

Оптимизация металл-индуцированной лазер-стимулированной кристаллизации пленок кремния на гибкой подложке путем варьирования толщины слоя алюминия

© Л.Д. Волковойнова, А.А. Сердобинцев

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

E-mail: loris.volkoff@gmail.com

Поступила в Редакцию 16 мая 2023 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Изучается влияние толщины слоя алюминия на степень кристаллизации кремния после облучения тонкопленочной структуры Al/Si на гибкой полиимидной подложке импульсным инфракрасным лазерным излучением.

Ключевые слова: кристаллизация аморфного кремния, металл-индуцированная кристаллизация, лазер-стимулированная кристаллизация, инфракрасное лазерное излучение, гибкая электроника.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56753.5004k

В настоящее время большой интерес вызывает разработка новых методов формирования пленок поликристаллического кремния (poly-Si) на легкоплавких подложках [1–3]. Использование полимерных подложек дает возможность создавать гибкие электронные устройства на основе Si, что позволит расширить область применения данных устройств. Для упрощения и удешевления процесса кристаллизации был разработан оригинальный метод металл-индуцированной лазер-стимулированной (МИЛС) кристаллизации *a*-Si на полиимидных пленках [4]. Суть метода заключается в использовании лазера с длиной волны 1064 nm для воздействия на тонкий слой металла, нанесенный на слой *a*-Si. Применение ИК-лазера позволяет исключить прямой нагрев слоя Si и полиимидной подложки, так как они практически не поглощают в этом диапазоне. Слой металла, в свою очередь, поглощает энергию лазерного излучения и передает ее слою Si посредством теплопередачи, вызывая его кристаллизацию. Для снижения температуры образования *c*-Si используется механизм алюминий-индуцированной кристаллизации [5–6], что обусловило использование Al в качестве материала поглощающего металлического слоя. Целью данной работы было определить оптимальную толщину слоя Al для МИЛС-кристаллизации пленок *a*-Si толщиной 1 μm на полиимидной подложке.

Для изучения влияния толщины слоя Al на степень кристаллизации Si была создана серия образцов с толщинами Al 50, 100, 200, 300, 400 и 500 nm. Слои аморфного кремния и алюминия последовательно напылялись на полиимидную подложку методом магнетронного распыления без развакуумирования камеры на установке Nexder (Angstrom, Canada). На каждом образце было обработано с помощью установки МиниМаркер 2 (Лазерный центр, Россия) по пять участков размером 10 \times 10 mm со скоростями перемещения лазерного луча 100–300 mm/s с шагом 50 mm/s. Другие параметры

лазерной обработки были постоянны: мощность излучения 0.2 W, частота импульсов 99 kHz, длительность импульса 100 ns.

Структура образцов исследовалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) с помощью микроскопа InVia (Renishaw, Великобритания). Для исследования использовался лазер с длиной волны 532 nm. Измерения проводились в 16 точках на каждом образце, расстояние между соседними точками составляло 15 μm . Степень кристалличности для каждого образца оценивалась по доле точек, в которых уверенно обнаруживался пик кристаллической фазы. Дополнительными критериями оценки были усредненные по каждому образцу положение пика кристаллической фазы и его ширина на половине высоты. По положению пика оценивался размер кристаллитов кремния в соответствии с работой [7].

При толщине слоя Al 50 nm энергия, переданная Si, оказалась настолько большой, что Si испарился с подложки. При толщине 500 nm энергии оказалось недостаточно для удаления всего слоя Al, что привело к невозможности регистрации КРС. При толщине 400 nm (рис. 1, *a*) в образце было обнаружено наличие как кристаллической компоненты (узкий пик в районе 520 cm^{-1} , соответствующий кристаллической TO моде), так и аморфной компоненты (широкие пики в районе 312 cm^{-1} — LA мода и 480 cm^{-1} — TO мода [8]).

Наилучшую степень кристаллизации показали образцы при толщине 100 nm (рис. 1, *b*) при скоростях обработки 150–300 mm/s. Химический состав этой серии был изучен методом энергодисперсионного анализа в трех точках на каждом образце, в каждой точке интегрально анализировалась площадь 500 \times 500 μm^2 . Полученные результаты приведены в таблице в виде усредненных по каждому образцу значений с указанием доверительных интервалов.

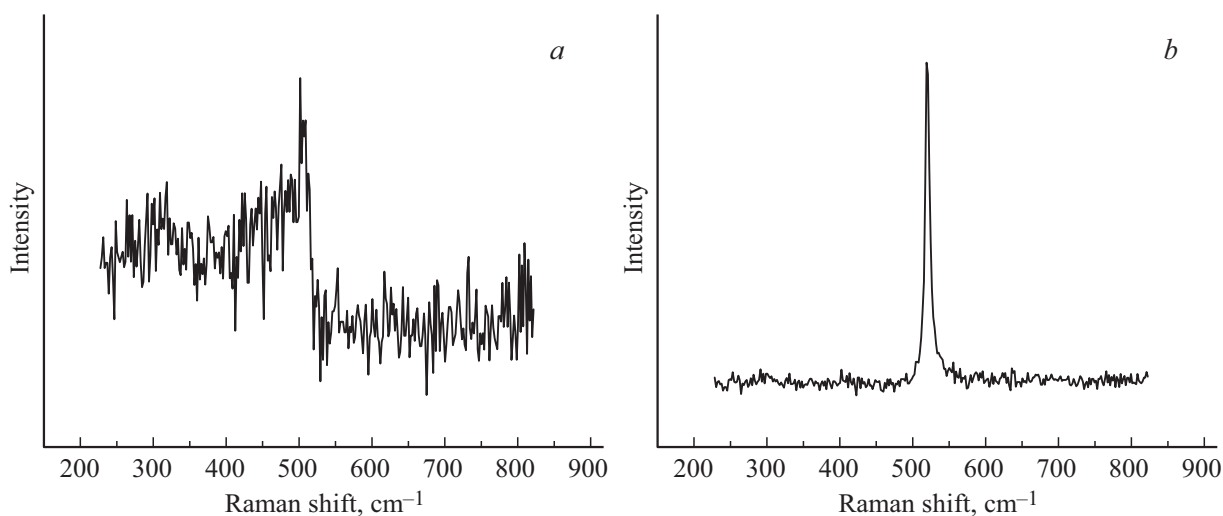


Рис. 1. Характерные спектры КРС: *a*) спектр, соответствующий образцу, в котором присутствуют компоненты *a*-Si и *c*-Si (толщина слоя Al 400 nm, скорость перемещения луча 250 mm/s); *b*) спектр, соответствующий кристаллизованному Si (толщина слоя Al 100 nm, скорость перемещения луча 150 mm/s).

Химический состав и результаты КРС-исследований образцов с толщиной слоя Al 100 nm

| Скорость движения лазера, mm/s | Содержание Si, at.% | Содержание Al, at.% | Содержание O ₂ , at.% | Положение пика, cm ⁻¹ | Ширина пика на его полувысоте, cm ⁻¹ | Доля кристаллизованных точек, % |
|--------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------------------|----------------------------------|---|---------------------------------|
| 150 | 79.47 ± 0.22 | 7.35 ± 0.19 | 13.18 ± 0.36 | 519.87 ± 0.16 | 6.69 ± 0.48 | 100 |
| 200 | 86.71 ± 0.32 | 7.24 ± 0.07 | 6.05 ± 0.26 | — | — | 0 |
| 250 | 76.94 ± 0.29 | 16.79 ± 0.12 | 6.26 ± 0.19 | — | — | 0 |
| 300 | 76.09 ± 0.89 | 16.67 ± 0.32 | 7.24 ± 1.00 | 517.69 ± 0.69 | 12.36 ± 2.58 | 81.25 |

По таблице видно, что при увеличении скорости движения лазерного луча содержание Al имеет тенденцию к росту. Это может быть объяснено меньшей долей аблированного лазерным излучением Al при больших скоростях перемещения лазера. Несколько удивительным выглядит полное отсутствие кристаллизованных точек на образцах, обработанных со скоростью перемещения лазера 200 и 250 mm/s.

Для прояснения этого момента была изучена морфология поверхности образцов с толщиной слоя Al 100 nm методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп Tescan Mira II LMU, Чехия). Результаты исследований приведены на рис. 2.

На изображении поверхности образца, обработанного со скоростью перемещения лазера 150 mm/s (рис. 2, *a*), можно выделить ограниченные темные участки, которые, вероятнее всего, соответствуют участкам *c*-Si. Несмотря на визуальную неоднородность поверхности, трещин и сколов не наблюдается, пленка остается сплошной. Так как в данном образце содержание Al составило 7.35 ± 0.19 at.%, можно предположить, что более светлые участки соответствуют остаточному Al на поверхности Si. Это подтверждается данными локального энергодисперсионного анализа, выявившего сниженное в 1.5 раза содержание Al в темных участках. Учитывая, что

100% изученных точек на поверхности образца показали наличие кристаллической фазы, можно сделать вывод о малой толщине остаточного Al, который, скорее всего, находится в окисленном состоянии. Такой, фактически прозрачный, слой не препятствует измерениям КРС.

Для образцов, обработанных со скоростью перемещения лазера 200 и 250 mm/s (рис. 2, *b, c*) поверхность выглядит гораздо более однородной, что позволяет предположить наличие сплошного слоя неокисленного Al на поверхности. В результате спектрометрия КРС не обнаруживает кристаллическую фазу, так как зондирующий лазер не достигает поверхности Si. Однако с увеличением скорости обработки сигнал кристаллической фазы вновь появляется, что сопровождается появлением мелких (100–200 nm) образований, как светлых (рис. 2, *c, d*), так и темных (рис. 2, *d*). Вероятнее всего, это кристаллиты Al (светлые), образовавшиеся во время лазерного отжига и содержащие некоторую примесь Si. Темные кристаллиты можно идентифицировать как *c*-Si, вышедший на поверхность в результате индуцированного Al обмена слоев [9].

Следует отметить, что в наших предыдущих работах [10,11], посвященных изучению кристаллизованных аналогичным методом пленок аморфного кремния на стеклянных подложках, в некоторой части измерений

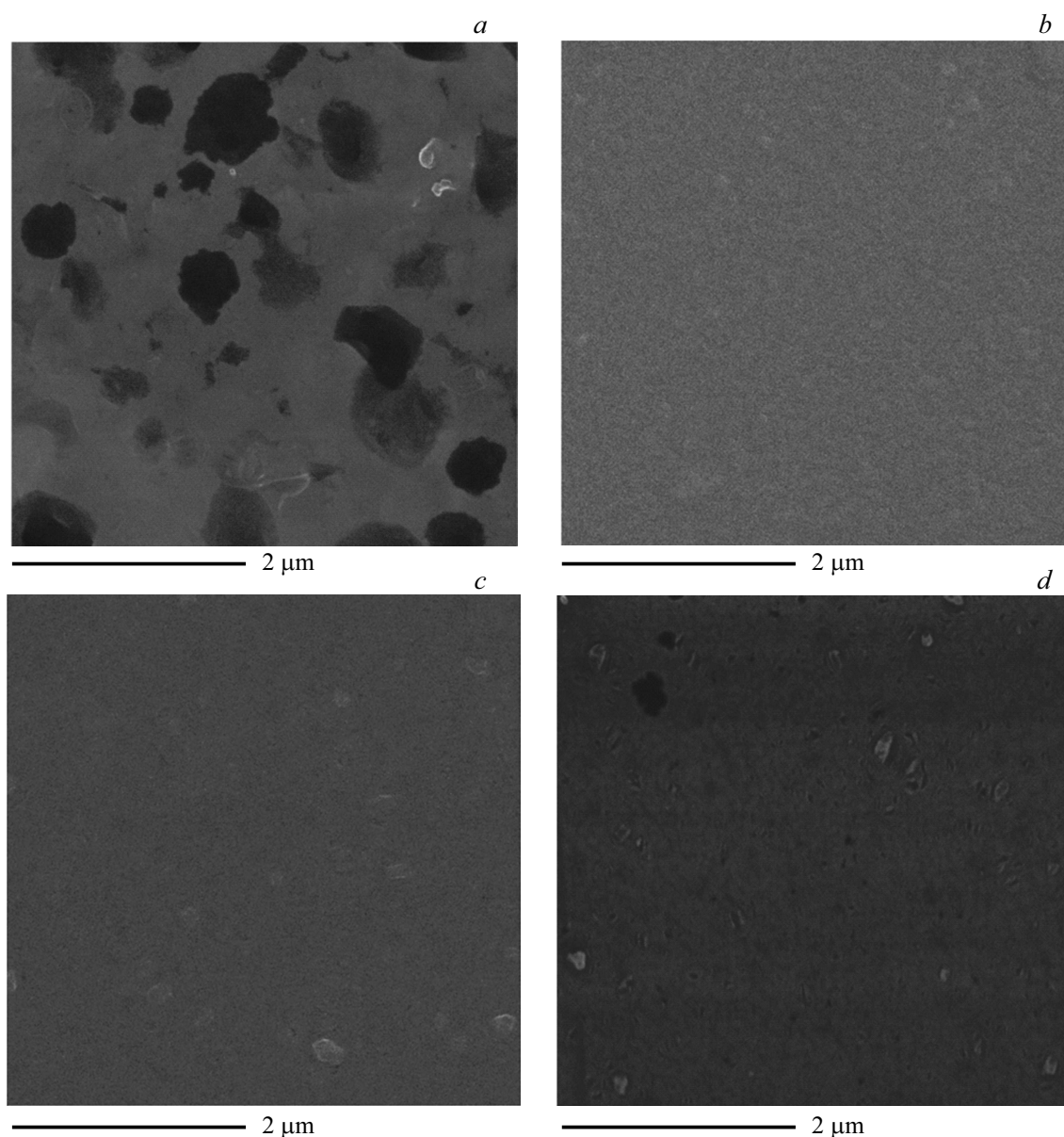


Рис. 2. Морфология образцов с толщиной Al 100 nm и различными скоростями лазерной обработки: *a)* 150 mm/s, *b)* 200 mm/s, *c)* 250 mm/s, *d)* 300 mm/s.

фиксирувалось положение КРС-пика кристаллической фазы, смещенное в сторону больших частот относительно пика монокристаллического кремния. Такой эффект может говорить о наличии сжимающих механических напряжений в кристаллизованных пленках [12]. В настоящей работе для всех измерений пик кристаллической фазы смещен только в меньшие частоты. Таким образом, вероятнее всего, механические напряжения в пленке на гибкой подложке меньше ввиду большей пластичности последней.

Результаты электронной микроскопии подтверждают целостность пленок кремния после проведения МИЛС-кристаллизации. Установлена оптимальная толщина слоя Al, составившая 100 nm для толщины кри-

сталлизуемого слоя Si 1 μm. Для скорости перемещения лазера 150 mm/s кристаллическая фаза была обнаружена на всех исследованных участках образца при фактическом отсутствии пиков аморфной фазы, что свидетельствует о полной кристаллизации, по крайней мере, поверхностной области кремниевой пленки. Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения пленок poly-Si на гибкой полимерной подложке без ее разрушения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. В.В. Галушка за проведение исследований на сканирующем электронном микроскопе.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00047, <https://rscf.ru/project/23-22-00047/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Vouroutzis, J. Stoemenos, N. Frangis, G.Z. Radnóczy, D. Knez, F. Hofer, B. Pécz. *Sci. Rep.* **9**, 2844 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-39503-9
- [2] Y. Khan, A. Thielens, S. Muin, J. Ting, C. Baumbauer, A.C. Arias. *Adv. Mater.* **32**, 1905279 (2020). DOI: 10.1002/adma.201905279
- [3] M.J.M. Hosseini, R.A. Nawrocki. *Micromachines* **12**, 6, 655 (2021). DOI: 10.3390/mi12060655
- [4] A.A. Serdobintsev, V.A. Luzanov, I.O. Kozhevnikov, P.V. Ryabukho, D.M. Mitin, D.N. Bratashov, A.V. Starodubov, A.M. Pavlov. *J. Phys. Conf. Ser.* **1400**, 055034 (2019). DOI 10.1088/1742-6596/1400/5/055034
- [5] A.O. Zamchiy; E.A. Baranov. *Coatings* **12**, 1926, (2022). DOI: 10.3390/coatings12121926
- [6] *Metal-Induced Crystallization* / Eds Z. Wang, L.P.H. Jeurgens, E.J. Mittemeijer. Jenny Stanford Publishing, N.Y. (2015). 320 p.
- [7] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 200 (1996). DOI: 10.1063/1.117371.
- [8] K. Shrestha, D. Whitfield, V.C. Lopes, A.J. Syllaios, C.L. Littler. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1757**, 962 (2014). DOI: 10.1557/opl.2014.962
- [9] K. Toko, T. Suemasu. *J. Phys. D* **53**, 373002 (2020). DOI 10.1088/1361-6463/ab91ec
- [10] A.A. Serdobintsev, I.O. Kozhevnikov, A.V. Starodubov, P.V. Ryabukho, V.V. Galushka, A.M. Pavlov. *Phys. Status Solidi A* **216**, 11, 1800964 (2019). DOI: 10.1002/pssa.201800964
- [11] L.D. Volkovoynova, I.O. Kozhevnikov, A.M. Pavlov, A.A. Serdobintsev, A.V. Starodubov. In: *Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2022)* / Eds D. Sorokin, A. Grishkov. TPU Publishing House, Tomsk (2022). 916 p. DOI: 10.56761/EFRE2022.C3-P-005701
- [12] P. Lengsfeld, N.H. Nickel, C. Genzel, W. Fuhs. *J. Appl. Phys.* **91**, 9128 (2002). DOI: 10.1063/1.1476083

Редактор Е.Ю. Флегонтова