

06.5;05.3

## Индий-индуцированная кристаллизация тонких пленок аморфного субоксида кремния

© А.О. Замчий<sup>1,2</sup>, Е.А. Баранов<sup>1</sup>, И.Е. Меркулова<sup>1,2</sup>, Н.А. Лунев<sup>1</sup>, В.А. Володин<sup>2</sup>, Е.А. Максимовский<sup>3</sup><sup>1</sup> Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия<sup>3</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: zamchiy@gmail.com

Поступило в Редакцию 23 января 2020 г.

В окончательной редакции 20 марта 2020 г.

Принято к публикации 20 марта 2020 г.

Предложен новый метод получения поликристаллического кремния путем индий-индуцированной кристаллизации тонких пленок аморфного субоксида кремния со стехиометрическим коэффициентом 0.5 ( $a\text{-SiO}_{0.5}$ ). Показано, что использование индия в процессе отжига  $a\text{-SiO}_{0.5}$  позволяет снизить температуру кристаллизации до  $600^\circ\text{C}$ , что существенно ниже температуры твердотельной кристаллизации такого материала ( $850^\circ\text{C}$ ). В результате процесса индий-индуцированной кристаллизации  $a\text{-SiO}_{0.5}$ , протекающего в высоком вакууме, происходит формирование свободностоящих частиц кристаллического кремния микронного размера.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, субоксид кремния, индий-индуцированная кристаллизация, поликристаллический кремний.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.12.49520.18220

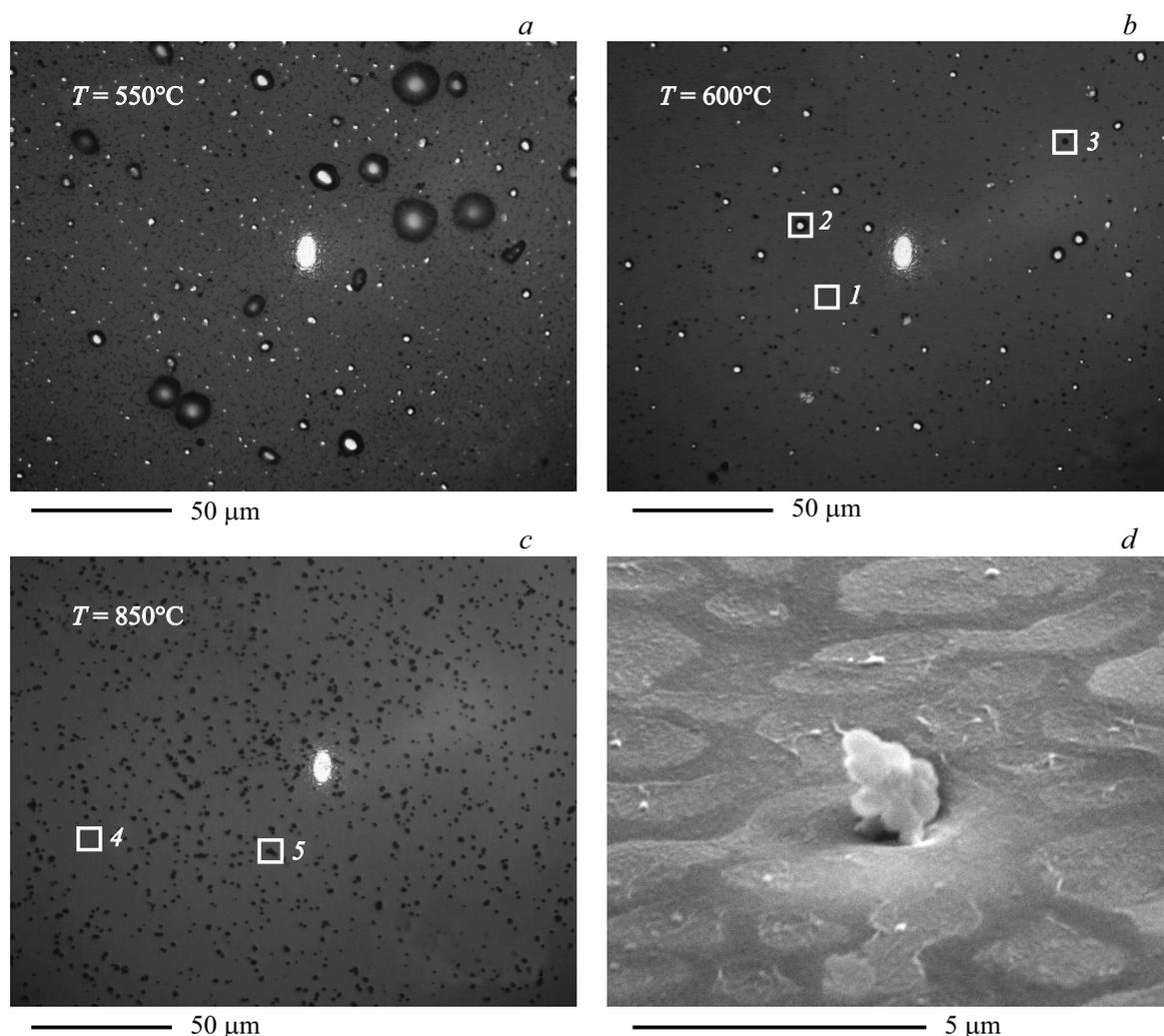
На данный момент тонкие пленки поликристаллического кремния ( $poly\text{-Si}$ ) на дешевых подложках из несобственного материала, например стекла, находят широкое применение в производстве полупроводниковых приборов большой площади, таких как солнечные элементы и тонкопленочные транзисторы [1,2]. Наиболее распространенными способами получения тонких пленок  $poly\text{-Si}$  на нетугоплавких подложках из несобственного материала являются методы твердофазной кристаллизации (solid phase crystallization, SPC) [3], жидкофазной кристаллизации (liquid phase crystallization, LPC) [4] и металлоиндуцированной кристаллизации (metal-induced crystallization, MIC) [1] аморфного кремния ( $a\text{-Si}$ ). Метод MIC основан на использовании различных металлов (алюминия, золота, никеля) [5], индуцирующих кристаллизацию  $a\text{-Si}$  в процессе изотермического отжига. В процессе отжига металл выступает в качестве катализатора кристаллизации, что позволяет снизить температуру и время процесса.

В настоящей работе впервые показана возможность получения  $poly\text{-Si}$  путем индий-индуцированной кристаллизации (indium-induced crystallization, InIC) аморфного субоксида кремния ( $a\text{-SiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ ) [6]. Индий относится к группе металлов, не образующих с кремнием силицидов, совместим с кремниевой технологией, широко используется в электронике и фотовольтаике, а также обладает низкой температурой плавления ( $157^\circ\text{C}$ ). Ранее авторами были получены пленки  $poly\text{-Si}$  в процессе MIC  $a\text{-SiO}_x$  с использованием алюминия [7,8].

Тонкие пленки  $a\text{-SiO}_x$  толщиной 400 nm были получены из газовой смеси  $\text{SiH}_4\text{--O}_2$  методом плазмохимического осаждения с использованием широкоапертурного

источника с индуктивным высокочастотным возбуждением (13.56 MHz). Мощность высокочастотного излучения составляла 50 W, температура подложки —  $150^\circ\text{C}$ . В качестве подложек использовались боросиликатное стекло и кварц. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был определен стехиометрический коэффициент  $x = 0.5$ . Затем на  $a\text{-SiO}_{0.5}$  были нанесены пленки In толщиной около 420 nm методом термовакуумного осаждения. Далее полученные образцы были подвергнуты высоковакуумному печному отжигу (остаточный вакуум  $\sim 10^{-4}$  Pa) при температурах  $500\text{--}850^\circ\text{C}$  в течение 5 h. Структура отожженных образцов была исследована методом комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием прибора T64000 Horiba Jobin-Yvon в обратной геометрии рассеяния на длине волны 514.5 nm. Диаметр светового пятна зондирующего излучения составлял 5  $\mu\text{m}$ . Оптический микроскоп (ОМ), интегрированный с КРС-спектрометром, был использован для исследования морфологии полученного материала. Более детальное изучение морфологии образцов осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL JSM-6700F.

Согласно данным, полученным при помощи СЭМ, исходная пленка In, напыленная на слой  $a\text{-SiO}_{0.5}$ , несплошная, имеет островковую структуру и состоит из отдельных частиц неправильной формы двух размерных фракций. Средний размер крупной фракции составляет около 1  $\mu\text{m}$ , мелкой — около 100 nm. Изображения образцов, отожженных при температурах 550, 600 и  $850^\circ\text{C}$ , полученные при помощи ОМ, показаны на рис. 1,  $a\text{--}c$ . Отжиг образца при температуре  $550^\circ\text{C}$  приводит к температурному деветтингу пленки In, а также к уве-

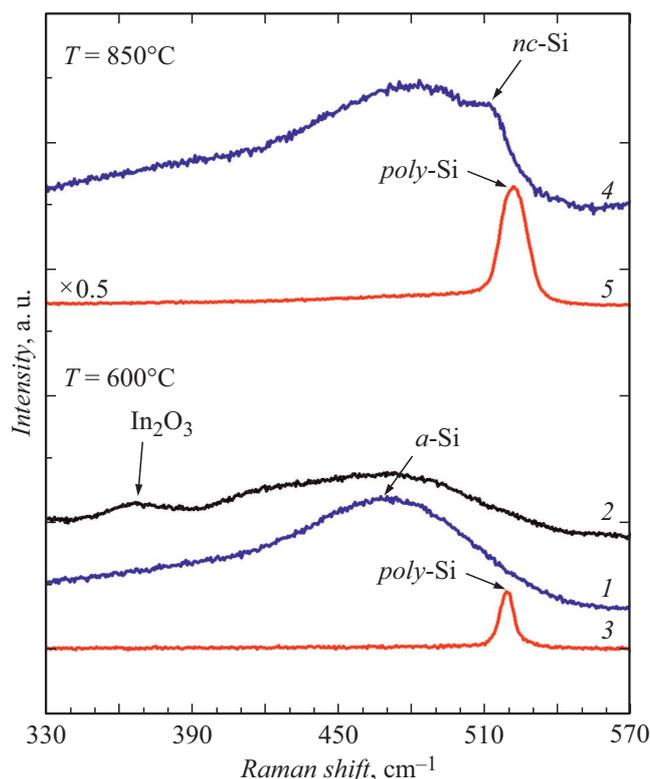


**Рис. 1.** Изображения поверхности образцов, отожженных при температурах 550 (a), 600 (b) и 850°C (c), полученные при помощи ОМ. d — изображение области 3, отмеченной на части b, полученное при помощи СЭМ.

личению среднего размера частиц металла по сравнению с исходным в результате процесса коалесценции (рис. 1, a). Отжиг при 600°C приводит к существенному уменьшению как среднего размера, так и поверхностной концентрации частиц In (рис. 1, b) по сравнению с наблюдаемыми при более низкой температуре отжига, что вызвано испарением металла с поверхности образца [9]. Также на рис. 1, b можно отметить три характерных морфологии материала, формирующегося в результате отжига при 600°C. Во-первых, не покрытая частицами In пленка субоксида кремния (область 1). Во-вторых, частицы In на поверхности пленки субоксида кремния (область 2). Области с описанной морфологией характерны также для материала, отожженного при 550°C (рис. 1, a). В-третьих, в процессе отжига при 600°C происходит формирование темных областей микронного размера (область 3 на рис. 1, b), которые, вероятнее всего, образуются на месте испарившегося In. Указанная морфология отсутствует в образцах, отожженных при

более низких температурах. Увеличение температуры процесса до 850°C приводит к полному испарению In с поверхности образца (рис. 1, c). Для данных условий отжига в образце различима морфология двух видов: пленка субоксида кремния (область 4), а также темные области (область 5), концентрация которых существенно выше, чем в образцах с более низкими температурами процесса отжига. Более детальное исследование морфологии области 3, выполненное при помощи СЭМ (рис. 1, d), показало формирование структур микронного размера, возвышающихся над поверхностью образца и находящихся при этом во впадинах.

Структурные свойства областей 1–5 были исследованы методом спектроскопии КРС (рис. 2). Анализ полученных спектров показал, что область 1 представляет собой аморфный материал, содержащий значительное количество кремниевых связей (спектр 1 на рис. 2), о чем свидетельствует наличие оптической моды поперечных колебаний (ТО-мода) с центром на



**Рис. 2.** Спектры КРС образцов, отожженных при температурах 600 и 850°C, полученные для областей, отмеченных светлыми квадратами на рис. 1, *b, c*. Номера спектров соответствуют номерам областей исследования. Интенсивность спектра 5 уменьшена в 2 раза по сравнению с интенсивностями других спектров.

$\sim 480 \text{ cm}^{-1}$  [6]. Область 2 соответствует кристаллическому  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ТО-мода с центром на  $\sim 365 \text{ cm}^{-1}$ ) [10]. При этом пятно зондирующего пучка частично попадало на область 1 (спектр 2). Симметричный узкий пик с центром на  $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$  на спектрах 3, 5 свидетельствует о формировании *poly-Si* в соответствующих областях на поверхности образцов [7]. При этом сигнал, соответствующий аморфному кремниевому материалу, в спектрах отсутствует. Следует отметить, что с ростом температуры интенсивность сигнала КРС возрастает, что указывает на увеличение количества формирующегося материала *poly-Si*. Увеличение температуры отжига до 850°C приводит к формированию нанокристаллического кремния (*nc-Si*) в области 4 в процессе SPC [11,12], о чем свидетельствует появление в спектре 4 пика с центром на  $\sim 513 \text{ cm}^{-1}$ . Полученная согласно положению пика величина среднего размера кристаллита составляет  $\sim 4 \text{ nm}$  [12].

При температурах выше точки эвтектики системы кремний–индий (157°C) происходит формирование эвтектического сплава путем взаимной диффузии атомов через линию контакта  $\text{In}$  и  $a\text{-SiO}_{0.5}$ . В результате обогащения такого сплава кремнием происходит пересыщение, которое приводит к формированию структур

кристаллического кремния [13]. По-видимому, поток атомов кремния в частицу  $\text{In}$  выше, что в совокупности с испарением  $\text{In}$  в условиях высоковакуумного отжига приводит к формированию свободностоящих частиц кристаллического кремния, располагающихся во впадинах. Следует отметить, что получение и изучение свойств подобных кремниевых структур представляется весьма привлекательной задачей. В частности, такие структуры легко могут быть нагреты вплоть до температуры плавления при помощи зондирующего излучения стандартного КРС-спектрометра [14].

В работе предложен новый метод получения *poly-Si* методом индий-индуцированной кристаллизации тонких пленок  $a\text{-SiO}_{0.5}$ . Показано, что процесс  $\text{InIC } a\text{-SiO}_{0.5}$  протекает при более низких температурах (600°C), чем процесс твердотельной кристаллизации аморфного субоксида кремния, нижней температурной границей которого является значение 850°C, что позволяет использовать низкотемпературные подложки. В результате процесса  $\text{InIC } a\text{-SiO}_{0.5}$ , протекающего в высоком вакууме, происходит формирование свободностоящих частиц кристаллического кремния микронного размера.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП „ВТАН“ НГУ за предоставление оборудования для регистрации спектров КРС.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-638.2019.8) (напыление  $\text{In}$ , высоковакуумный печной отжиг образцов) и в рамках государственного задания ИТ СО РАН (синтез и характеристика пленок  $a\text{-SiO}_x$ ).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Maity G., Singhal R., Dubey S., Ojha S., Kulriya P.K., Dhar S., Som T., Kanjilal D., Patel S.P. // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 523. P. 119628. doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119628
- [2] Nguyen T.T., Hiraiwa M., Koganezawa T., Yasuno S., Kuroki S.-I. // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. P. 031302. doi.org/10.7567/JJAP.57.031302
- [3] Kumar A., Widenborg P.L., Dalapati G.K., Ke C., Subramanian G.S., Aberle A. // Cryst. Growth Design. 2015. V. 15. P. 1067–1072. doi.org/10.1021/cg5011659
- [4] Haschke J., Amkreutz D., Rech B. // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. P. 04EA04. doi.org/10.7567/JJAP.55.04EA04
- [5] Wang Z., Jeurgens L.P.H., Mittemeijer E.J. Metal-induced crystallization: fundamentals and applications. 1st ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2015. 308 p. doi.org/10.1201/b18032

- [6] Баранов Е.А., Замчий А.О., Хмель С.Я. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 20. С. 89–95. [Пер. версия: 10.1134/S1063785015100181].
- [7] Zamchiy A.O., Baranov E.A., Khmel S.Ya., Volodin V.A., Vdovin V.I., Gutakovskii A.K. // *Appl. Phys. A*. 2018. V. 124. P. 646. doi.org/10.1007/s00339-018-2070-y
- [8] Zamchiy A.O., Baranov E.A., Maximovskiy E.A., Volodin V.A., Vdovin V.I., Gutakovskii A.K., Korolkov I.V. // *Mater. Lett.* 2020. V. 261. P. 127086. doi/10.1016/j.matlet.2019.127086
- [9] Kang D.-H., Park J.-H. // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 60. P. 814–818. doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.037
- [10] Berengue O.M., Rodrigues A.D., Dalmaschio C.J., Lanfredi A.J.C., Leite E.R., Chiquito A.J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2010. V. 43. P. 045401. DOI: 10.1088/0022-3727/43/4/045401
- [11] Van Sebillle M., Fusi A., Xie L., Ali H., van Swaij R.A.C.M.M., Leijfer K., Zeman M. // *Nanotechnology*. 2016. V. 27. P. 365601. DOI: 10.1088/0957-4484/27/36/365601
- [12] Zamchiy A.O., Baranov E.A., Merkulova I.E., Volodin V.A., Sharafutdinov M.R., Khmel S.Y. // *Vacuum*. 2018. V. 152. P. 319–326. doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.03.055
- [13] Neimash V.B., Goushcha A.O., Shepeliavyi P.E., Yukhymchuk V.O., Dan'ko V.A., Melnyk V.V., Kuzmich A.G. // *Ukr. J. Phys.* 2014. V. 59. P. 1168–1176. DOI: 10.15407/ujpe59.12.1168
- [14] Han L., Zeman M., Smets A.H.M. // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 8389–8397. DOI: 10.1039/c5nr00468c