

УДК 544.032.65

Золото-индуцированная кристаллизация аморфного нестехиометрического оксида кремния, инициированная наносекундными лазерными импульсами*

**Ф.А. Самохвалов^{1,2}, Н.И. Смирнов^{1,2}, А.А. Родионов^{1,2}, А.О. Замчий^{1,2},
Е.А. Баранов¹, Ю.Г. Шухов², А.С. Федотов³, С.В. Старинский^{1,2}**

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

²*Новосибирский государственный университет*

³*Белорусский государственный университет, Минск*

E-mail: faddeysamokhvalov@gmail.com

Тонкие пленки поликристаллического кремния имеют широкое применение в полупроводниковой промышленности. Одним из методов получения таких структур на дешевых и легкоплавких подложках является металл-индуцированная кристаллизация, поскольку использование металла (например, золота) как катализатора в процессе кристаллизации аморфного полупроводника позволяет существенно снизить температуру отжига. Однако время металл-индуцированной кристаллизации составляет несколько десятков часов, в отличие от метода лазерно-индуцированной кристаллизации. В настоящей работе впервые предлагается объединить преимущества методов лазерно-индуцированной и золото-индуцированной кристаллизации. Авторами получены режимы лазерной обработки тонких пленок нестехиометрического оксида кремния ($\alpha\text{-SiO}_{0,1}$) с использованием излучения наносекундной длительности с длиной волны инфракрасного диапазона, обеспечивающие формирование поликристаллического кремния.

Ключевые слова: золото-индуцированная кристаллизация, нестехиометрический оксид кремния, лазерный отжиг.

Введение

Известно, что тонкие пленки поликристаллического кремния (poly-Si) используются в широком круге полупроводниковых устройств, включая высокоэффективные солнечные элементы [1], световые датчики и жидкокристаллические дисплеи [2]. Массовое производство подобного оборудования предполагает удешевление его компонентов, например, путем замены дорогостоящих тугоплавких подложек на стекло и пластик. Однако

* Исследование по лазерному отжигу выполнено при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ (грант № 20-58-04021); синтез пленок золота и исследование их свойств выполнены за счет гранта РНФ № 22-79-10079, <https://rscf.ru/project/22-79-10079/>.

подложки из таких легкоплавких материалов ограничивают круг возможных методов получения poly-Si. В частности, в этом случае неприменим классический высокотемпературный отжиг тонких пленок аморфного кремния (a-Si). Существенно снизить температуру отжига a-Si позволяет метод металл-индуцированной кристаллизации (МИК) [3]. Присутствие слоя металла толщиной, как правило, в несколько десятков нанометров способствует ослаблению ковалентных кремниевых связей на границе раздела a-Si/металл, что приводит к уменьшению энергии активации процесса кристаллизации. В зависимости от вида металла температура отжига может быть снижена на несколько сотен градусов. Так, для золота (Au) процесс кристаллизации a-Si наступает уже при 175 °С [4].

К существенным недостаткам метода МИК относится длительность процесса отжига, которая составляет несколько десятков часов. Снизить характерные времена процесса позволяет лазерно-индуцированная кристаллизация (ЛИК) [5]. Однако из-за неоднородности исходного покрытия, а также вероятностного процесса появления дефектов в структуре происходит локальное изменение ее поглощающих свойств, что может приводить к нежелательной деструкции пленки. В настоящей работе впервые предлагается объединить преимущества методов МИК и ЛИК. Предполагается, что использование золота в качестве катализатора, индуцирующего кристаллизацию, позволит существенно снизить характерную температуру процесса, а следовательно, исключить деструкцию материала из-за пробойного поглощения излучения в пленке. Кроме того, в работе установлены режимы лазерной обработки с использованием излучения наносекундной длительности с длиной волны инфракрасного (ИК) диапазона, обеспечивающие формирование поликристаллического кремния.

Описание эксперимента

В процессе эксперимента тонкая пленка Au осаждалась на предварительно очищенные подложки из плавленого кварца размером 12×18 мм² методом термовакuumного напыления. Толщина пленки Au измерялась на основе спектров пропускания по методу, изложенному в работе [6], и составила 30 нм. Далее методом магнетронного распыления на образец осаждалась тонкая пленка аморфного нестехиометрического оксида кремния (аморфный субоксид кремния, a-SiO_x) для формирования структуры «кварц/Au/a-SiO_x». Также были получены образцы на подложках из монокристаллического кремния (c-Si) с подслоем термического оксида кремния (t-SiO₂) для анализа сколов полученного композита методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом микроскопе JEOL JSM-6700F. На СЭМ-изображении профиля синтезированного композита хорошо видна структура образцов c-Si/t-SiO₂/Au/a-SiO_x до лазерного воздействия (рис. 1). Пленка золота толщиной 30 нм имеет сплошную структуру, что согласуется с результатами спектрофотометрических измерений. Пленка a-SiO_x также является сплошной, а ее толщина составляет 130 нм.

Для определения стехиометрии a-SiO_x пленка без слоя золота была нанесена на подложку c-Si. Из спектров пропускания ИК-диапазона был определен стехиометрический коэффициент исходных пленок a-SiO_x, который составил $x = 0,1$ [7]. Отжиг полученных композитов осуществлялся излучением Nd-YAG-лазера с длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульса 11 нс с гауссовым пространственным профилем. Плотность энергии F_0 на поверхности образца варьировалось в диапазоне 0,01–0,75 Дж/см², количество импульсов во всех экспериментах составляло 50, а частота — 7 Гц. После лазерного воздействия степень кристалличности материала исследовалась с помощью метода

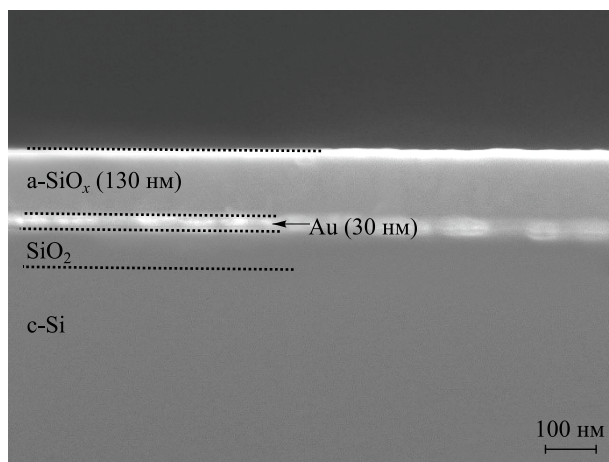


Рис. 1. СЭМ-изображение поперечного сечения структуры «с-Si/t-SiO₂/Au/a-SiO_x».

спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС были получены на приборе T64000 Horiba Jobin-Yvon с использованием лазерного возбуждения на длине волны 514 нм. Лазерный луч фокусировался в пучок диаметром менее 2 мкм.

Результаты и обсуждение

Согласно результатам спектрофотометрического исследования (спектры в данной работе не представлены), поглощательная способность а-SiO_x в ИК-области спектра достаточно мала — оптические свойства образца здесь практически неизменны до и после нанесения полупроводникового покрытия. Это свидетельствует о том, что излучение поглощается пленкой золота, после чего происходит перенос тепла в верхний слой композитного материала (рис. 1). Глубина поглощения ИК-излучения для золота составляет $(4\pi k/\lambda)^{-1} \sim 15$ нм, где k — коэффициент поглощения [8]. Таким образом, согласно закону Бугера – Ламберта – Брэгга, до 85 % энергии поглощается в слое золота.

Типичный снимок поверхности композита после 50 импульсов лазера приведен на рис. 2а. Соответствующий профиль плотности энергии лазерного излучения представлен на рис. 2б. Здесь энергия в пучке распределена в соответствии с выражением $F = F_0 \exp(2\pi^2/S_{\text{eff}})$, где $F_0 = 2E/S_{\text{eff}} = 1,8$ Дж/см² — пиковая плотность энергии излучения (E — полная энергия в пучке), а $S_{\text{eff}} = 0,5$ мм² — эффективная площадь фокусировки излучения, определяемая по критерию e^2 [8]. Видно, что при достижении локальной плотности энергии значения $F = 0,33$ Дж/см² исходная поверхность (область 1 на рис. 2а) существенно модифицируется. Область модификации (область 2 на рис. 2а) заключена между $F = 0,33 - 1,3$ Дж/см². При превышении значения локальной плотности энергии 1,3 Дж/см² происходит деструкция композита (область 3 на рис. 2а) и наблюдается полный унос материала с поверхности подложки.

Для получения данных о кристалличности материала образец был изучен с помощью метода комбинационного рассеяния света. Спектры КРС исходных пленок (область 1 на рис. 2а) а-SiO_x (см. рис. 3а) воспроизводят эффективную плотность колебательных состояний связей Si–Si, и они характерны для аморфной структуры материала [8]. Спектры комбинационного рассеяния света композита, полученные в пятне после воздействия лазерного

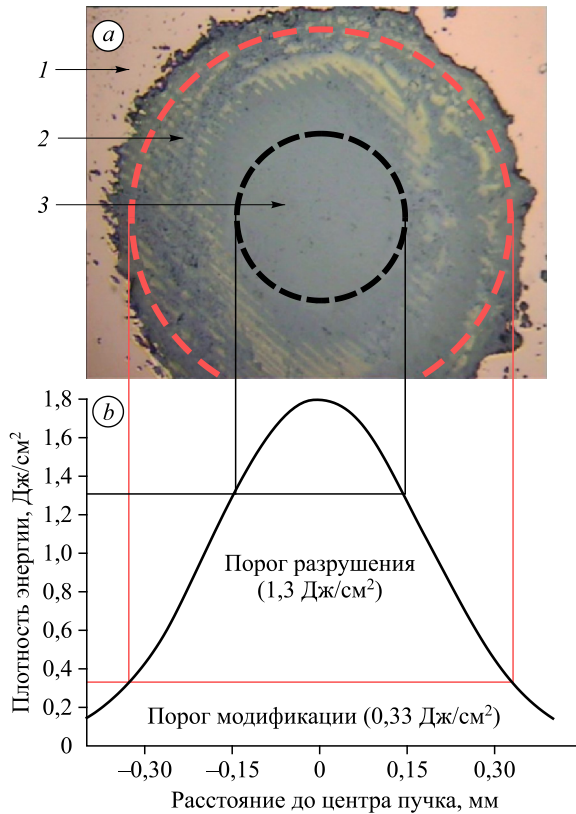
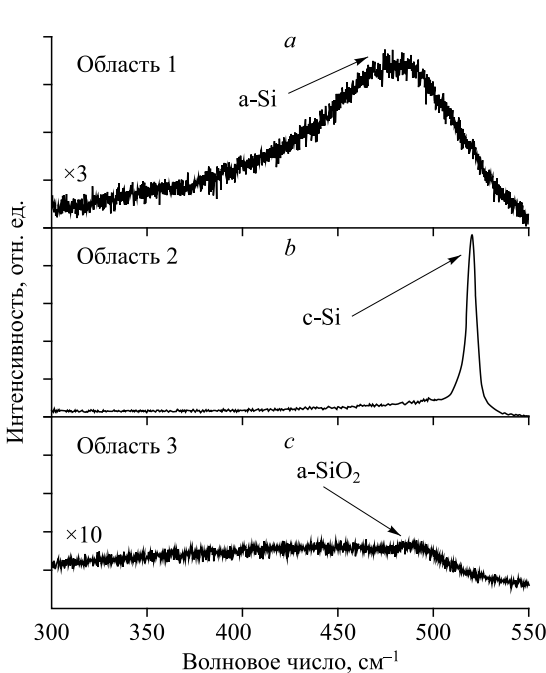


Рис. 2. Снимок поверхности композита после воздействия 50 лазерными импульсами (а) и профиль интенсивности лазерного пучка (б).

Масштаб оси абсцисс и снимка (а) идентичны; красные линии обозначают порог модификации материала, черные линии — порог деструкции; 1 — исходный вид поверхности, 2 — область модификации, 3 — область деструкции композита.



излучения в области 2, ограниченной диапазоном плотности энергии 0,33 – 1,3 Дж/см², представлены на рис. 3б. На спектрах присутствует характерный пик при 520 см⁻¹. Это свидетельствует о том, что в результате лазерного воздействия имел место процесс кристаллизации аморфного субоксида кремния с образованием поликристаллического кремния. На рис. 3с представлен спектр из центра пятна (область 3 на рис. 2а), характерный для плавленого кварца (SiO₂), что подтверждает процесс деструкции покрытия.

Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света для исходной пленки a-SiO_x (а), модифицированной пленки (poly-Si) (б), плавленого кварца (SiO₂) (с).

Заключение

Впервые представлена возможность золото-индуцированной кристаллизации тонких пленок $a\text{-SiO}_x$, инициированная лазерным воздействием. Показано, что поглощение излучения происходит в пленке золота, а не в пленке $a\text{-SiO}_{0,1}$. Найдено, что согласно КРС-спектроскопии лазерную обработку, которая обеспечивает формирование поликристаллического кремния, необходимо осуществлять пучками с пиковой плотностью энергии в диапазоне $0,33 - 1,3 \text{ Дж/см}^2$.

Список литературы

1. Varlamov S., Dore J., Evans R., Ong D., Eggleston B., Kunz O., Schubert U., Young T., Huang J., Soderstrom T., Omaki K., Kim K., Teal A., Jung M., Yun J., Pakhuruddin Z.M., Egan R., Green M.A. Polycrystalline silicon on glass thin-film solar cells: A transition from solid-phase to liquid-phase crystallised silicon // Solar. Energy Materials Solar. Cells. 2013. Vol. 119. P. 246–255.
2. Brotherton S.D. Polycrystalline silicon thin film transistors (Poly-Si TFTs) // Handbook of Visual Display Technology. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. P. 647–673.
3. Toko K., Suemasu T. Metal-induced layer exchange of group IV materials // J. Phys. D. Appl. Phys. 2020. Vol. 53, No. 37. P. 373002–373019.
4. Pereira L., Águas H., Martins R.M., Fortunato E., Martins R. Polycrystalline silicon obtained by gold metal induced crystallization // J. Non-Crystalline Solids. 2004. Vol. 338–340 (1 Spec. Iss.). P. 178–182.
5. Bronnikov K., Dostovalov A., Cherepakhin A., Mitsai E., Nepomniaschiy A., Kulinich S., Zhizhchenko A., Kuchmizhak A. Large-scale and localized laser crystallization of optically thick amorphous silicon films by near-IR femtosecond pulses // Materials (Basel). 2020. Vol. 13, № 22. P. 5296–5306.
6. Starinskiy S.V., Safonov A.I., Sulyaeva V.S., Rodionov A.A., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. An optical method for determination of the mass thickness of thin gold films with arbitrary morphology // Thin Solid Films. 2020. Vol. 714. P. 138392–138399.
7. Zamchiy A.O., Baranov E.A., Starinskiy S.V., Lunev N.A., Merkulova I.E. Fabrication of polycrystalline silicon thin films by gold-induced crystallization of amorphous silicon suboxide // Vacuum. 2021. Vol. 192. P. 110462–110466.
8. Starinskiy S.V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V. Laser-induced damage thresholds of gold, silver and their alloys in air and water // Applied Surface Sci. 2017. Vol. 396. P. 1765–1774.

*Статья поступила в редакцию 17 ноября 2022 г.,
после доработки — 7 декабря 2022 г.,
принята к публикации 8 декабря 2022 г.*