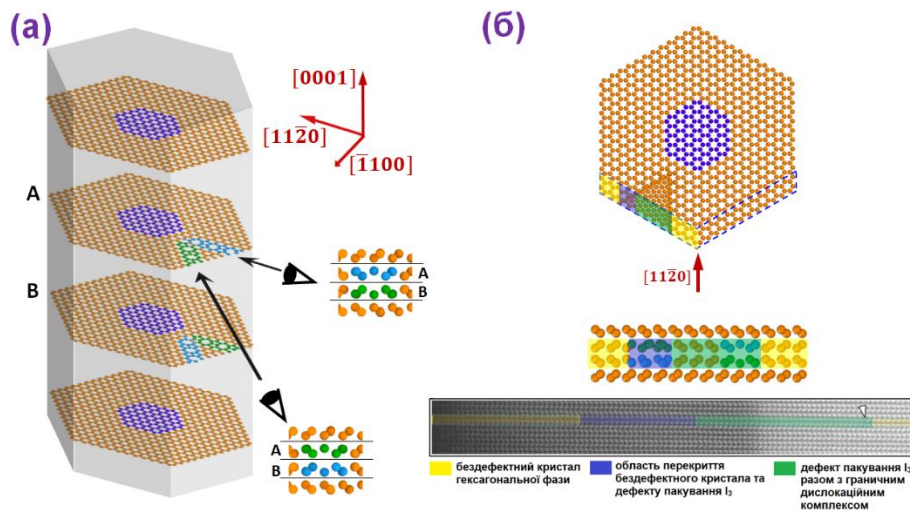


Рис. 17. (а) – тривимірна модель для візуалізації структури дефекту пакування I_3 . Структури дислокаційних комплексів границі дефекту, видимі вздовж напрямків $[1\bar{2}10]$ та $[11\bar{2}0]$, показано на бічних панелях. Синім та зеленим кольорами позначено дислокації з однаковими векторами Бюргерса. (б) – порівняння між змодельованими та експериментальними, отриманими просвічуючою електронною мікроскопією, конфігураціями атомних шарів, що містять дефект пакування I_3 , в кремнієвій оболонці гексагональної фази. Синім пунктиром схематично показано поле зору. Біла стрілка на експериментальному зображенні вказує на дислокаційний комплекс границі дефекту I_3 .

серцевині з GaP нитковидних кристалів GaP/Si гексагональної фази, які у ранніх роботах було помилково інтерпретовано як нанотріщини. Аналогічні дефекти спостерігають також у германієвих оболонках гексагональних нитковидних кристалів GaAs/Ge з серцевиною з GaAs. У таких кристалах відсутні напруження завдяки мінімальним відмінностям між сталими ґратки матеріалів серцевини та оболонки. Було показано, що зазначені дефекти відповідають базальному дефекту пакування I_3 , що складається з дефектів пакування, розташованих у двох послідовних кристалографічних площинах у напрямку $\langle 0001 \rangle$.

На рис. 17(а) представлено тривимірну модель, яка дозволяє візуалізувати виявлену структуру досліджуваних дефектів. Нами побудовано нитковидний кристал, що складається з серцевини GaP (синій колір на рисунку) з бічними гранями $\{1100\}$ та оболонки з кремнію у гексагональній фазі (оранжевий колір на рисунку). У кожному з площин, позначених літерами А та В, вставлено пару часткових дислокацій Шоклі з кутом 30° між лінією дислокації та її вектором Бюргерса. Напрямки ліній дислокацій співпадають з напрямками $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, кут між ними становить 60° . У кожній парі дислокації мають протилежні напрямки векторів Бюргерса. Також протилежними є напрямки векторів Бюргерса дислокацій, які розташовані одна над одною у площинах А і В та формують дислокаційні комплекси границі базального дефекту пакування I_3 , що утворюється у природний спосіб як результат вставлення дислокацій. Для наглядності на рис. 17(а) однаковими кольорами позначено атоми, що формують ядра дислокацій з однаковими векторами Бюргерса. Мінімізація енергії

впровадженого дефекту, а також моделювання методом молекулярної динаміки з використанням потенціалу Терсоффа відпалу при температурі 1200 К відповідно дали змогу отримати конфігурації границь дефекту пакування I_3 , як показано на рис. 17(а), а також переконатися у їх стабільності.

На рис. 17(б) наведено порівняння видимих атомних конфігурацій у напрямку $[11\bar{2}0]$, отриманих моделюванням методом молекулярної динаміки та просвічуючою електронною мікроскопією. З цього рисунка видно повне узгодження експериментальних та теоретичних результатів, що свідчить про правильність визначення нами структури протяжних дефектів, які переважають у нитковидних кристалах GaP/Si та GaAs/Ge гексагональної фази. Отримані структури дефектів було використано для розрахунку їхніх електронних властивостей. Було показано, що такі дефекти не створюють енергетичних рівнів у забороненій зоні гексагонального кремнію та германію і, отже, не впливають на електронні характеристики цих матеріалів.

Також у цьому розділі із застосуванням методу молекулярної динаміки було досліджено відносну стабільність кристалічної структури нанорозмірних нитковидних кристалів кремнію у гексагональній та кубічній фазах. Моделювання проводили з використанням гаусового адаптивного потенціалу, в основі якого лежить технологія машинного навчання. Цей потенціал забезпечує точність, порівняну з точністю розрахунків з перших принципів, дозволяючи при цьому суттєво економити час розрахунків.

Таблиця 1. Питома енергія ($\text{meV}/\text{\AA}^2$) поверхонь кремнію у кубічній (3C-Si) та гексагональній (2H-Si) фазах. Значення із зірочкою отримано із застосуванням гаусового адаптивного потенціалу, без зірочки – із застосуванням теорії густини функціоналу

	{111}	{110}	{112}
3C-Si	81.67*	94.71*	91.53*
	80.89	94.19	87.37
	{0001}	{11 $\bar{2}$ 0}	{10 $\bar{1}$ 0}
2H-Si	79.34*	81.79*	76.38*
	78.56	79.09	72.55

У таблиці 1 наведено значення питомої енергії основних поверхонь кубічної та аналогічних їм поверхонь гексагональної фази кремнію, розраховані з використанням теорії густини функціоналу, а також гаусового адаптивного потенціалу. Отримані результати є близькими, що свідчить про високу точність вказаного потенціалу. Також з результатів видно, що поверхні {112} кубічного кремнію мають меншу енергію, ніж поверхні {110}. Аналогічна ситуація має місце і для поверхонь {10 $\bar{1}$ 0} та {11 $\bar{2}$ 0} гексагонального кремнію. Тому як найбільш ймовірні структури нами було розглянуто нанорозмірні нитковидні кристали кремнію, видовжені у напрямку [111] ([0001] для гексагональної фази) та огранені бічними поверхнями {112} ({10 $\bar{1}$ 0} для гексагональної фази).

На рис. 18 показано значення енергії, що припадає на один атом кремнію

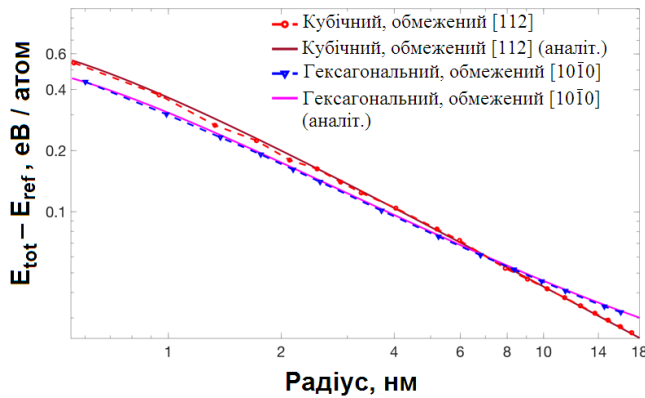


Рис. 18. Залежності повної енергії нитковидних кристалів кремнію у гексагональній та кубічній фазах відносно об'ємного кристала кубічної фази. Результати моделювання з використанням гаусового адаптивного потенціалу показано символами, лінії отримані в рамках аналітичної моделі.

(відносно енергії на один атом об'ємного кубічного кремнію) у нанорозмірних нитковидних кристалах кубічної та гексагональної фази, розрахованих з використанням гаусового адаптивного потенціалу, а також у рамках аналітичної моделі із використанням значень енергії поверхонь, наведених у таблиці 1, при різних значеннях радіуса кристала. Представлені результати показують, що формування нитковидних кристалів кремнію у гексагональній фазі є енергетично вигідним при радіусах, що не перевищують приблизно 7 нм, у той час як для більших за розміром кристалів переважною є кубічна фаза. Така залежність визначається конкуренцією між значно меншою енергією поверхонь та приблизно на 10 меВ/атом більшою енергією утворення гексагонального кремнію порівняно з кубічним.

Отримані нами результати добре узгоджуються з результатами, розрахованими із застосуванням теорії густини функціоналу для малих значень радіусів нитковидних кристалів кремнію. У той же час цей метод має обмеження по радіусу кристалів приблизно до 5 нм, що виправдовує застосування методу молекулярної динаміки із використанням гаусового адаптивного потенціалу для визначення критичного радіуса переходу між гексагональною та кристалічною фазами кремнію при формуванні нитковидних кристалів.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота містить розв'язання наукової проблеми, яка стосується розробки фізичних принципів отримання пліткових та нанокompозитних матеріалів з поліпшеними характеристиками, зокрема встановлення механізмів дії зовнішніх чинників на формування структури та фазового складу при вирощуванні плівок і нанокompозитів на основі кремнію та кубічного карбиду кремнію, що мають істотний вплив на їхні властивості. За результатами роботи можна зробити такі висновки:

1. Розроблено кінетичну модель процесу обміну шарами, індукованого алюмінієм, для створення тонких плівок полікристалічного кремнію на сторонніх неорієнтованих підкладках (склі) як основи для виготовлення тонкопліткових сонячних елементів. З'ясовано фізичні механізми окремих стадій цього процесу, що обумовлюють кінетику його протікання, зокрема:

- показано, що кінетику постачання кремнію з аморфного шару в плівку

алюмінію можна описати моделлю дифузії атомів кремнію через бар'єрний шар з оксиду алюмінію, що створюється між алюмінієм та аморфним кремнієм. Визначено характеристики ефективних коефіцієнтів дифузії кремнію залежно від технології отримання алюміній-оксидного бар'єра;

- запропоновано термодинамічну модель формування переважної орієнтації кремнієвих зерен полікристалічних плівок кремнію у процесі обміну шарами, індукованого алюмінієм, у якій ймовірність зародкоутворення зерен з певною орієнтацією асоційовано з енергетичними бар'єром для зародкоутворення. Формування переважної орієнтації плівок полікристалічного кремнію визначається переважним зародкоутворенням кремнієвих зерен з найнижчими значеннями бар'єра для зародкоутворення. Виявлено залежність переважної орієнтації кремнієвих зерен від температури відпалу, відносної концентрації кремнію у плівці алюмінію, а також від значень енергії границь розділу між алюмінієм й алюміній-оксидним бар'єром та кремнієм й алюміній-оксидним бар'єром. Показано можливість утворення полікристалічних плівок кремнію з переважною орієнтацією (100) або (111), варіюючи енергію границі розділу на межі з бар'єрним шаром;
- розроблено кінетичну модель зародкоутворення та росту кремнієвих зерен у плівці алюмінію у процесі обміну шарами, індукованого алюмінієм. Промодельовано кінетику цього процесу. Різні стадії процесу описано в термінах еволюції концентрації кремнію в плівці алюмінію. Показано, що у розглядуваному процесі відбувається швидке пригнічення зародкоутворення нових кремнієвих зерен через зменшення концентрації кремнію в плівці алюмінію нижче за ефективне порогове значення завдяки використанню кремнію на ріст існуючих зерен.

2. Розроблено узагальнений термодинамічний механізм каталітичної дії металу на ріст нитковидних кристалів кремнію у процесі пара-рідина-тверде тіло та споріднених процесах. Цей механізм полягає в стимульованій металом кристалізації розупорядкованого кремнію, рушійною силою якої є різниця між хімічними потенціалами кремнію в розупорядкованій та кристалічній фазах.

3. Встановлено, що кінетика фазового розділення у нестехіометричному оксиді кремнію (SiO_x , $x < 2$) при високотемпературних відпалах визначається міграцією атомів кисню між структурними одиницями $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ з різними степенями окиснення ($0 \leq y \leq 4$).

4. Розроблено термодинамічну теорію фазового розділення нестехіометричного оксиду кремнію при високотемпературних відпалах, зокрема:

- отримано вираз для вільної енергії нестехіометричного оксиду кремнію як функцію його складу та температури, а також систем аморфний (кристалічний) кремній / оксид кремнію. Визначено фізичні механізми, що сприяють та протидіють фазовому розділенню нестехіометричного оксиду кремнію. Визначено, що головною рушійною силою цього процесу є зменшення надлишкової енергії структурних одиниць $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ з різними степенями окиснення ($0 \leq y \leq 4$);
- показано, що неповне фазове розділення нестехіометричного оксиду кремнію

при високотемпературних відпалах узгоджується з виникненням внутрішніх напружень, величина яких збільшується зі збільшенням кількості виділеного кремнію. Встановлено, що величина внутрішніх напружень зменшується зі збільшенням температури відпалу, що визначає зростаючу температурну залежність рівноважного індексу стехіометрії. Визначено параметри, що характеризують залежність енергії внутрішніх напружень від температури;

- визначено граничні значення індексу стехіометрії оксиду кремнію, що відповідають діапазонам стабільності, метастабільності та нестабільності відносно фазового розділення з виділенням кремнієвої фази та збільшенням індексу стехіометрії оксидної фази, залежно від температури відпалу;
- розроблено термодинамічну модель кристалізації аморфних нановключень кремнію у матриці оксиду кремнію. Показано, що стан рівноваги відповідає неповній кристалізації нановключень, за якої кристалічна внутрішня частина нановключення відокремлена від матриці оксиду кремнію шаром аморфного кремнію. Продемонстровано існування мінімального радіуса нановключення, менше за який кристалізація не відбувається через збільшення вільної енергії у такому процесі. Показано, що частка кристалічного кремнію у нановключенні збільшується зі збільшенням його розміру та/або зменшенням температури відпалу;

5. Розроблено термодинамічну модель перемішування шарів у надґратках, що складаються з SiO_x та SiO_2 нанометрових товщин, яке призводить до руйнування зазначених надґраток та втратою контролю за розмірами наночастинок кремнію у матриці оксиду кремнію, отримуваних при високотемпературних відпалах. Встановлено, що перемішування шарів у надґратках $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ супроводжується зменшенням вільної енергії перемішаної системи порівняно з вихідною. Показано, що повне чи часткове перемішування шарів або відсутність такого визначається значенням індексу стехіометрії фази SiO_x , співвідношенням товщин шарів SiO_x та SiO_2 , а також температурою відпалу.

6. Встановлено, що використання аналітичного потенціалу з упорядкуванням зв'язків (потенціал Ерхарта-Альбе) та потенціалу Вашішти дозволяє отримати найбільш точні результати моделювання динаміки протяжних дефектів (зокрема досконалих дислокацій, часткових дислокацій Шоклі та дефектів пакування) у кубічному карбіді кремнію методом молекулярної динаміки. З'ясовано, що істотними перевагами використання потенціалу Вашішти є велика (порівняно з потенціалом Ерхарта-Альбе) швидкість еволюції протяжних дефектів, що дозволяє отримувати результати впродовж меншого часу моделювання, а також врахування позитивної енергії дефектів пакування та її впливу на еволюцію протяжних дефектів. Натомість використання аналітичного потенціалу з упорядкуванням зв'язків дозволяє більш точно відтворювати атомні конфігурації ядер дислокацій. Запропоновано підхід до моделювання поведінки протяжних дефектів у кубічному карбіді кремнію методом молекулярної динаміки, що полягає у використанні потенціалу Вашішти для моделювання довготривалої еволюції дефектів, із наступним уточненням конфігурацій ядер дислокацій, використовуючи аналітичний потенціал з упорядкуванням зв'язків.

7. З використанням моделювання методом молекулярної динаміки визначено відносну стабільність подвійних та потрійних комплексів, що складаються з часткових дислокацій Шоклі, у кубічному карбіді кремнію. Показано, що найбільшу стабільність мають комплекси, утворені частковими дислокаціями Шоклі, розташованими у послідовних площинах $\{111\}$, що складаються

- з двох дислокацій Шоклі з векторами Бюргеса, що утворюють кути у 30° та 90° з лініями дислокацій;
- з двох дислокацій Шоклі з векторами Бюргеса під кутами 30° до напрямку ліній дислокацій, при цьому гвинтові компоненти векторів Бюргерса цих дислокацій є протилежними;
- з трьох дислокацій Шоклі із нульовим сумарним вектором Бюргерса.

Встановлено механізм утворення комплексів першого та третього типів, що експериментально спостерігають у плівках кубічного карбиду кремнію, вирощених на кремнієвих підкладках. Цей механізм обумовлено зменшенням напружень, що виникають на різних стадіях процесу вирощування плівок, при генерації дислокацій та утворенні стабільних дислокаційних комплексів.

8. Встановлено механізм анігіляції дефектів пакування, розташованих у площинах $\{111\}$, що перетинаються, при вирощуванні плівок кубічного карбиду кремнію на кремнієвих підкладках. З'ясовано, що процес анігіляції невід'ємно пов'язаний з двостадійною технологією вирощування таких плівок. Цей процес обумовлено взаємодією дислокацій Шоклі з вектором Бюргерса під кутом 30° до ліній дислокацій, які формують границю розділу між дефектом пакування та кристалом. Показано, що така взаємодія може відбуватися двома можливими шляхами і приводити відповідно до повної або часткової анігіляції дефектів пакування.

9. З використанням моделювання методом молекулярної динаміки продемонстровано стабільність напрямків $\langle 011 \rangle$ та $\langle 121 \rangle$ ліній часткових дислокацій Шоклі у кубічному карбіді кремнію. Показано, що експериментально спостережені часткові дислокації з нетиповими видимими напрямками ліній $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$ слід розглядати як зигзагоподібні, складені з сегментів ліній дислокацій у напрямках $\langle 011 \rangle$ та $\langle 121 \rangle$. Запропоновано механізм, згідно з яким формування часткових дислокацій з нетиповими видимими напрямками ліній під час еволюції при вирощуванні кубічного карбиду кремнію обумовлено тенденцією до мінімізації їх енергії шляхом зменшення довжини лінії дислокації з одного боку та формуванням сегментів, що мають найменші значення енергії з іншого боку.

10. З використанням моделювання методом молекулярної динаміки виявлено структуру найбільш розповсюджених експериментально спостережених протяжних дефектів у кремнієвих нитковидних кристалах гексагональної фази. Показано, що такий дефект складається з подвійного дефекту пакування (базальний дефект пакування I_3), обмеженого дислокаційними комплексами, розташованими під кутом 60° один відносно іншого. Кожен із зазначених комплексів характеризується нульовим значенням вектора Бюргерса та є утвореним двома частковими дислокаціями Шоклі з протилежними напрямками векторів Бюргерса, що мають кути у 30° з напрямками ліній дислокацій.

11. З використанням моделювання методом молекулярної динаміки досліджено відносну стабільність кристалічної структури нитковидних кристалів кремнію залежно від їх радіуса. Зокрема показано існування критичного радіуса (порядку 7 нм), нижче за який більш стабільними є кристали з гексагональною структурою, а вище – з кубічною. Існування критичного радіуса обумовлено більшою поверхневою та меншою об'ємною енергією кубічної фази кремнію порівняно з гексагональною.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ АВТОРА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні наукові результати дисертації, опубліковані у фахових виданнях, віднесених до першого і другого кварталів (Q1 і Q2) відповідно до класифікації SCImago Country & Journal Rank:

1. Schneider J., **Sarikov A.**, Klein J., Muske M., Sieber I., Quinn T., Reehal H. S., Gall S., Fuhs W. A simple model explaining the preferential (100) orientation of silicon thin films made by aluminum-induced layer exchange. *J. Cryst. Growth*. 2006. Vol. 287. P. 423-427.
2. **Sarikov A.**, Schneider J., Klein J., Muske M., Gall S. Theoretical study of the initial stage of the aluminium-induced layer-exchange process. *J. Cryst. Growth*. 2006. Vol. 287. P. 442-445.
3. Schneider J., Schneider A., **Sarikov A.**, Klein J., Muske M., Gall S., Fuhs W. Aluminum-induced crystallization: nucleation and growth process. *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. Vol. 352. P. 972-975.
4. **Sarikov A.**, Schneider J., Muske M., Gall S., Fuhs W. Theoretical study of the kinetics of grain nucleation in the aluminium-induced layer-exchange process. *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. Vol. 352. P. 980-983.
5. **Sarikov A.**, Schneider J., Muske M., Sieber I., Gall S. A model of preferential (100) crystal orientation of Si grains grown by aluminium-induced layer-exchange process. *Thin Solid Films*. 2007. Vol. 515. P. 7465-7468.
6. **Sarikov A.**, Litovchenko V., Lisovsky I., Maidanchuk I., Zlobin S. Role of oxygen migration in the kinetics of the phase separation of nonstoichiometric silicon oxide films during high-temperature annealing. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91. P. 133109 (3 pages).
7. **Sarikov A.**, Schneider J., Berghold J., Muske M., Sieber I., Gall S., Fuhs W. A kinetic simulation study of the mechanisms of aluminum induced layer exchange process. *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107. P. 114318 (11 pages).
8. **Sarikov A.** Metal induced crystallization mechanism of the metal catalyzed growth of silicon wire-like crystals. *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 99. P. 143102 (3 pages).
9. **Sarikov A.**, Zacharias M. Gibbs free energy and equilibrium states in the Si/Si oxide systems. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2012. Vol. 24. P. 385403 (7 pages).
10. **Sarikov A.** Internal strain mechanism of the incomplete phase separation of nonstoichiometric silicon oxide films. *Solid State Commun.* 2014. Vol. 179. P. 39-42.
11. Zelenina A., **Sarikov A.**, Zhigunov D. M., Weiss C., Zakharov N., Werner P.,

- López-Conesa L., Estradé S., Peiró F., Dyakov S. A., Zacharias M. Silicon nanocrystals in $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ hetero-superlattices: The loss of size control after thermal annealing. *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115. P. 244304 (8 pages).
12. Zelenina A., **Sarikov A.**, Gutsch S., Zakharov N., Werner P., Reichert A., Weiss C., Zacharias M. Formation of size-controlled and luminescent Si nanocrystals from $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{Si}_3\text{N}_4$ hetero-superlattices. *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 117. P. 175303 (8 pages).
 13. Zhigunov D. M., **Sarikov A.**, Chesnokov Yu. M., Vasiliev A. L., Zakharov N., Kashkarov P. K. Thickness and temperature depending intermixing of $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ and $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ superlattices: Experimental observation and thermodynamic modeling. *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 108. P. 223102 (4 pages).
 14. Zhigunov D. M., **Sarikov A.**, Chesnokov Yu. M., Vasiliev A. L., Zakharov N., Kashkarov P. K. Response to “Comment on ‘Thickness and temperature depending intermixing of $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ and $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiO}_2$ superlattices: Experimental observation and thermodynamic modeling’” [Appl. Phys. Lett. 109, 166101 (2016)]. *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109. P. 166102 (3 pages).
 15. **Sarikov A.**, Zhigunov D. Thermodynamic mechanism of the intermixing of multilayered structures in the $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ superlattices with nanometer thick layers. *Mater. Today Commun.* 2017. Vol. 13. P. 163-169.
 16. **Sarikov A.**, Lisovskyy I. Spinodal decomposition versus nucleation and growth mechanism of phase separation in nonstoichiometric silicon oxide films during high temperature annealing. *Solid State Commun.* 2019. Vol. 287. P. 19-22.
 17. **Sarikov A.**, Marzegalli A., Barbisan L., Montalenti F., Miglio L. Structure and stability of partial dislocation complexes in 3C-SiC by molecular dynamics simulations. *Materials.* 2019. Vol. 12. P. 3027 (11 pages).
 18. **Sarikov A.**, Marzegalli A., Barbisan L., Scalise E., Montalenti F., Miglio L. Molecular dynamics simulations of extended defects and their evolution in 3C-SiC by different potentials. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 28. P. 015002 (20 pages).
 19. **Sarikov A.** Crystallization behavior of amorphous Si nanoinclusions embedded in silicon oxide matrix. *Phys. Stat. Sol. A.* 2020. Vol. 217. P. 1900513 (5 pages).
 20. Scalise E., Barbisan L., **Sarikov A.**, Montalenti F., Miglio L., Marzegalli A. The origin and nature of killer defects in 3C-SiC for power electronic applications by a multiscale atomistic approach. *J. Mater. Chem. C.* 2020. Vol. 8. P. 8380-8392.
 21. Scalise E., **Sarikov A.**, Barbisan L., Marzegalli A., Migas D. B., Montalenti F., Miglio L. Thermodynamic driving force in the formation of hexagonal-diamond Si and Ge nanowires. *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 545. P. 148948 (9 pages).
 22. **Sarikov A.**, Marzegalli A., Barbisan L., Zimbone M., Bongiorno C., Mauceri M., Crippa D., La Via F., Miglio L. Mechanism of stacking fault annihilation in 3C-SiC epitaxially grown on Si(001) by molecular dynamics simulations. *CrystEngComm.* 2021. Vol. 23. P. 1566–1571.
 23. Fadaly E. M. T., Marzegalli A., Ren Y., Sun L., Dijkstra A., de Matteis D., Scalise E., **Sarikov A.**, De Luca M., Rurali R., Zardo I., Haverkort J. E. M., Botti S., Miglio L., Bakkers E. P. A. M., Verheijen M. A. Unveiling planar defects in hexagonal group IV materials. *Nano Lett.* 2021. Vol. 21. P. 3619-3625.
 24. Zimbone M., **Sarikov A.**, Bongiorno C., Marzegalli A., Scuderi V., Calabretta

C., Miglio L., La Via F. Extended defects in 3C-SiC: Stacking faults, threading partial dislocations, and inverted domain boundaries. *Acta Mater.* 2021. Vol. 213. P. 116915 (10 pages).

25. Barbisan L., **Sarikov A.**, Marzegalli A., Montalenti F., Miglio L. Nature and shape of stacking faults in 3C-SiC by molecular dynamics simulations. *Phys. Stat. Sol. B.* 2021. Vol. 258. P. 2000598 (8 pages).

Інші публікації в міжнародних та українських наукових виданнях:

26. Лісовський І. П., **Саріков А. В.**, Сипко М. І. Тонкоплівкові структури з нановключеннями кремнію. Фізика, технологія, перспективи застосування: монографія. Київ-Чернівці: Книги – XXI, 2014. 384 с.

27. **Sarikov A.** Thermodynamic study of the phase separation mechanisms in nonstoichiometric Si oxide films during high temperature annealing. *Nanomaterials and Nanotechnology* / Ed. by Waqar Ahmed. Manchester, One Central Press (OCP), 2016. P. 36-57.

28. Lisovsky I. P., Voitovich M. V., **Sarikov A. V.**, Litovchenko V. G., Romanyuk A. B., Melnik V. P., Khatsevich I. M., Shepelyavyi P. E. Transformation of the structure of silicon oxide during the formation of Si nano-inclusions under thermal annealing. *Ukr. J. Phys.* 2009. Vol. 54. P. 383-390.

29. **Sarikov A.** Kinetic model of precipitate growth during phase separation in metastable binary solid solutions. *Solid State Phenomena.* 2016. Vol. 242. P. 196-202.

30. Schneider J., Klein J., **Sarikov A.**, Muske M., Gall S., Fuhs W. Suppression of nucleation during the aluminum-induced layer exchange process. *Mat. Res. Soc. Proc.* 2005. Vol. 862. P. A2.2.1–A2.2.6.

31. Войтович М. В., Лісовський І. П., **Саріков А. В.**, Литовченко В. Г., Хацевич І. М. Зв'язок між структурою кремнієвих нановключень та складом оксидної матриці. Міжнародна наукова конференція „Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур” FMMN'2008: збірник наукових праць, Харків, Україна, 8–10 жовтня 2008, т. 2. С. 311-314.

32. **Sarikov A.** Mechanisms of the phase separation of nonstoichiometric Si oxide films: What can one learn from thermodynamics? *4-th Int. Conf. Nanomaterials: Applications and Properties NAP-2014: Proceedings*, Lviv, Ukraine, 21-26 September 2014, Vol. 3. P. 01NTF16-1 – 01NTF16-3.

33. Schneider J., Sieber I., **Sarikov A.**, Klein J., Muske M., Gall S., Fuhs W. Crystal orientation of silicon thin films made by aluminum-induced layer exchange. *16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy and 12th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Abstract Book*, Big Sky Resort, Big Sky, Montana, USA, 10-15 July 2005. P. 59.

34. **Sarikov A.**, Schneider J., Klein J., Muske M., Gall S. Theoretical study of initial stages of the aluminium-induced layer-exchange process. *16th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy and 12th US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy: Abstract Book*, Big Sky Resort, Big Sky, Montana, USA, 10-15 July 2005. P. 60.

35. **Sarikov A.**, Schneider J., Muske M., Gall S. Theoretical study of the kinetics of grain nucleation in the aluminium-induced layer-exchange process. *21st International*

Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors: Book of Abstracts, Lisbon, Portugal, 4-9 September 2005. P. 84.

36. Schneider J., Schneider A., **Sarikov A.**, Klein J., Muske M., Gall S., Fuhs W. Aluminium-induced crystallisation: nucleation and growth process. *21st International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors: Book of Abstracts*, Lisbon, Portugal, 4-9 September 2005. P. 267.

37. **Sarikov A.** Kinetic simulations of the aluminium-induced layer-exchange process. *Humboldt-Kolleg "Actual Science in Ukraine: Humboldt-Club Ukraine General Assembly"*: Book of Abstracts, Kiev, Ukraine, 11-12 January 2008. P. 51.

38. **Sarikov A. V.**, Litovchenko V. G., Lisovsky I. P., Maidanchuk I. Yu., Zlobin S. A. Role of oxygen in the kinetics of the growth of Si nanoparticles in silicon oxide during high-temperature annealing. *Первая международная научная конференция "НАНО – 2008 Наноструктурные материалы 2008: Беларусь – Россия – Украина"*: материалы, Минск, Беларусь, 22–25 апреля 2008. С. 171.

39. **Sarikov A.** Thermodynamic theory of the phase separation in the non stoichiometric silicon oxide films. *XIII International Conference on the Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems ICPTTFN-XIII: Materials*, Vol. 2, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 16-21 May 2011. P. 53.

40. **Sarikov A.** Strain effect on the phase separation in non stoichiometric silicon oxide films. *V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-5: збірник тез*, Ужгород, Україна, 9-15 жовтня 2011 р. С 432-433.

41. **Sarikov A.**, Zacharias M. Thermodynamic theory of the phase separation in nonstoichiometric silicon oxide films. *DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM), 2012, 76th Jahrestagung der DPG: Verhandlungen*, Berlin, Germany, 25-30 March 2012.

42. **Sarikov A.** Spinodal decomposition versus nucleation and growth mechanism of phase separation in nonstoichiometric silicon oxide films during high temperature annealing. *DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM), 2013: Verhandlungen*, Regensburg, Germany, 10-15 March 2013.

43. **Sarikov A.** Metal induced crystallization mechanism of the metal catalyzed growth of silicon wire-like crystals. *XIV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем МКФТТПН-XIV: матеріали*, Івано-Франківськ, Україна, 20-25 травня 2013 р. С. 512.

44. Zelenina A., **Sarikov A.**, Zhigunov D., Zacharias M. Silicon nanocrystals of uncontrollable sizes formed in $\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ hetero-superlattices. *DPG-Jahrestagung und DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie (SKM) der 2015: Verhandlungen*, Berlin, Germany, 15–20 March 2015.

45. **Sarikov A.**, Marzegalli A., Barbisan L., Miglio L. Stability and evolution of extended defects in 3C-SiC phase by molecular dynamics simulations. *XVIII conference on Gettering and Defect Engineering in Semiconductor technology GADEST 2019: Program*, Zeuthen, Germany, 22–27 September 2019. P. 32-33.

46. Scalise E., Migas D., **Sarikov A.**, Montalenti F., Miglio L. Why Si/Ge nanowires can have the hexagonal diamond crystal structure? *3rd Nanowire Week 2019: Book of Abstracts*, Pisa, Italy, 23-27 September 2019. P. 139.

АНОТАЦІЯ

Саріков А. В. Структурно-фазові перетворення при формуванні плівок і наноккомпозитів на основі Si та 3C-SiC. – Наукова доповідь.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено з'ясуванню механізмів дії зовнішніх чинників на формування структури та фазового складу при отриманні плівок і наноккомпозитів на основі кремнію та кубічного карбїду кремнію.

Зокрема у роботі розроблено кінетичну модель процесу обміну шарами, індукованого алюмінієм, та з'ясовно фізичні механізми, що визначають його перебіг. Показано, що кінетика постачання кремнію в шар Al може бути описана дифузєю атомів кремнію через мембрану з AlO_x між вихідними шарами аморфного кремнію та алюмінію. Встановлено, що переважна орієнтація (100) отримуваних полікристалічних плівок зумовлена найменшими значеннями бар'єра для зародкоутворення переважно орієнтованих кремнієвих зерен. Продемонстровано, що пригнічення зародкоутворення у досліджуваному процесі відбувається при зменшенні концентрації кремнію в алюмінії нижче за ефективне порогове значення завдяки його використанню на ріст існуючих зерен. Окрім цього показано, що механізм метал-індукованої кристалізації, який лежить в основі процесу обміну шарами, має істотне значення для пояснення особливостей каталізованого металами росту нитковидних кристалів кремнію у процесі пара-рідина-тверде тіло та споріднених йому.

У роботі також розроблено термодинамічну теорію фазового розділення нестехіометричного оксиду кремнію (SiO_x , $x < 2$) при високотемпературних відпалах. Показано, що кінетика цього процесу визначається міграцією атомів кисню між структурними одиницями $Si-Si_yO_{4-y}$ з різними степенями окиснення ($0 \leq y \leq 4$). Отримано вираз для вільної енергії оксиду кремнію як функцію його складу та температури. Показано, що рушійною силою розділення фаз у плівках SiO_x є зменшення надлишкової енергії структурних одиниць $Si-Si_yO_{4-y}$. Встановлено, що неповне фазове розділення передусім обумовлено виникненням внутрішніх напружень, величина яких зменшується зі збільшенням температури відпалу. Розраховано функції бінодалі, хімічної та когерентної спінодалі фази SiO_x , що дозволило визначити діапазони значень індексу стехіометрії цього матеріалу, які відповідають його стабільності, а також протіканню процесу фазового розділення за механізмами спінодального розпаду та зародкоутворення і росту преципітатів. Виявлено особливості кристалізації аморфних включень кремнію в оксидній матриці, утворених при фазовому розділенні плівок SiO_x .

Окрім цього у роботі розроблено термодинамічну модель перемішування шарів у надгратках з нанометровими шарами SiO_x та SiO_2 . Показано, що цей процес супроводжується зменшенням вільної енергії перемішаної системи порівняно з вихідною. Виявлено його залежність від індексу стехіометрії фази SiO_x , співвідношення товщин шарів SiO_x та SiO_2 та температури відпалу.

Методом молекулярної динаміки промодельовано еволюцію протяжних

дефектів у плівках кубічного карбиду кремнію при вирощуванні на кремнієвих підкладках. Показано, що найбільшої точності результатів моделювання можна досягти при використанні аналітичного потенціалу з упорядкуванням зв'язків та потенціалу Вашішти для опису взаємодії між атомами кремнію та вуглецю. Визначено механізми утворення стабільних комплексів, що складаються з часткових дислокацій Шоклі, та анігіляції дефектів пакування у карбід-кремнієвих плівках. Показано, що ці процеси обумовлені еволюцією напружень на різних стадіях стандартної двостадійної технології вирощування плівок. Також з'ясовано, що експериментально спостережені часткові дислокації з видимими напрямками ліній $\langle 132 \rangle$ та $\langle 143 \rangle$ у кубічному карбіді кремнію є зизгагоподібними та складаються з сегментів ліній дислокацій $\langle 011 \rangle$ та $\langle 121 \rangle$. Запропоновано механізм, згідно з яким формування дислокацій із зазначеними напрямками ліній обумовлено тенденцією до мінімізації їх енергії шляхом зменшення довжини лінії дислокації з одного боку та формуванням сегментів, що мають найменші значення енергії з іншого боку.

У роботі також виявлено структуру типового протяжного дефекту у нитковидних кристалах GaP/Si гексагональної фази, використовуючи метод молекулярної динаміки. Окрім цього встановлено існування критичного радіуса нитковидних кристалів кремнію, що дорівнює приблизно 7 нм, нижче за який більш стабільними є кристали з гексагональною структурою, а вище – з кубічною. Існування критичного радіуса обумовлено більшою поверхневою та меншою об'ємною енергією кубічної фази кремнію порівняно з гексагональною.

Ключові слова: плівки полікристалічного кремнію, наноккомпозити Si/SiO_x, плівки кубічного карбиду кремнію, фазове розділення, протяжні дефекти, чисельне моделювання, метод молекулярної динаміки.

ABSTRACT

Sarikov A. V. Structural and phase transformations during formation of Si and 3C-SiC based films and nanocomposites. – Presentation.

Thesis for a scientific degree of the Doctor of Sciences in Physics and Mathematics on the speciality 01.04.07 – Solid State Physics. – V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to the elucidation of the mechanisms of external influences on the structure and phase composition of silicon and cubic silicon carbide (3C-SiC) based films and nanocomposites during their formation.

In particular, a kinetic model of the aluminum induced layer exchange process is proposed and its physical mechanisms are revealed. The kinetics of Si supply in the Al layer is shown to conform to the diffusion of Si atoms through the AlO_x membrane between the initial amorphous Si and Al layers. The preferential (100) orientation of polycrystalline Si films is found to originate from the smallest values of nucleation barrier for preferentially oriented Si grains. The suppression of grain nucleation in the considered process is demonstrated to result from a decrease of Si concentration in Al

below effective threshold value due to the growth of existing grains. Furthermore, the metal-induced crystallization mechanism, underlying the layer exchange process, is proved essential to account for the peculiarities of the metal catalyzed growth of Si wire-like crystals in the vapor-liquid-solid and related processes.

The thesis also presents a thermodynamic theory of the phase separation of nonstoichiometric silicon oxide (SiO_x , $x < 2$) during high-temperature annealing. It is shown that the kinetics of this process is determined by the migration of oxygen atoms between the $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ structural units with different oxidation states ($0 \leq y \leq 4$). An expression for the free energy of Si oxide as a function of its composition and temperature is derived. The driving force of SiO_x phase separation is revealed to be the reduction of the penalty energy of $\text{Si-Si}_y\text{O}_{4-y}$ units. The incomplete phase separation is demonstrated to primarily result from the internal stress in SiO_x films that decreases with annealing temperature. Binodal as well as chemical and coherent spinodal characteristics of Si oxide are calculated. The composition limits of its stability and phase separation by spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms are found. Furthermore, the characteristic features of the crystallization of amorphous Si inclusions in Si oxide matrix formed by phase separation of SiO_x films are disclosed.

In the thesis, a thermodynamic model of layer intermixing in superlattices with nanometer thick SiO_x and SiO_2 layers is proposed. This process is shown to lead to a reduction of the free energy of the mixed system as compared to the initial one. The dependence of layer intermixing on the SiO_x stoichiometry, the ratio of SiO_x and SiO_2 thicknesses and annealing temperature is provided.

Using molecular dynamics simulations, the evolution of extended defects in 3C-SiC films during growth on Si substrates is simulated. It is shown that the highest accuracy of simulations is achieved with the analytical bond order and Vashishta potentials to describe Si and C atom interaction. The mechanisms of the formation of stable partial Shockley dislocation complexes as well as the annihilation of stacking faults in 3C-SiC films are revealed. It is demonstrated that these processes are determined by the stress evolution in 3C-SiC at different stages of the standard two-stage growth technology. Moreover, it is found that the experimentally observed partial dislocations with visible $\langle 132 \rangle$ and $\langle 143 \rangle$ line directions have zig-zag shapes made up by the $\langle 011 \rangle$ and $\langle 121 \rangle$ line segments. A mechanism of the formation of such visible dislocation line directions is proposed based on the tendency of energy minimization by reducing dislocation length on the one hand and formation of the lowest-energy segments on the other hand.

The thesis also presents the structure of the typical extended defect in hexagonal GaP/Si wire-like crystals revealed by molecular dynamics simulations. Moreover, existence of a critical radius of about 7 nm for transition of the stability of Si wire-like crystal structure from the hexagonal to the cubic one is established. The existence of critical radius is due to the larger surface and lower bulk energy of Si in the cubic phase as compared to the hexagonal one.

Keywords: polycrystalline Si films, Si/ SiO_x nanocomposites, 3C-SiC films, phase separation, extended defects, numerical simulation, molecular dynamics simulations.