

УДК 538.9, 539

DOI: 10.15372/PMTF202315332

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА СТРУКТУРУ ТОНКИХ ПЛЕНОК АМОРФНОГО СУБОКСИДА КРЕМНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОМ ОТЖИГЕ

Е. А. Баранов*, В. А. Непомнящих*,**, В. О. Константинов*,
В. Г. Шукин*, И. Е. Меркулова*, А. О. Замчий*, Н. А. Лунев*,**,
В. А. Володин**,***, А. А. Шаповалова****

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

** Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

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

**** Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mails: itpbaranov@gmail.com, v.nepomnyashchikh@g.nsu.ru, konstantinov@itp.nsc.ru,
ded@ngs.ru, itpmerkulova@gmail.com, zamchiy@gmail.com, nanochirik9@gmail.com,
v.volodin@g.nsu.ru, shapovalova@niic.nsc.ru

В вакуумной камере проведен электронно-пучковый отжиг тонкой пленки аморфного субоксида кремния со стехиометрическим коэффициентом, равным 0,5. Время экспозиции составило 10 мин при ускоряющем напряжении электронного пучка 1000 В и силе тока 75 мА. С помощью зондовых измерений и расчетов получено поперечное распределение плотности тока в пучке электронов, которое хорошо согласуется с нормальным распределением. Плотность тока на оси пучка составила $0,8 \text{ мА/мм}^2$. Установлено, что в результате электронно-пучкового отжига тонкой пленки аморфного субоксида кремния формируются наночастицы кристаллического кремния размером $(4,1 \pm 0,1) \text{ нм}$. Размеры кристаллитов не зависят от плотности тока пучка электронов, в отличие от степени кристалличности, которая уменьшается с 40 % на оси пучка до нуля (аморфная структура) на периферии. Предполагается, что в процессе образования нанокристаллического кремния происходит формирование жидкой фазы.

Ключевые слова: нанокристаллический кремний, электронно-пучковый отжиг, нестехиометрический оксид кремния, плотность тока электронного пучка

Введение. Тонкие пленки с включениями нанокристаллитов кремния (*nc-Si*) широко используются в фотонике и микроэлектронике [1, 2], поскольку обладают фотолюминесценцией в видимом диапазоне частот в соответствии с квантово-размерным эффектом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код проекта 22-79-10079) (диагностика тонких пленок) и в рамках государственного задания Института теплофизики СО РАН № АААА-А19-119061490008-3 (синтез и отжиг тонких пленок). Синтез тонких пленок осуществлен с использованием уникальной научной установки “Вакуумный газодинамический комплекс” Института теплофизики СО РАН. Оборудование для регистрации спектров КРС предоставлено центром коллективного пользования “ВТАН” НГУ, оборудование для регистрации спектров в ИК-диапазоне — центром коллективного пользования Института неорганической химии СО РАН.

© Баранов Е. А., Непомнящих В. А., Константинов В. О., Шукин В. Г., Меркулова И. Е.,
Замчий А. О., Лунев Н. А., Володин В. А., Шаповалова А. А., 2023

Обычно нанокристаллиты кремния формируются в результате разделения аморфной фазы на наночастицы кристаллического кремния и матрицу аморфного оксида кремния в процессе отжига тонких пленок аморфного субоксида кремния ($a\text{-SiO}_x$) при температуре более 750 °С [3]. Согласно проведенным ранее исследованиям, для того чтобы нанокристаллиты кремния обладали заданными фотолюминесцентными свойствами, они должны иметь определенный размер [4]. Поэтому наноструктурная модификация $a\text{-SiO}_x$ должна быть контролируемой. Модифицированный аморфный субоксид кремния, содержащий нанокристаллиты кремния, может формироваться в результате энергетического воздействия (термического [5], лазерного [6], импульсного фотонного [7] и электронно-пучкового [8] отжига).

При энергии электронного пучка не более 10 кэВ взаимодействие электронов с поверхностью полупроводниковой пленки приводит к преобразованию кинетической энергии электрона в тепло, которое распространяется по поверхности пленки и к подложке образца. Температура, а также скорость нагрева и охлаждения при таком способе обработки значительно больше температуры и скорости нагрева и охлаждения в печи. Регулируя энергию и плотность электронного пучка, можно контролировать процесс формирования нанокристаллитов кремния. В настоящее время связь между структурой тонкой пленки субоксида кремния и условиями электронно-пучкового отжига изучена недостаточно.

Следует отметить, что электронный пучок используется не только для отжига тонких пленок аморфного кремния и субоксида кремния, но и в процессах синтеза таких пленок. В работе [9] представлены результаты численного расчета и экспериментального исследования пленок кремния, создаваемых газоструйным плазмохимическим методом с использованием электронно-пучковой плазмы. Кроме того, оптическая электронно-пучковая диагностика используется при исследовании нейтральных и активированных свободных сверхзвуковых струй газа [10].

В данной работе исследуется влияние электронно-пучкового отжига на структуру аморфных тонких пленок субоксида кремния и определяются зависимости степени кристаллическости и размера кристаллита кремния от плотности тока пучка электронов.

1. Эксперимент. Тонкие пленки аморфного субоксида кремния были синтезированы методом плазмохимического осаждения смеси $\text{SiH}_4\text{-O}_2$ из газовой фазы на кварцевых (марка КУ-1, толщина 1 мм) и кремниевых (монокристаллический кремний марки КЭФ4.5, ориентация $\langle 100 \rangle$, толщина 420 мкм) подложках размером 18 × 18 мм с использованием индуктивного широкоапертурного источника высокочастотного излучения с мощностью 50 Вт и частотой 13,56 МГц.

Толщина исходных пленок $a\text{-SiO}_x$, осажденных на пластинах из монокристаллического кремния, определялась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа JEOL JSM-6700 F. Толщина пленки $a\text{-SiO}_x$, синтезируемой в течение 20 мин, составила 600 нм. Для исследования элементного состава осажденных пленок использовался метод рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Из атомарного соотношения кислорода и кремния был получен стехиометрический коэффициент $\chi = 0,5$ для тонких пленок аморфного субоксида кремния.

Электронно-пучковый отжиг пленок $a\text{-SiO}_x$ на кварцевых подложках осуществлялся в вакуумной камере при давлении, равном 10^{-4} Па. Электронный пучок генерировался с помощью электронной пушки на основе разряда с полым катодом [11]. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 1000 В, сила тока в пучке — 75 мА. Время экспозиции, равное 10 мин, регулировалось включением-выключением электронной пушки. Медный массивный подложкодержатель с установленным на нем образцом размещался перпендикулярно электронному пучку на расстоянии 180 мм от экстрактора (ускоряющего электрода).

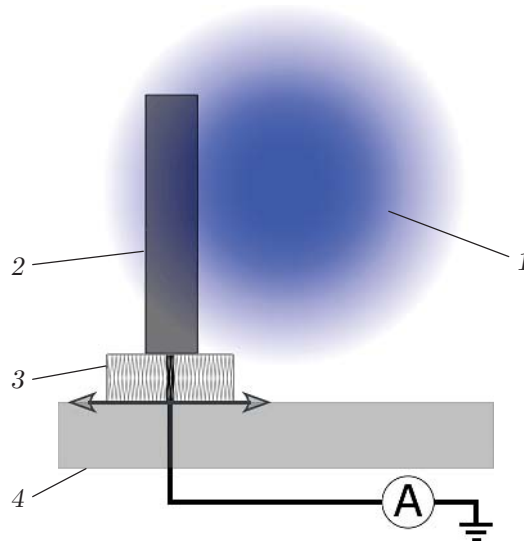


Рис. 1. Схема измерения силы тока в пучке электронов с использованием зондового метода:

1 — электронный пучок, 2 — вольфрамовый зонд, 3 — изолятор, 4 — координатный механизм

Размер кристаллитов кремния и степень кристалличности в отожженных пленках определялись с помощью метода комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000, в качестве источника возбуждения использовалось излучение Ar^+ -лазера с длиной волны 514 нм.

Для определения плотности распределения тока электронного пучка по его сечению проведены эксперименты с использованием зондового метода. Электрический зонд, представлявший собой вольфрамовую проволоку диаметром 1 мм и длиной 15 мм, размещался перпендикулярно электронному пучку, при этом центр зонда находился на оси пучка электронов. Зонд был установлен на координатном механизме, что позволяло перемещать его (рис. 1).

Непрерывное сканирование с постоянной скоростью, которая позволяет фиксировать данные о силе тока, поступающие с зонда, приводит к его нагреву и интенсификации вторичной эмиссии, что вносит существенную ошибку в экспериментальные данные. Поэтому был выбран следующий режим сканирования: зонд с большой скоростью перемещался в точку с заданной координатой, фиксировался в ней в течение 0,1 с и возвращался в исходную точку, которая находилась за пределами электронного пучка.

Следует отметить, что ранее зондовый метод использовался для измерения температуры и плотности электронов, функций распределения энергии электронов и потенциала плазмы в струе газа, активированной в электронно-пучковой плазме [12].

2. Распределение плотности тока электронного пучка по сечению. Поскольку размеры зонда не позволяли непосредственно измерять распределение плотности тока J в электронном пучке, были проведены расчеты, основанные на предположении о нормальном осесимметричном распределении плотности тока [13]. Для каждого положения зонда в эксперименте проводилось интегрирование расчетной плотности тока по сечению зонда размером 1×15 мм при различных значениях дисперсии распределения. Затем с помощью метода наименьших квадратов достигалось наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных значений силы тока I в зависимости от координаты зонда, в результате чего было найдено оптимальное значение дисперсии для расчетной функции. Это значение

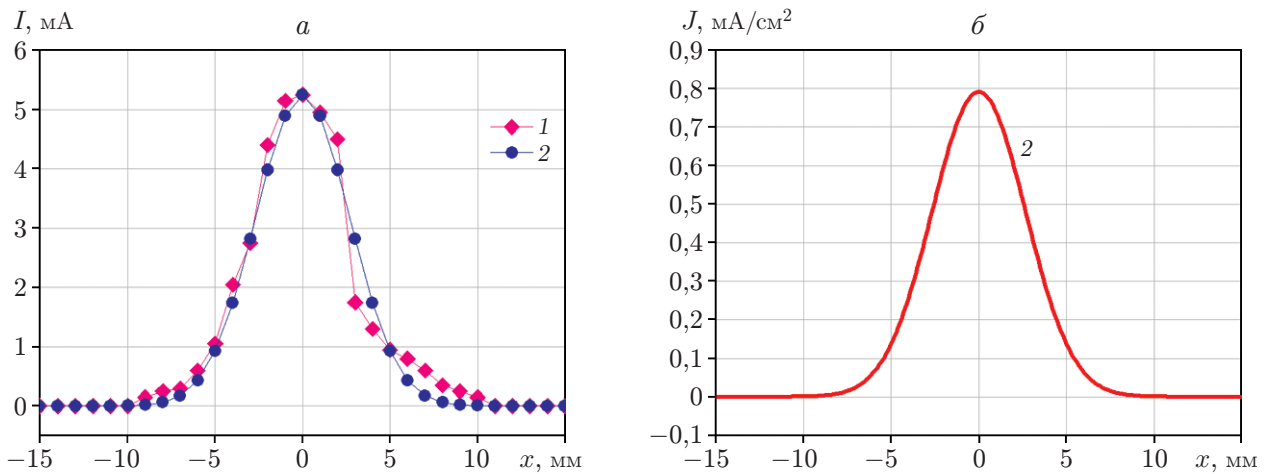


Рис. 2. Распределения силы тока (а) и плотности тока (б), регистрируемые зондом, по поперечному сечению пучка электронов:
 1 — эксперимент, 2 — расчет

использовалось для получения поперечного распределения плотности тока в пучке электронов.

На рис. 2,а представлены зависимости силы тока, регистрируемой зондом, от поперечной координаты электронного пучка, полученные в результате экспериментальных измерений и расчета. Экспериментальные точки расположены симметрично относительно оси пучка, максимальное значение силы тока, регистрируемое зондом, составляет 5,2 мА. Расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются, что подтверждает предположение о нормальном распределении плотности тока в поперечном сечении электронного пучка. С использованием расчетных данных получено распределение плотности тока в пучке электронов (рис. 2,б). Плотность тока на оси пучка составляет 0,8 мА/мм² и уменьшается до нуля на расстоянии $x = 9$ мм.

3. Электронно-пучковый отжиг. В результате электронно-пучкового отжига на поверхности образца формировалось круглое пятно диаметром 15 мм. Вдоль диаметра пятна с шагом 1 мм были записаны спектры КРС, представленные на рис. 3.

На всех спектрах присутствует пик в окрестности значения волнового числа $\nu = 515 \text{ см}^{-1}$, что соответствует наличию нанокристаллического кремния (*nc-Si*). С увеличением расстояния от центра области воздействия электронного пучка (оси пучка электронов) интенсивность данного пика уменьшается по сравнению с интенсивностью излучения при значении $\nu \approx 480 \text{ см}^{-1}$, что соответствует поперечной оптической моде аморфного кремния (*a-Si*).

Данные о размере кристаллита кремния, полученные с использованием спектров КРС по формулам в [14], приведены на рис. 4,а. Размер кристаллита кремния слабо зависит от плотности тока электронного пучка и находится в диапазоне $d = (4,1 \pm 0,1)$ нм. Вероятно, такая зависимость размера кристаллита от плотности тока пучка обусловлена формированием нанокристаллитов кремния из жидкой фазы в процессе остывания [15].

Согласно методу, описанному в работе [16], с использованием спектров КРС была проведена оценка степени кристалличности образца после электронно-пучкового отжига. Полученные зависимости степени кристалличности и плотности тока от положения точки, в которой проводятся измерения, относительно оси электронного пучка ($x = 0$) представлены на рис. 4,б.

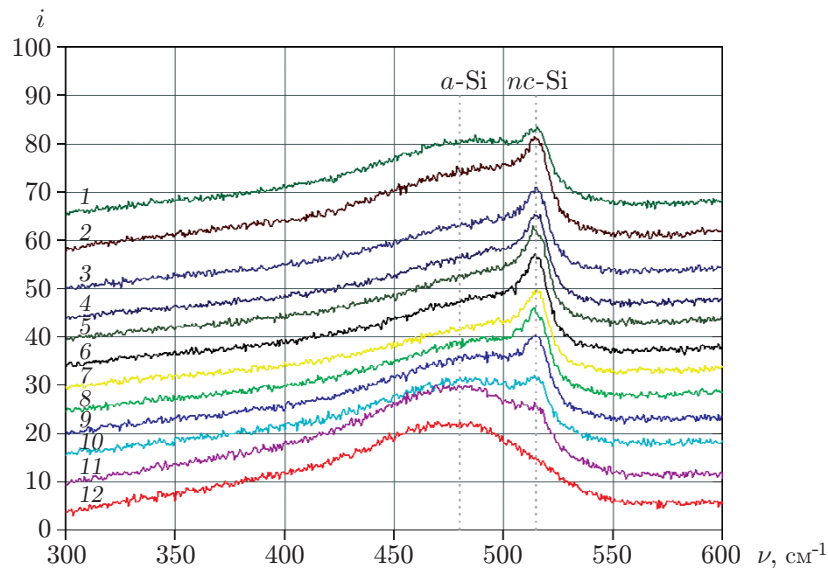


Рис. 3. Спектры КРС пленки $a\text{-SiO}_x$ после электронно-пучкового отжига:

1 — $x = -5$ мм, 2 — $x = -4$ мм, 3 — $x = -3$ мм, 4 — $x = -2$ мм, 5 — $x = -1$ мм, 6 — $x = 0$,
7 — $x = 1$ мм, 8 — $x = 2$ мм, 9 — $x = 3$ мм, 10 — $x = 4$ мм, 11 — $x = 5$ мм, 12 — $x = 6$ мм

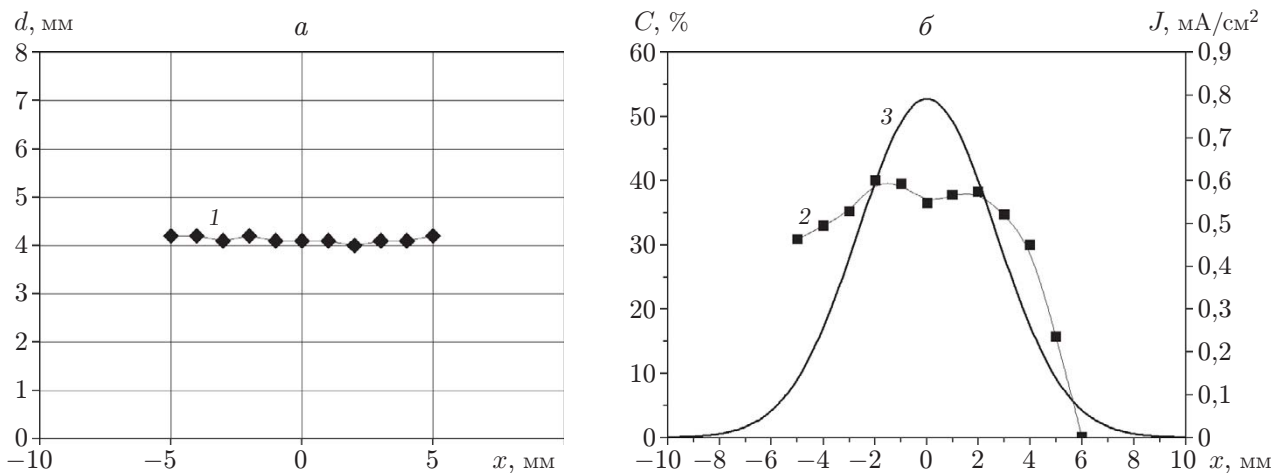


Рис. 4. Распределения размера кристаллита кремния d (1) (а), степени кристалличности C (2) и плотности тока J (3) (б) по поперечному сечению пучка электронов:

1, 2 — эксперимент, 3 — расчет

В диапазоне $x = -2 \div 2$ мм значение степени кристалличности $C \approx 40\%$, при $x = 6$ мм оно уменьшается до нуля. Значение степени кристалличности $C = 0$ свидетельствует о том, что в данной области образца аморфная структура исходной пленки не изменилась. Можно предположить, что в области воздействия электронного пучка, где плотности тока $J > 0,6$ mA/mm^2 , произошло превращение материала в жидкую фазу по всей толщине пленки субоксида кремния. С уменьшением плотности тока толщина слоя жидкой фазы уменьшается, достигая значения, равного нулю, при плотности тока $J = 0,05$ mA/mm^2 .

Заключение. С помощью электронно-пучкового отжига тонкой пленки аморфного субоксида кремния со стехиометрическим коэффициентом $\chi = 0,5$ получены пленки с включениями нанокристаллитов кремния.

Электронно-пучковый отжиг проводился в вакуумной камере в течение 10 мин при ускоряющем напряжении электронного пучка 1000 В и силе тока 75 мА. С помощью зондовых измерений и расчетов получено поперечное распределение плотности тока в пучке электронов, которое хорошо согласуется с нормальным распределением. Плотность тока на оси пучка составила 0,8 мА/мм².

Показано, что в результате электронно-пучкового отжига формируются наночастицы кристаллического кремния размером $d = (4,1 \pm 0,1)$ нм. При этом размеры кристаллитов не зависят от плотности тока пучка электронов, в отличие от степени кристалличности, которая уменьшается с 40 % в центре области воздействия электронного пучка до нуля (аморфная структура) на расстоянии 6 мм от оси пучка. Данные результаты позволяют предположить, что в процессе кристаллизации формируется жидкая фаза исходной пленки аморфного субоксида кремния. При этом в центре пятна воздействия электронного пучка происходит полное превращение пленки субоксида кремния в жидкую фазу. В процессе остывания расплава наблюдается рост нанокристаллитов кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou Zh., Bing Y., Jurgen M. On-chip light sources for silicon photonics // Light: Sci. Appl. 2015. V. 11. e358.
2. Yamada K., Tai T., Hidetaka N., et al. High-performance silicon photonics technology for telecommunications applications // Sci. Technol. Adv. Materials. 2014. V. 18. P. 283–293.
3. Gan J., Li Q., Hu Z., et al. Study on phase separation in a -SiO_x for Si nanocrystal formation through the correlation of photoluminescence with structural and optical properties // Appl. Surface Sci. 2011. V. 257. P. 6145–6151.
4. Veprek S., Maritza G. J. Photoluminescence from nanocrystalline silicon nc -Si, nc -Si/SiO₂ nanocomposites, and nc -Si oxidized in O₂ and treated in H₂O // J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, Films. 2015. V. 33. 043001.
5. Баранов Е. А., Замчий А. О., Лунев Н. А. и др. Высокотемпературный отжиг тонких пленок субоксида кремния, полученных методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой // ПМТФ. 2022. Т. 63, № 5. С. 33–41.
6. Do Y., Jeong D. Y., Lee S., et al. Remarkable improvement in foldability of poly-Si thin-film transistor on polyimide substrate using blue laser crystallization of amorphous Si and comparison with conventional poly-Si thin-film transistor used for foldable displays // Adv. Engng Materials. 2020. V. 22. 1901430.
7. Kurata K., Ohdaira K. Crystallization of electron beam evaporated a -Si films on textured glass substrates by flash lamp annealing // Japan. J. Appl. Phys. 2019. V. 58. SBBF10.
8. Amkreutz D., Haschke J., Kuhnappel S., et al. Silicon thin-film solar cells on glass with open-circuit voltages above 620 mV formed by liquid-phase crystallization // IEEE J. Photovoltaics. 2014. N 6. P. 1496–1501.
9. Шарафутдинов Р. Г., Сквородко П. А., Шукин В. Г., Константинов В. О. Осаждение пленок кремния с использованием газоструйного плазмохимического метода: эксперимент и газодинамическое моделирование // ПМТФ. 2018. Т. 59, № 5. С. 22–30.
10. Шарафутдинов Р. Г., Баранов Е. А., Хмель С. Я. Оптическая электронно-пучковая диагностика свободной сверхзвуковой струи азота, активированной электронно-пучковой плазмой // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37, № 24. С. 66–73.
11. Шукин В. Г., Константинов В. О., Морозов В. С. Высокоэффективный источник электронов с полым катодом для технологий осаждения тонких пленок и обработки поверхностей при форвакуумных давлениях // Журн. техн. физики. 2018. Т. 88, № 6. С. 914–919.

12. **Константинов В. О., Хмель С. Я.** Исследование потоков газов, активированных в электронно-пучковой плазме // ПМТФ. 2007. Т. 48, № 1. С. 3–10.
13. **Бочаров А. Н., Мурыгин А. В.** Экспериментальное исследование геометрических параметров электронного луча // Сиб. аэрокосм. журн. 2005. № 3. С. 191–195.
14. **Володин А. А., Сачков В. А.** Улучшенная модель локализации оптических фононов в нанокристаллах кремния // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2013. Т. 143, № 1. С. 100–108.
15. **Saager S.** Electron beam crystallization of amorphous silicon thin films // Proc. of the 2016 COMSOL conf., Munich (Germany), Oct. 12–14, 2016. S. 1., 2016. [Electron resource]. Режим доступа: <https://www.comsol.de/paper/electron-beam-crystallization-of-amorphous-silicon-thin-films-40231>.
16. **Li Z., Wei L., Yadong J., et al.** Raman characterization of the structural evolution in amorphous and partially nanocrystalline hydrogenated silicon thin films prepared by PECVD // J. Raman Spectroscopy. 2011. V. 42. P. 415–421.

*Поступила в редакцию 6/VI 2023 г.,
после доработки — 20/VI 2023 г.
Принята к публикации 26/VI 2023 г.*
