

06.1;05.3

Золото-индуцированная кристаллизация тонких пленок аморфного субоксида кремния

© Н.А. Лунев^{1,2}, А.О. Замчий^{1,2,¶}, Е.А. Баранов¹, И.Е. Меркулова^{1,2}, В.О. Константинов¹,
И.В. Корольков³, Е.А. Максимовский³, В.А. Володин^{2,4}

¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

¶ E-mail: zamchiy@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 марта 2021 г.

В окончательной редакции 21 апреля 2021 г.

Принято к публикации 21 апреля 2021 г.

Впервые в результате золото-индуцированной кристаллизации аморфного субоксида кремния ($a\text{-SiO}_x$) получен поликристаллический кремний ($poly\text{-Si}$). Показано, что в процессе отжига образца со структурой подложка/тонкая пленка золота/тонкая пленка $a\text{-SiO}_{0.2}$ при 335°C $poly\text{-Si}$ формируется в нижнем слое (на подложке), при этом золото диффундирует в верхний слой. При увеличении температуры до 370°C механизм формирования $poly\text{-Si}$ остается неизменным, только возрастает скорость процесса кристаллизации. По-видимому, процесс формирования $poly\text{-Si}$ протекает путем образования силицидов золота, которые практически полностью распадаются на кристаллические фазы золота и кремния при 370°C за 10 ч.

Ключевые слова: тонкие пленки, субоксид кремния, поликристаллический кремний, золото-индуцированная кристаллизация, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.14.51185.18793

В последние десятилетия особое внимание уделяется методам получения тонких пленок поликристаллического кремния ($poly\text{-Si}$) высокого качества на дешевых нетугоплавких подложках. Такой материал широко используется для нужд электроники и фотовольтаики [1,2]. Одним из перспективных способов получения тонких пленок $poly\text{-Si}$ на подложках из стекла является металл-индуцированная кристаллизация (metal-induced crystallization, MIC) аморфного кремния ($a\text{-Si}$), поскольку использование металла в качестве катализатора процесса позволяет существенно снизить температуру и уменьшить время, а также повысить качество получаемого материала по сравнению с широко распространенным методом твердофазной кристаллизации [1,3]. Одним из таких катализаторов является золото, в настоящее время активно ведутся исследования кинетики процесса золото-индуцированной кристаллизации (Au-induced crystallization, AuIC) $a\text{-Si}$, а также структуры и кристаллических свойств получаемого $poly\text{-Si}$ в зависимости от температуры, времени кристаллизации и характеристик исходных слоев $a\text{-Si}/\text{Au}$ [4–6].

В [7,8] показано, что в качестве кремнийсодержащего прекурсора в процессе MIC с использованием алюминия помимо $a\text{-Si}$ может выступать аморфный субоксид кремния ($a\text{-SiO}_x$, $0 < x < 2$). В настоящей работе впервые показана возможность получения $poly\text{-Si}$ методом AuIC $a\text{-SiO}_x$. Проведено исследование влияния температуры отжига на структурные и фазовые характеристики материала, получаемого в данном процессе.

Тонкие пленки Au толщиной около 20 nm осаждались методом термовакuumного напыления на подложки из плавленого кварца (SiO_2). Далее на образцы методом газозафазного плазмохимического осаждения были нанесены тонкие пленки $a\text{-SiO}_x$ толщиной 150 nm. Стехиометрический коэффициент x для пленок $a\text{-SiO}_x$ был определен исходя из спектров пропускания инфракрасного диапазона [9] и составил 0.2. Полученные образцы отжигались в печи при температурах 285, 335 и 370°C в течение 10 h в высоком ($\sim 10^{-5}$ Pa) вакууме.

Структура отожженных образцов изучалась методами оптической микроскопии (ОМ) при помощи оптического микроскопа OLYMPUS BX51M, а также спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния со стороны тонкопленочной структуры и со стороны подложки при помощи спектрометра T64000 Horiba Jobin-Yvon с использованием линии Ar^+ -лазера ($\lambda = 514.5$ nm) в качестве источника возбуждения. Диаметр светового пятна зондирующего излучения составлял около $20 \mu\text{m}$. Мощность лазерного излучения, достигающая образца, составляла ~ 1 mW. Согласно результатам исследований, выполненных методами спектроскопии КРС и ОМ, отжиг при температуре 285°C не приводит к изменениям структуры образца по сравнению с исходной (данные не приведены). Сигнал в спектре КРС, полученный со стороны пленки, отражает эффективную плотность колебательных состояний связей Si–Si (полоса с центром ~ 480 cm^{-1}), что характерно для аморфной структуры материала [10]. При исследовании образца со

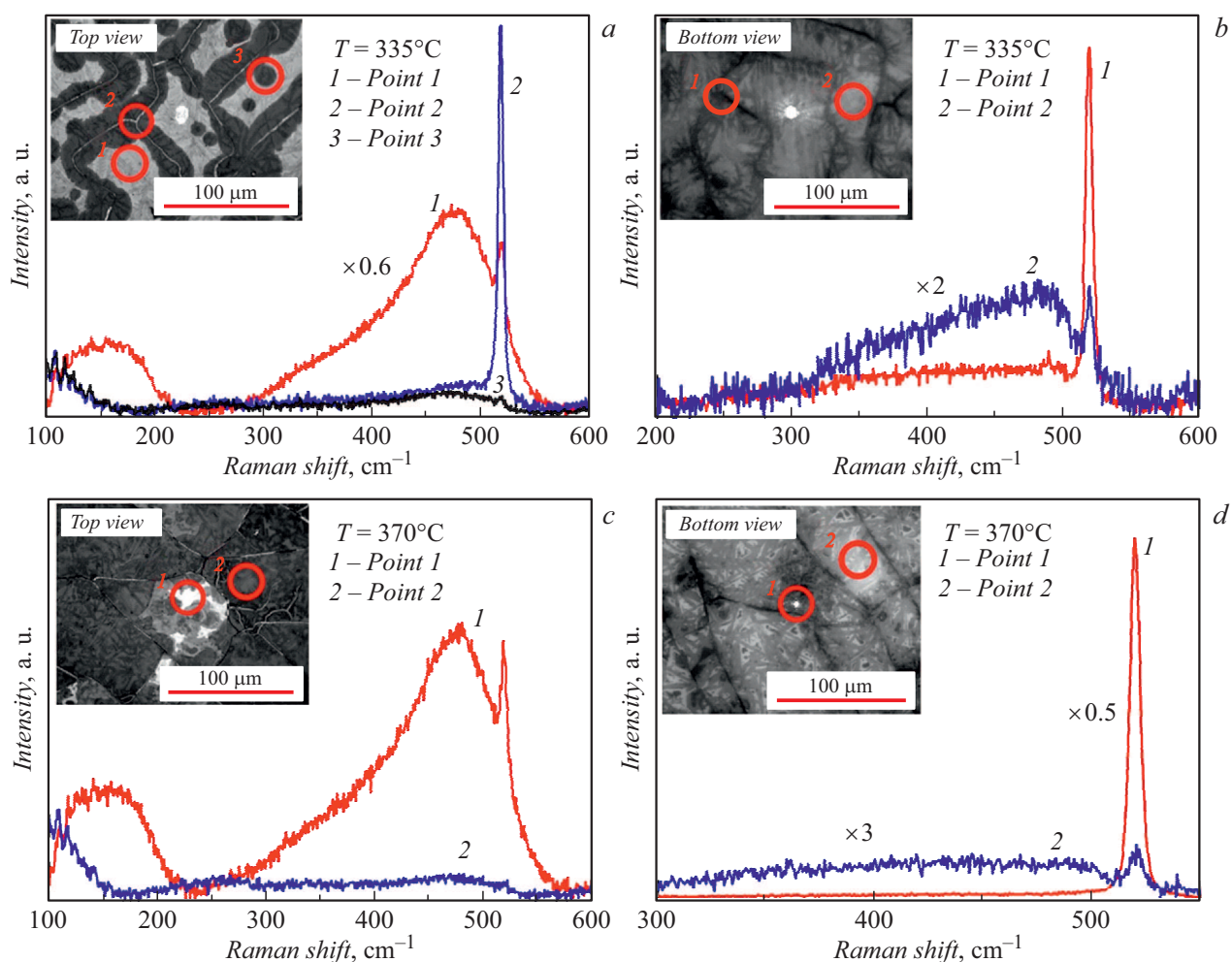


Рис. 1. Спектры КРС, полученные со стороны пленки (а,с) и со стороны подложки (b,d) для образцов, отожженных при температурах 335 (а,b) и 370°C (с,d). На вставках представлены оптические фотографии поверхностей образцов. Области исследования на фотографиях отмечены кружками. Порядковые номера спектров соответствуют номерам отмеченных областей. Множители, приведенные для некоторых спектров, обозначают увеличение либо уменьшение интенсивности сигнала по сравнению с интенсивностями других спектров.

сторону подложки сигнал от колебательных состояний связей Si–Si отсутствует ввиду отражения и поглощения света пленкой Au (глубина поглощения зеленого света золотом составляет 20 nm, сигнал „экранируется“ более чем на порядок), и спектр представляет собой сигнал, характерный для SiO₂ — материала подложки.

Отжиг при температуре 335°C приводит к значительной трансформации структуры образца. Так, на изображении поверхности образца со стороны пленки (top view), полученном с помощью ОМ (вставка к рис. 1,а), заметны три характерные морфологии: светлые области большой площади, обрамляющие их более узкие области темного цвета, а также расположенные внутри этих областей трещины. Области исследования методом КРС отмечены на ОМ-снимках кружками и совпадают по площади с пятном зондирующего излучения лазера. В спектре КРС, полученном со светлой области (точка 1) (рис. 1,а), присутствуют широкий пик с цен-

тром $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$, источником которого является пленка $a\text{-SiO}_{0.2}$ в верхнем слое образца, а также узкий пик с положением $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$, характерный для $poly\text{-Si}$ [7]. Мы предполагаем, что произошло формирование кристаллического кремния в нижнем слое образца в процессе AuIC [1,4,11]. Кроме того, можно наблюдать узкий интенсивный пик $poly\text{-Si}$ в спектре КРС, полученном в трещине (точка 2), что дополнительно подтверждает формирование кристаллического кремния в процессе отжига. При этом спектр, записанный в области темного цвета (точка 3), не содержит каких-либо особенностей, за исключением очень слабого сигнала от $poly\text{-Si}$, наличие которого связано с попаданием зондирующего излучения на соседние области. Вероятно, отсутствие сигнала, соответствующего связям Si–Si, вызвано экранированием золотом, проникнувшим в процессе AuIC в верхний слой. На изображении образца, полученном со стороны подложки (bottom view) (вставка к рис. 1,б),

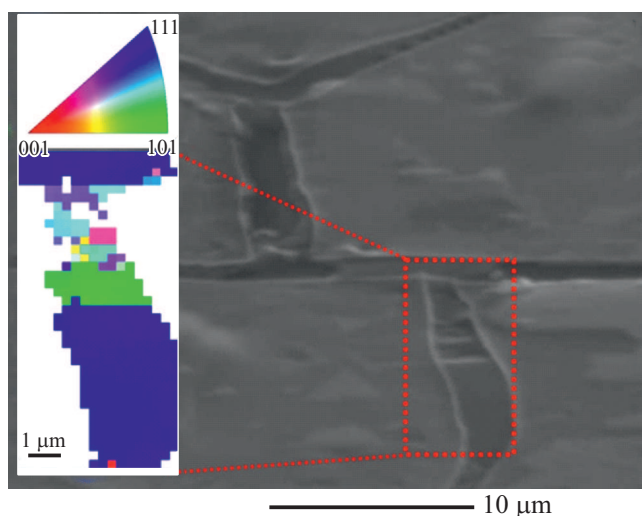


Рис. 2. РЭМ-изображение отожженного при температуре 335°C образца. На вставке показана карта ориентации кристаллитов наблюдаемого в трещине *poly-Si*, полученная методом ДОЭ. Различные ориентации кристаллов обозначены цветами в соответствии с треугольной вставкой (см. электронную версию статьи).

были отмечены схожие структурные особенности. Спектры, полученные в точке 1 (трещина внутри области темного цвета) и точке 2 (светлая область), являются суперпозицией сигналов от подложки и *poly-Si*. При этом интенсивность пика с положением $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ существенно выше в точке 1.

Согласно изображениям, полученным с помощью ОМ, увеличение температуры процесса до 370°C не приводит к возникновению новых структурных особенностей по сравнению со случаем отжига при температуре 335°C. Однако при этом на оптическом снимке поверхности образца со стороны пленки (вставка к рис. 1, *c*) отмечено значительное преобладание областей со структурой темного цвета. Светлые области практически отсутствуют. Спектры КРС, полученные в точках 1 и 2 (рис. 1, *c*), идентичны сигналам, записанным в соответствующих областях образца, отожженного при 335°C. Области темного цвета на ОМ-изображении, полученном со стороны подложки (вставка к рис. 1, *d*), также увеличились в размерах. Аналогично результатам спектроскопии КРС, полученным для отжига при температуре 335°C, спектр, записанный в точке 1 (рис. 1, *d*), содержит интенсивный пик *poly-Si*. При этом пик с положением $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ в светлой области (точка 2) существенно менее интенсивен.

Согласно результатам, полученным при помощи раствора электронного микроскопа (РЭМ) Hitachi S-3400N (рис. 2), поперечный размер трещин верхнего слоя составляет несколько микрометров. Кристаллические свойства нижнего слоя, наблюдаемого через трещины, были исследованы методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) с использованием детектора НКЛ

Nordlys II (Oxford Instruments). Метод ДОЭ показал формирование пленки кристаллического Si различной кристаллографической ориентации (вставка к рис. 2) в нижнем слое образца (на подложке).

Состав материала исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, $\text{CoK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 20\text{--}80^\circ$). Индексирование дифрактограмм проводилось по данным картотеки PDF [12]. Дифрактограмма исходного образца (рис. 3) содержит рефлекс при углах 2θ порядка 44.7° , соответствующий фазе кристаллического Au (111). Отжиг при температуре 285°C не приводит к появлению новых рефлексов. Увеличение температуры отжига до 335°C ведет к формированию кристаллического Si (111) (рефлекс с максимумом при углах 2θ порядка 33.2°). Кроме того, рентгенограмма содержит рефлексы, которые, по-видимому, относятся к метастабильным силицидам золота определенного состава (Au_2Si (PDF#000-26-0725) и Au_5Si_2 (PDF#000-40-1140)) в различной кристаллографической ориентации, о чем свидетельствуют пики с максимумами при углах 2θ , равных 27.8 , 32.2 , 47.1 и 49.2° [12,13]. Помимо этого можно наблюдать рефлексы, соответствующие Au (200) и (220) с максимумами при углах 2θ порядка 52.0 и 76.7° соответственно. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 370°C приводит к практически полному исчезновению сигнала от фаз силицидов, что, по-видимому, обусловлено их распадом на отдельные кристаллические фазы Au и Si [13].

Таким образом, впервые получен *poly-Si* в результате Au/C a-SiO_x для температуры отжига 335°C и выше. Формирование кристаллической фазы Si подтверждается результатами спектроскопии КРС, РФА и ДОЭ. Показано, что в процессе отжига при 335°C *poly-Si* формируется в нижнем слое образца, при этом Au диффундирует в верхний слой. При увеличении темпера-

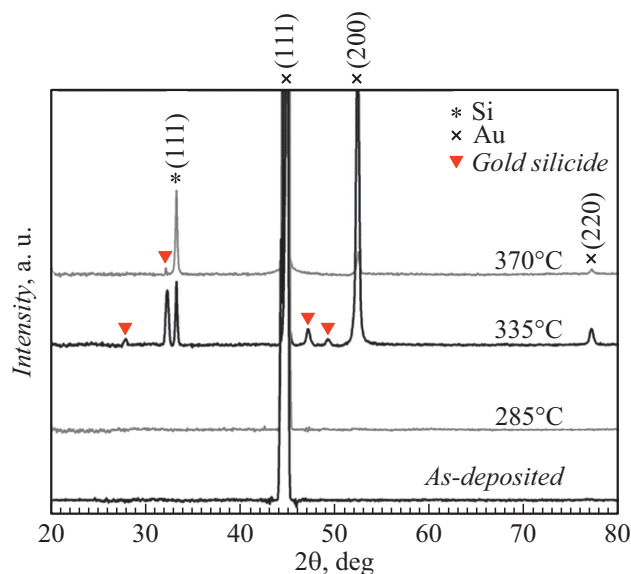


Рис. 3. Дифрактограммы исходного и отожженных образцов.

туры до 370°C механизм формирования *poly*-Si остается неизменным, однако возрастает скорость самого процесса. По-видимому, кристаллизация Si протекает путем формирования силицидов золота, которые практически полностью распадаются на кристаллические фазы Au и Si в процессе отжига при температуре 370°C в течение 10 h.

Благодарности

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

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10143).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Toko, T. Suemasu, J. Phys. D: Appl. Phys., **53**, 373002 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/ab91ec
- [2] J. Haschke, D. Amkreutz, B. Rech, Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 04EA04 (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.04EA04
- [3] P. Bellanger, M. Traoré, B.S. Sunil, A. Ulyashin, C. Leuvrey, C. Maurice, S. Roques, A. Slaoui, Thin Solid Films, **636**, 150 (2017). DOI: 10.1016/j.tsf.2017.05.040
- [4] Ch. Kishan Singh, T. Tah, K.K. Madapu, K. Saravanan, S. Ilango, S. Dash, J. Non-Cryst. Solids, **460**, 130 (2017). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.029
- [5] M. Aono, M. Takahashi, H. Takiguchi, Y. Okamoto, N. Kitazawa, Y. Watanabe, J. Non-Cryst. Solids, **358**, 2150 (2012). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.088
- [6] R.R. Chromik, L. Zavalij, M.D. Johnson, E.J. Cotts, J. Appl. Phys., **91**, 8992 (2002). DOI: 10.1063/1.1432774
- [7] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, S.Ya. Khmel, V.A. Volodin, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, Appl. Phys. A, **124**, 646 (2018). DOI: 10.1007/s00339-018-2070-y
- [8] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, E.A. Maximovskiy, V.A. Volodin, V.I. Vdovin, A.K. Gutakovskii, I.V. Korolkov, Mater. Lett., **261**, 127086 (2020). DOI: 10.1016/j.matlet.2019.127086
- [9] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, I.E. Merkulova, S.Y. Khmel, E.A. Maximovskiy, J. Non. Cryst. Solids, **518**, 43 (2019). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.015
- [10] A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, I.E. Merkulova, V.A. Volodin, M.R. Sharafutdinov, S.Y. Khmel, Vacuum, **152**, 319 (2018). DOI: 10.1016/j.vacuum.2018.03.055
- [11] O. Nast, S.R. Wenham, J. Appl. Phys., **88**, 124 (2000). DOI: 10.1063/1.373632
- [12] Powder diffraction file (International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 2010).
- [13] L. Hultman, A. Robertsson, H.T.G. Hentzell, I. Engström, P.A. Psaras, J. Appl. Phys., **62**, 3647 (1987). DOI: 10.1063/1.339244