

07

Влияние скорости лазерной обработки на кристаллизацию кремния в двухслойной структуре алюминий/кремний на гибкой полиимидной подложке

© Л.Д. Волковойнова, А.В. Козловский, В.В. Галушка, С.Б. Вениг, А.А. Сердобинцев

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
E-mail: volkovoinovald@sgu.ru

Поступило в Редакцию 5 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 10 февраля 2025 г.

Принято к публикации 11 февраля 2025 г.

Исследовано влияние скорости обработки инфракрасным импульсным лазерным излучением двухслойной тонкопленочной структуры алюминий/кремний на гибкой полиимидной подложке на ее состав, кристаллическую структуру и морфологию поверхности. Для этого сформировано несколько линий со скоростями перемещения лазера 100–300 мм/с. Образцы изучались методами комбинационного рассеяния света, энергодисперсионного анализа и атомно-силовой микроскопии. Проведенное комплексное изучение обработанных участков позволило выделить до семи областей, различающихся структурой кремниевого слоя. В результате исследований выявлены полностью кристаллизованные и содержащие в себе смесь кристаллической и аморфной фазы области.

Ключевые слова: гибкая электроника, кристаллизация кремния, металл-индуцированная кристаллизация кремния, индуцированная лазером кристаллизация кремния, инфракрасный лазер.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.10.60335.20106

Гибкая электроника в настоящее время является одной из интенсивно развивающихся областей. В рамках этого направления создаются аккумуляторы, датчики, электронная кожа [1–4]. При создании гибких электронных устройств используется аморфный кремний (*a*-Si) [5,6], поскольку получение поликристаллического кремния (*pc*-Si) затруднено высокой температурой его кристаллизации, превышающей температуру плавления гибких полимерных подложек. Однако *pc*-Si превосходит *a*-Si по ряду параметров. В частности, эффективность оптико-электрического преобразования для *a*-Si составляет всего 14 %, в то время как для *pc*-Si 22–26 % [7]. Для того чтобы решить проблему разрушения гибких полимерных подложек при получении на них *pc*-Si-покрытия, авторами была разработана методика металл-индуцированной лазер-стимулированной (МИЛС) кристаллизации Si [8].

Применение упомянутой выше методики позволяет создать пленки *pc*-Si при пониженном влиянии на подложку, тем самым сохранив ее целостность [8–10]. Суть МИЛС заключается в облучении импульсным инфракрасным (ИК) лазером двухслойной структуры подложка/*a*-Si/металл. Слой металла играет роль поглощающего слоя, который затем передает энергию *a*-Si путем теплопередачи. Поскольку *a*-Si и полимерная подложка практически прозрачны для ИК-излучения (показатель поглощения на длине волны 1064 нм для *a*-Si составляет 60.75 см^{-1} [11], для используемого чаще всего в качестве подложки полиимида (ПИ) — 4.95 см^{-1} [12]), поглощение ИК-излучения осуществляется только слоем металла (например, использованные

в наших работах [8–10] металлы Al и Ni характеризуются показателями поглощения $1.0927 \cdot 10^6$ [13] и $1.3854 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ [14] соответственно), что позволяет избежать разрушения гибкой подложки. Цель настоящей работы заключается в детальном изучении влияния скорости обработки (скорости перемещения лазерного луча) на формирование *pc*-Si по МИЛС-методике.

Исследуемые образцы представляли собой двухслойную структуру из слоев *a*-Si (толщина 1 мкм) и Al (толщина 100 нм) [7], последовательно напыленных методом магнетронного распыления на ПИ-пленку толщиной 0.5 мм. Формирование образцов осуществлялось в установке Nexdep (Angstrom Engineering, Канада), оснащенной двумя магнетронными источниками с дисковыми мишенями диаметром 76 мм. Наличие двух магнетронных источников в вакуумной камере позволяло проводить процесс напыления слоев *a*-Si и Al без нарушения вакуума. Остаточное давление в камере составляло не более $2 \cdot 10^{-5} \text{ Торр}$, перед напылением в камеру напускался аргон чистотой 99.999 % до достижения рабочего давления $3.4 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$.

После напыления образцы подвергались обработке импульсным лазерным излучением с длиной волны 1064 нм и диаметром пятна 20 мкм на установке МиниМаркер-2 (Лазерный центр, Россия). На образце было создано пять линий путем однократного сканирования лазерным лучом. Каждая линия формировалась с определенной скоростью сканирования (100, 150, 200, 250, 300 мм/с). Другие параметры излучения были зафиксированы: частота следования импульсов 99 кГц, длительность импульса 100 нс, мощность 0.2 Вт.

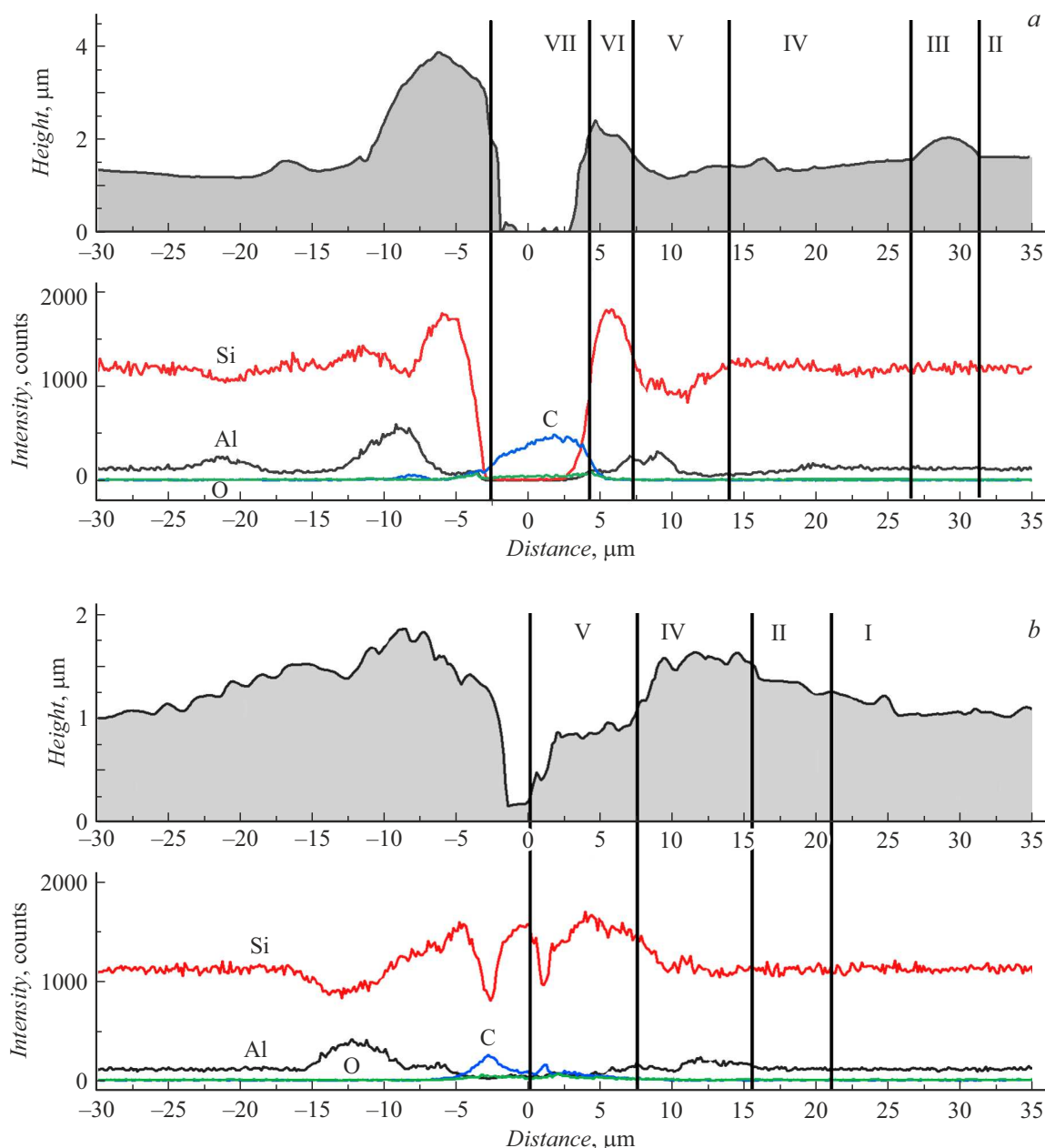


Рис. 1. Сопоставление профилей поверхности (сверху) и состава (снизу) для линии, созданной при скорости 100 (а) и 300 mm/s (b).

Исследования структуры Si после лазерной обработки проводились методом комбинационного рассеяния света (КРС) на КРС-микроскопе InVia (Renishaw, Великобритания). Использовался лазер с длиной волны 532 nm, при мощности излучения 0.125 mW размер пятна лазера равнялся 1.3 μm. Поперек каждой линии были зарегистрированы спектры КРС в 40 точках с шагом 1 μm.

Исследования химического состава образцов после обработки осуществлялись с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Mira II LMU (Tescan, Чехия), оснащенного приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДА) (Oxford Instruments, Великобритания). Энергия первичного пучка электронов равнялась 15 keV.

Морфология поверхности исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовой станции NTEGRA-Spectra (NT-MDT, Россия). Сканирование осуществлялось в полуконтактном режиме, разрешение составляло 512 × 512 точек. Скорость сканирования варьировалась в диапазоне от 0.2 до 0.5 Hz. Обработка данных проводилась с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.66.

Перечисленный набор исследовательских методик позволил провести комплексный анализ обработанных двухслойных структур на гибкой ПИ-подложке. На рис. 1 представлено сопоставление типичных экспериментальных данных АСМ и ЭДА, полученных при

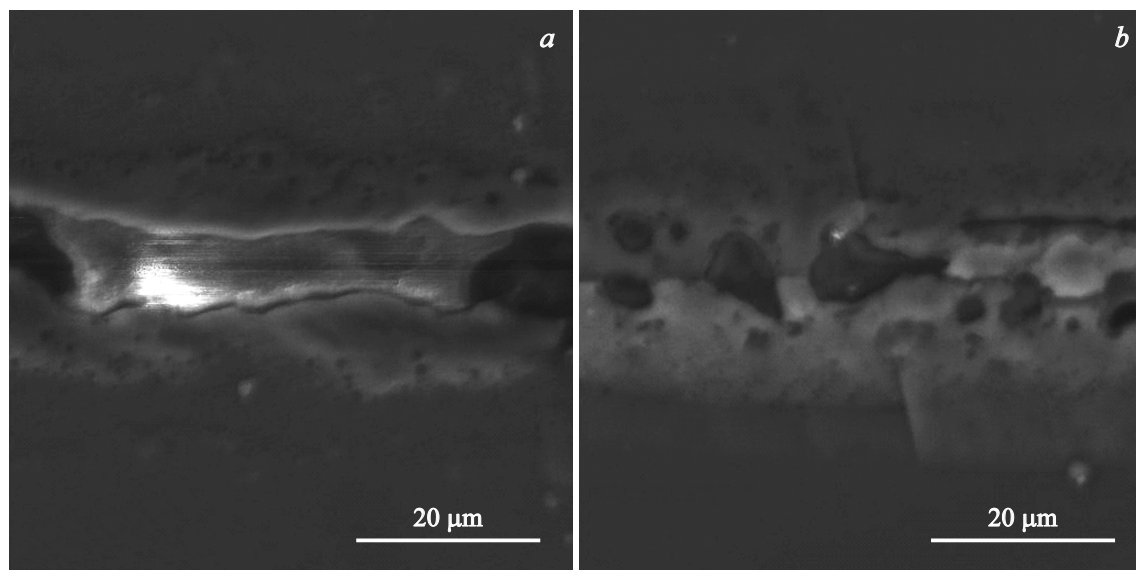


Рис. 2. СЭМ-изображения линий, созданных при скорости 100 (а) и 300 mm/s (b).

поперечном профилировании линий, сформированных при скоростях 100 и 300 mm/s. Некоторая несимметричность профилей обусловлена, вероятнее всего, гибкостью ПИ-подложки, приводящей к небольшим искажениям фокусировки лазерного луча в процессе обработки. Следует отметить, что совмещение профилей АСМ и ЭДА носит несколько условный характер, так как позиционироваться в одном и том же месте образца на двух различных установках не представляется возможным. Поэтому на рис. 1 представлены наиболее типичные профили для исследованных образцов.

На рис. 2 приведены СЭМ-изображения участков линий, полученных при скоростях 100 и 300 mm/s. На рис. 2, а видна область оголенного полиимида в центре линии, полученной при скорости перемещения лазера 100 mm/s. В центре линии, полученной при скорости 300 mm/s (рис. 2, b), также можно заметить небольшие участки оголенного полиимида. Линии окружают валики застывшего материала, что соответствует профилям АСМ (рис. 1).

На основании результатов КРС-, АСМ- и ЭДА-измерений оказалось возможным выделить до семи областей в окрестности сформированных линий, различающихся структурой и составом. Отметим, что визуально на СЭМ-изображениях линий (рис. 2) выделяется гораздо меньшее количество областей, поэтому анализ проводился на основании результатов КРС, АСМ и ЭДА. Области обозначены римскими цифрами на рис. 1: область I соответствует не затронутому лазерной обработкой участку поверхности образца, область VII — участку непосредственно в центре линии. Наименьшей скорости перемещения лазера (100 mm/s) соответствует наибольшая поглощенная образцом энергия лазерного излучения, так как расстояние между соседними импульсами минимально. Поэтому для линии, полученной

при этой скорости, модифицированный лазером участок оказался столь большим, что область I оказалась за границами скана (рис. 1, а). При увеличении скорости и, как следствие, уменьшении поглощенной энергии лазерного излучения часть областей исчезает, а модифицированная область сужается. Так, для линии 300 mm/s (максимальная скорость перемещения лазера, минимальная поглощенная энергия) можно выделить лишь четыре области (рис. 1, b).

На рис. 3 показано изменение границ областей с увеличением скорости перемещения лазерного луча. Дополнительно отмечен радиус лазерного пятна по уровню $1/e^2$.

Поскольку лазерный луч имеет гауссово распределение, максимум поглощаемой энергии приходится на центр обрабатываемой линии, что приводит к полному удалению Al и Si и оголению ПИ-подложки (рис. 3, а). Таким образом формируется область VII. Область VI обнаруживается только при минимальной скорости перемещения лазера и характеризуется как пиками ПИ, так и пиком ТО-моды *pc-Si*. Появление этой области обусловлено нарушением целостности слоя *pc-Si* при большой поглощенной энергии. При длительности импульса 100 ns по краям участка, на который оказывается лазерное воздействие, формируется валик *pc-Si*, выдавленного на периферию давлением пара [15]. Так образуется область V, на которой фиксируется интенсивный сигнал ТО-моды *pc-Si*, при этом сигнала от *a-Si* не обнаруживается. Доля Al в области V для образца, сформированного при скорости перемещения лазера 100 mm/s, и в области IV для образца при 300 mm/s несколько превышает долю Al в исходном образце (рис. 1). Это объясняется переносом аблированного Al из области VII, который вносит вклад в формирование валиков по краям линии, что можно заметить по профилям АСМ на рис. 1.

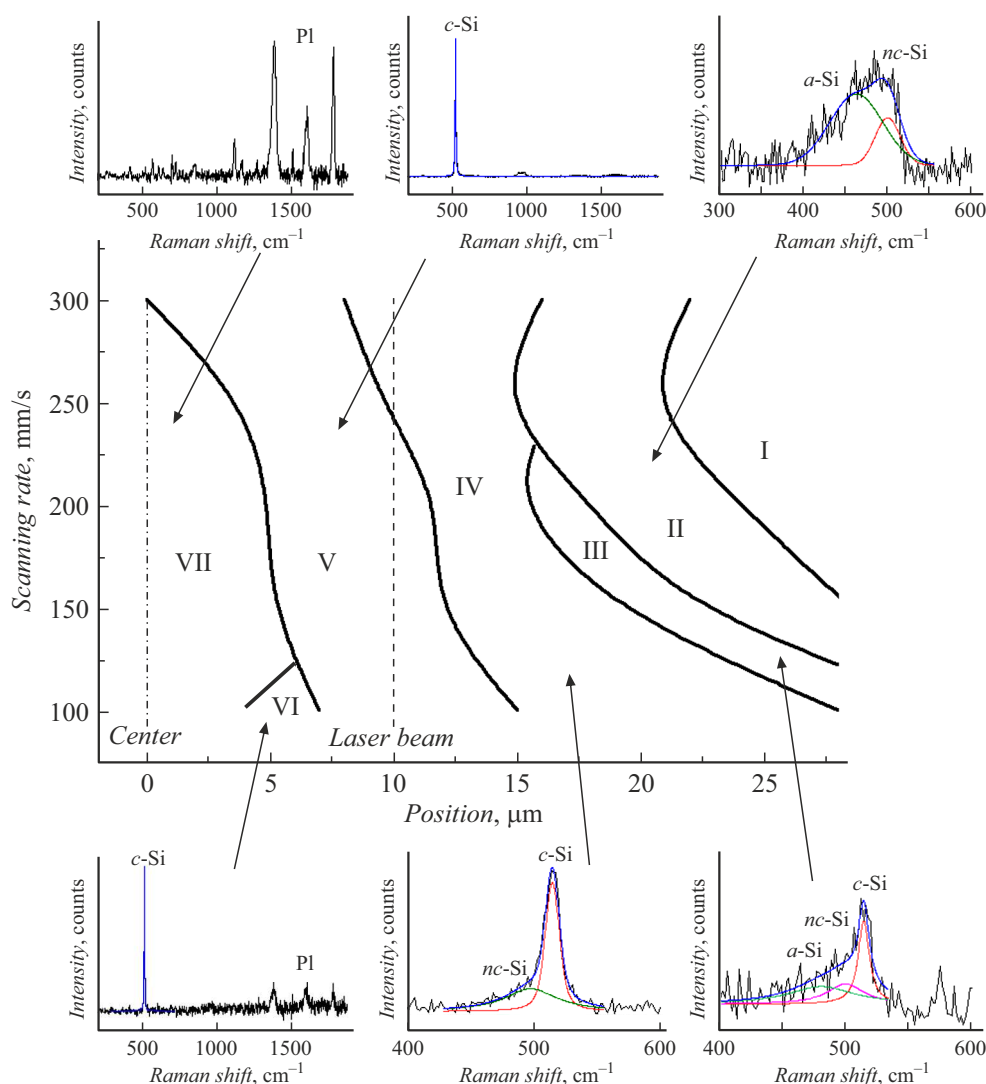


Рис. 3. Изменение границ областей при варьировании скорости перемещения лазера. На вставках приведены типичные спектры КРС для некоторых областей. Штриховой линией отмечен радиус лазерного пятна.

Сигнал КРС от ТО-моды *pc*-Si в области IV менее интенсивен, чем в области V, при разложении пика обнаруживается компонента, которую, вероятно, можно отнести к нанокристаллическому кремнию (*nc*-Si) с размером кристаллитов 1–2 нм [16]. Область IV практически полностью находится за пределами пятна лазера и, следовательно, получает энергию только за счет теплопередачи по слою Si. Тем не менее этой энергии оказалось достаточно для частичной кристаллизации Si-слоя.

Для области III характерен КРС-спектр *a*-Si с примесью *nc*-Si и *pc*-Si, а в области II фиксируются только *a*-Si и *nc*-Si. Для этих двух областей при выделении пиков были использованы известные параметры для ширины пика на половине его высоты (полуширина моды): для *a*-Si значение полуширины составило 63 cm^{-1} [17], для ТО-моды пика *nc*-Si — 30 cm^{-1} . Область III является переходной и обнаруживается только при малых скоро-

стях перемещения лазера (100–200 мм/с). Для областей II и III характерно такое же содержание Al и Si, как и для необработанной области I. Исходя из этого можно сделать вывод, что слой Al в данных областях не аблится, но его целостность нарушается из-за теплового воздействия. Это позволяет фиксировать КРС-сигнал от Si через просветы в нарушенном слое Al.

Как видно из рис. 3, повышая скорость обработки, можно добиться минимизации области VII, что указывает на перспективность получения с помощью методики МИЛС сплошных *pc*-Si-покрытий большой площади на гибких подложках.

В результате комплексного исследования обработанных ИК-лазером двухслойных образцов Al/Si на гибкой ПИ-подложке было выделено семь областей, различающихся по своей структуре и составу. Было предложено объяснение процессов, происходящих при воздействии излучения на структуру, которое подтверждается прове-

денными исследованиями. Суть предложенного механизма заключается в следующем. При облучении области в участке, на который пришелся максимум энергии луча, происходит абляция как Al, так и Si, и в данном месте происходит оголение ПИ. При этом формируется валик, который полностью кристаллизован. Испаренный Al частично осаждается обратно на поверхность образца на границе лазерного пятна. Обнаружено, что кристаллизация Si происходит и за пределами лазерного пятна, что обусловлено процессами теплопередачи. Показано, что при облучении двухслойной структуры Al/Si импульсным ИК-лазерным излучением возможно формирование протяженных областей *pc*-Si при сохранении целостности ПИ-подложки.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФНФ № 23-22-00047 (<https://rscf.ru/project/23-22-00047/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.A. Hashemi, S. Ramakrishna, A.G. Aberle, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 685 (2020). DOI: 10.1039/c9ee03046h
- [2] W. Liu, Y. Liu, Z. Yang, C. Xu, X. Li, *Nature*, **617**, 717 (2023). DOI: 10.1038/s41586-023-05921-z
- [3] J.H. Jang, S. Li, D.-H. Kim, J. Yang, M.K. Choi, *Adv. Electron. Mater.*, **9** (9), 2201271 (2023). DOI: 10.1002/aelm.202201271
- [4] K.-N. Wang, Z.-Z. Li, Z.-M. Cai, L.-M. Cao, *npj Flex. Electron.*, **8**, 33 (2024). DOI 10.1038/s41528-024-00318-y
- [5] J.Y. Lee, J.E. Ju, C. Lee, S.M. Won, K.J. Yu, *Int. J. Extr. Manuf.*, **6** (4), 042005 (2024). DOI: 10.1088/2631-7990/ad492e
- [6] S. Kim, V.Q. Hoang, C.W. Bark, *Nanomaterials*, **11** (11), 2944 (2021). DOI: 10.3390/nano11112944
- [7] H. Kang, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **726**, 012001 (2021). DOI: 10.1088/1755-1315/726/1/012001
- [8] A.A. Serdobintsev, I.O. Kozhevnikov, A.V. Starodubov, P.V. Ryabukho, V.V. Galushka, A.M. Pavlov, *Phys. Status Solidi A*, **216**, 1800964 (2019). DOI: 10.1002/pssa.201800964
- [9] А.А. Сердобинцев, А.М. Карташова, П.А. Демина, Л.Д. Волковойнова, И.О. Кожевников, В.В. Галушка, *ЖТФ*, **94** (3), 497 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57390.319-23 [A.A. Serdobintsev, A.M. Kartashova, P.A. Demina, L.D. Volkovoyanova, I.O. Kozhevnikov, V.V. Galushka, *Tech. Phys.*, **69** (3), 469 (2024)].
- [10] А.А. Сердобинцев, А.М. Карташова, П.А. Демина, Л.Д. Волковойнова, И.О. Кожевников, *ФТТ*, **65** (12), 2132 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56741.5111k [A.A. Serdobintsev, A.M. Kartashova, P.A. Demina, L.D. Volkovoyanova, I.O. Kozhevnikov, *Phys. Solid State*, **65** (12), 2046 (2023). DOI: 10.61011/PSS.2023.12.57660.5111k].
- [11] D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, J. Stuchlík, *Thin Solid Films*, **541**, 12 (2013). DOI: 10.1016/j.tsf.2013.04.129
- [12] R.H. French, J.M. Rodríguez-Parada, M.K. Yang, R.A. Derryberry, M.F. Lemon, M.J. Brown, C.R. Haeger, S.L. Samuels, E.C. Romano, R.E. Richardson, in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC)* (IEEE, 2009), p. 000394. DOI: 10.1109/PVSC.2009.5411657
- [13] K.M. McPeak, S.V. Jayanti, S.J.P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, D.J. Norris, *ACS Photon.*, **2**, 326 (2015). DOI: 10.1021/ph5004237
- [14] W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **38**, 1013 (2009). DOI: 10.1063/1.3243762
- [15] Д.С. Поляков, А.А. Шамова, Г.Д. Шандыбина, *Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Физико-химические процессы в конденсированных средах, иницируемые лазерным нагревом* (ИТМО, СПб., 2023).
- [16] С.В. Гайслер, О.И. Семенова, Р.Г. Шарафутдинов, Б.А. Колесов, *ФТТ*, **46** (8), 1484 (2004). [S.V. Gaisler, O.I. Semenova, R.G. Sharafutdinov, B.A. Kolesov, *Phys. Solid State*, **46** (8), 1528 (2004). DOI: 10.1134/1.1788789].
- [17] И.Е. Тыщенко, В.А. Володин, *ФТП*, **46** (10), 1309 (2012). [I.E. Tyschenko, V.A. Volodin, *Semiconductors*, **46** (10), 1286 (2012). DOI: 10.1134/S106378261210018].