

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА ПОРОШКА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА АЛЮМИНИЙ-ИНДУЦИРОВАННУЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© В. И. Павленко, А. И. Городов, Н. И. Черкашина, Д. А. Рыжих*, А. Ю. Ручий

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова,
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46

* E-mail: sinebokd@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 ноября 2023 г.
После доработки 29 декабря 2023 г.
Принята к публикации 29 декабря 2023 г.

Методами рентгеновской дифракции, ИК-Фурье-спектроскопии, лазерной гранулометрии исследованы фазовый состав, строение, размер частиц и агломератов, образующихся при отжиге порошка, полученного из гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости в присутствии алюминиевой пудры (5–10 мас%). Обнаружено, что изменение температуры отжига (от 550 до 700°C) влияет на средний размер индивидуальных частиц, а содержание алюминиевой добавки влияет на размер агломератов. Увеличение температуры термообработки способствует уменьшению среднего диаметра одиночных частиц. Наибольшим размером агломератов характеризуются образцы, содержащие 10% алюминиевой пудры. В свою очередь образование поликристаллической фазы кремния из аморфной кремнеземсодержащей порошкообразной системы в области температур твердофазовых реакций зависит от размеров частиц и агломератов. Показано, что для образования поликристаллического кремния из образцов, содержащих более крупные агломераты, необходимо повышение температурного режима отжига при одинаковой длительности проведения процесса. Минимальная температура отжига для начала формирования поликристаллического кремния составила 550°C, необходимое количество алюминиевой пудры — 5%.

Ключевые слова: металл-индуцированная кристаллизация; диоксид кремния; алюминий-индуцированная кристаллизация; поликристаллический кремний; степень кристалличности

DOI: 10.31857/S0044461823090025; EDN: IPPLXL

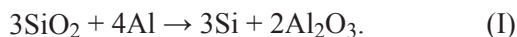
Поликристаллический кремний занимает промежуточное положение между аморфным, в структуре которого отсутствует дальний порядок, и мелкокристаллическим кремнием. Этот материал обладает высокой технологичностью и устойчивостью к внешним воздействиям благодаря своим свойствам, которые определяются его структурой, наличием примесей, типом и размерами зерен [1].

В последние годы растет интерес к разработке низкотемпературных способов получения поликри-

сталлического кремния. Одним из перспективных методов формирования поликристаллов является металл-индуцированная кристаллизация, при применении которой для снижения температуры образования кристаллических зерен в основном используют Au, Al или Ni [2–4]. Температура и скорость процесса кристаллизации Si зависит от вида и соотношения исходных материалов, например, в системе пленок a-Si/Al в зависимости от толщины слоев время полной кристаллизации при 450°C изменяется в широ-

ком диапазоне (от десятков минут до сотен часов), а сочетание Au (20 нм)/а-SiO_x (150 нм) способствует формированию поликристаллического Si при 375°C за 10 ч [2, 5].

Образование кремния путем восстановления кремнезема алюминием описывается уравнением реакции



В работе [6] приведен анализ термодинамической возможности протекания данной реакции с учетом фазовых переходов. Количественный выход кремния 97–100% достигается при высоких температурах (от 500 до 1000°C), изменение давления, согласно исследованию, несущественно влияет на протекание реакции.

Анализ работ [7, 8] показал, что при нанесении тонкого слоя алюминия на поверхность подложки из диоксида кремния очень медленная реакция образования поликристаллического кремния начинается при температуре 500°C. Однако в смесях порошков реакция между Al и кремнеземом с заметной скоростью идет только при высокой температуре, превышающей 800°C.

Цель работы — установление температурных режимов образования поликристаллического кремния методом алюминий-индуцированной кристаллизации из аморфного порошка диоксида кремния, полученного из гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость ГКЖ 136-41 (ООО «ОПТОВЫЕ БАЗЫ»), представляющую собой этилгидросилоксановый олигомер, не имеющий цвета и механических примесей, и алюминиевую пудру ПАП-2 (ООО «НМК»).

Для получения кремнеземсодержащей порошкообразной системы в гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость добавляли от 5 до 10% Al пудры (процентное соотношение рассчитано исходя из массы выхода сухого SiO₂). Гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость и алюминиевую пудру перемешивали и нагревали в емкости из нержавеющей стали при температуре до 250°C. Измерения температуры смеси проводили пирометром (Мегон 16350, ООО «Мегон»). Вещество периодически помешивали, через 40 мин начинался процесс гелеобразования, и спустя еще 20 мин гель полностью переходил в порошкообразное состояние,

после чего нагрев прекращали. После полученное вещество перетирали в керамической ступке.

Полученное порошкообразное вещество подвергли отжигу в муфельной печи ПМ-14М1-1250Т (ООО «ЭВС») при разных температурах 450–1250°C. Нагрев вещества в печи до заданной температуры осуществлялся постепенно. Время выдержки — 5 ч.

Для идентификации кристаллических фаз в полученном порошке использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (ThermoTechno LLC) с источником CuK_α. Диапазон углов измерения 2θ = 4°–64°, съемка асимметричная компланарная, угол падения — скользящий α = 3° (θ-scan). Пики на рентгенограммах идентифицировали с использованием базы ICDD (International Centre for Diffraction Data) JCPDF.

Проведен расчет степени кристалличности, основанный на измерении вклада кристаллических и аморфных веществ в картину дифракции. Степень кристалличности, рассчитанная по пикам дифрактограмм, — это условная величина, находящаяся в линейной зависимости от истинной степени кристалличности, которая определяется как отношение содержания кристаллической фазы к общему количеству вещества. Расчет производился по формуле

$$СК = \frac{S_{кр}}{S_{кр} + S_{ам}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где S_{кр} и S_{ам} — площади кристаллических рефлексов и аморфных гало соответственно.

Для исследования строения полученных образцов применялся ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 (Bruker Optik GmbH LLC). Регистрацию инфракрасных спектров проводили в спектральном диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹.

Для получения увеличенных изображений образцов порошка, полученного после отжига, использовали оптический микроскоп Warszawa Biolar PI (PZO LLC). Обработку изображений, определение средних размеров индивидуальных частиц и агломератов каждого образца проводили в программе ImageJ [Wayne Rasband (NIH)].

Гранулометрический анализ исследуемых объектов проводили методом лазерного рассеяния на приборе Analysette 22 Nano Tec Plus (Fritsch LLC).

Обсуждение результатов

Полученный из гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости без добавления Al пудры SiO₂ имеет аморфную структуру, что подтверждает наличие гало с углами 2θ = 10.52° и 2θ = 20.90° (рис. 1, а).

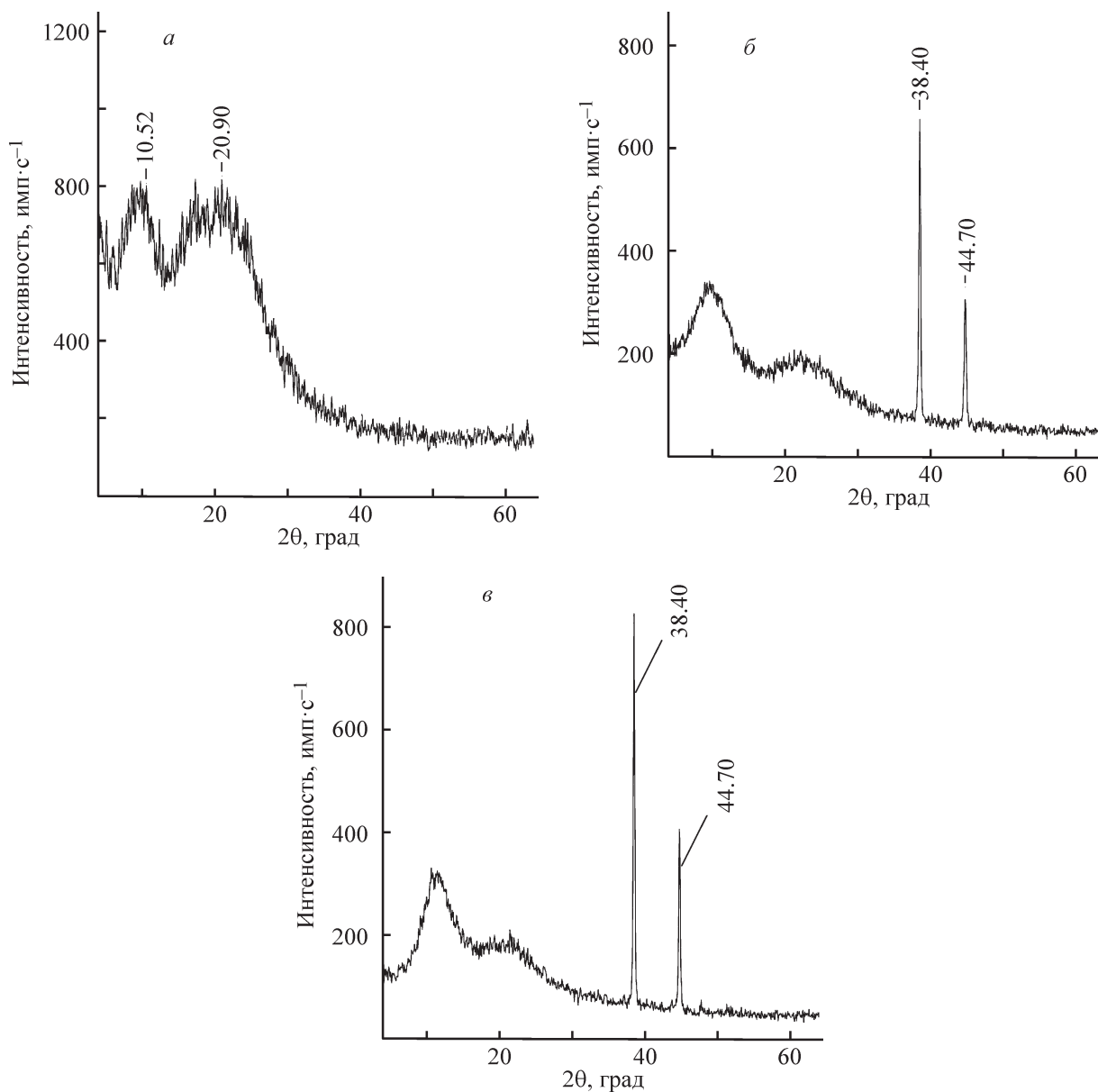


Рис. 1. Рентгенограммы образцов SiO_2 , полученных из гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости: а — без добавок, б — с добавлением 5% Al, в — 10% Al.

Образцы кремнеземсодержащих порошков, полученных с добавлением Al пудры (5 и 10%), имеют в составе аморфный диоксид кремния. Выраженные на рентгенограмме (рис. 1, б, в) пики $2\theta \approx 38.4^\circ$ и $2\theta \approx 44.7^\circ$ относятся к Al.* Разная интенсивность дифракционных отражений алюминия связана с разным содержанием металла в образце.

После отжига порошков, полученных с добавлением Al пудры, при температуре 450°C наблюдается уширение аморфного гало, что может быть связано с наличием следов мелкокристаллических фаз.

Выраженные пики на рентгенограммах (рис. 2, а, б) в области углов $2\theta \approx 38^\circ$ и $2\theta \approx 44^\circ$ относятся к Al.**

При увеличении температуры отжига до 550°C на рентгеновском спектре образца с добавлением 5% Al пудры (рис. 2, в) появляются пики, соответствующие Si*** кристаллической структуры, выраженные углами $2\theta \approx 28^\circ$, $2\theta \approx 47^\circ$, $2\theta \approx 56^\circ$, пики Al сохранены. В образце с добавлением 10% Al пудры при тех же параметрах отжига кристаллический Si не образовался (рис. 2, г). Анализ результатов рентгенографии

** Там же.

*** Карточка PDF № 75-589.

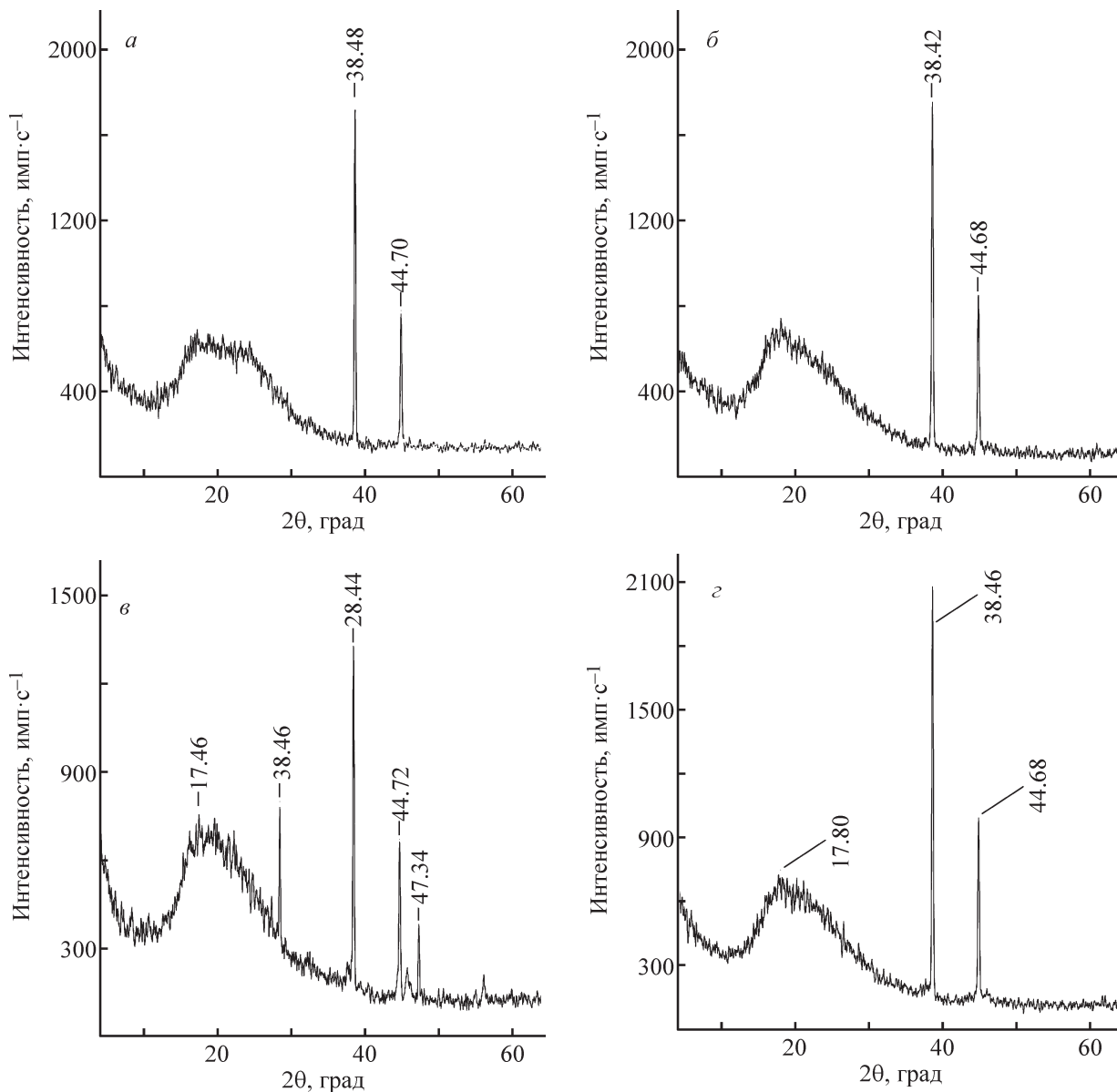


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных в результате термического отжига кремнеземсодержащих порошков: *a* — 5% Al, $T = 450^\circ\text{C}$; *б* — 10% Al, $T = 450^\circ\text{C}$; *в* — 5% Al, $T = 550^\circ\text{C}$; *г* — 10% Al, $T = 550^\circ\text{C}$; *д* — 5% Al, $T = 700^\circ\text{C}$; *е* — 10% Al, $T = 700^\circ\text{C}$; *ж* — 5% Al, $T = 1100^\circ\text{C}$; *з* — 10% Al, $T = 1100^\circ\text{C}$; *и* — 5% Al, $T = 1250^\circ\text{C}$; *к* — 10% Al, $T = 1250^\circ\text{C}$.

показывает, что образование поликристаллического кремния в образце с добавлением 10% Al пудры начинается при температуре отжига от 700°C (рис. 2, *е*). Также в ходе эксперимента установлено, что при температуре выше 1100°C в образцах образуется Al_2O_3^* (рис. 2, *ж*–*з*). На рентгенограмме образца с добавлением 10% Al пудры сохраняются пики, относящиеся к кристаллическому кремнию, а в образце с 5% Al пудры поликристаллический кремний практически отсутствует. При температуре отжига 1250°C и вре-

мени выдержки 5 ч в образцах образуется кристобалит.** Пики, соответствующие Al, не выражены.

С увеличением температуры происходит снижение степени кристалличности, определенной по дифракционным пикам Al (табл. 1). При этом степень кристалличности Al больше в образцах с добавлением 10% Al пудры, чем в образцах с 5% Al пудры. Также следует отметить, что степень кристалличности Si повышается с увеличением температуры отжига от 450 до 700°C , но снижается при температуре 1100°C .

* Карточка PDF № 17-1862.

** Карточка PDF № 71-785.

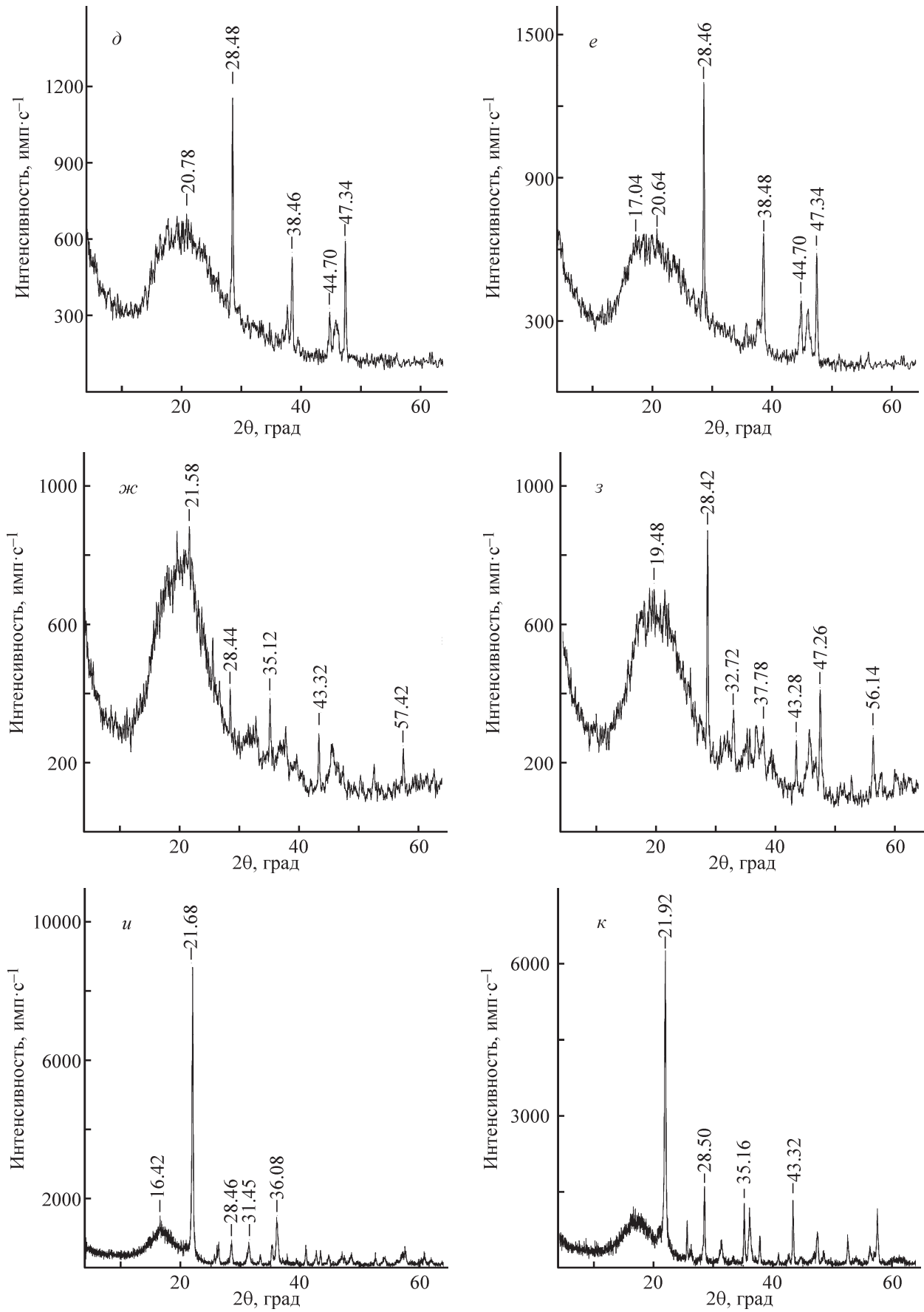


Рис. 2. Продолжение.

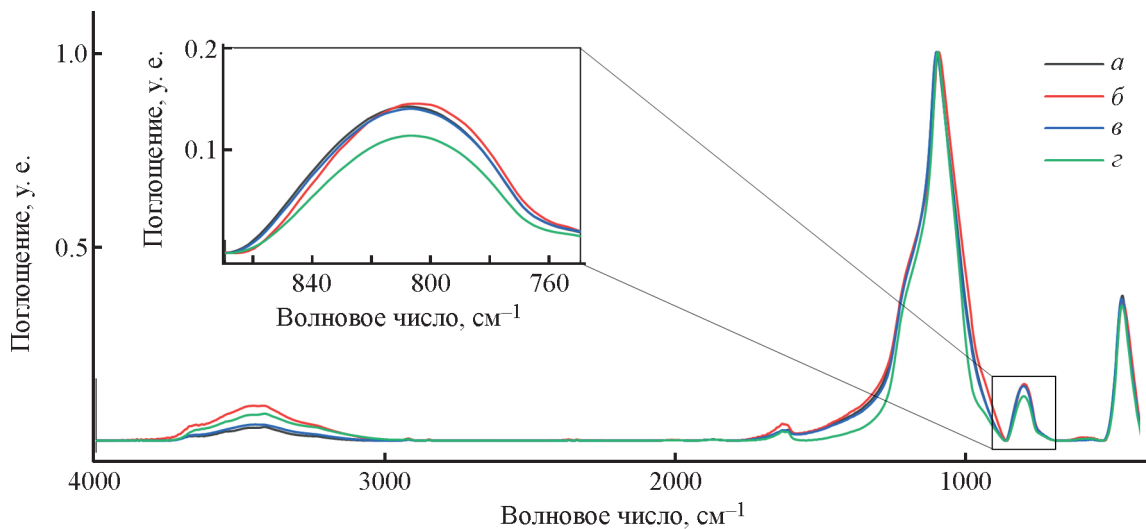


Рис. 3. ИК-спектры образцов, полученных в результате термического отжига кремнеземсодержащих порошков: *a* — 5% Al, $T = 550^\circ\text{C}$; *b* — 10% Al, $T = 550^\circ\text{C}$; *v* — 5% Al, $T = 700^\circ\text{C}$; *z* — 10% Al, $T = 700^\circ\text{C}$.

При температуре 1250°C образуется кристобалит, следовательно, кристаллизуется не Si, а SiO_2 , это и объясняет снижение степени кристалличности Si.

На ИК-спектрах образцов, полученных в результате термического отжига кремнеземсодержащих порошков (рис. 3), появляются полосы, характерные для SiO_2 . Полосы поглощения с вершинами $1107\text{--}1103$ и $808\text{--}806\text{ см}^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи Si—O—Si , $470\text{--}466\text{ см}^{-1}$ — деформационным колебаниям связей Si—OH и Si—O—Si . На спектре образцов, отожженных при температуре 700°C , проявляется полоса поглощения 570 см^{-1} , отнесенная к симметричным Si—O—Si -колебаниям кремнекислородных тетраэдров силоксанов [7]. На ИК-спектрах образцов, полученных с добавлением 10% Al пудры, проявляется полоса слабой интенсивности 1873 см^{-1} , вызванная симметричным искривлением и растяжением Si—O -связей. На спектрах образцов с добавлением 5% Al пудры данная полоса отсутствует.

Несмотря на относительно высокие температуры отжига (свыше 450°C), в исследуемых образцах присутствует вода, о чем свидетельствуют полосы поглощения в области $1640\text{--}1620$ (деформационные колебания молекул адсорбированной воды), $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ (колебания O—H в молекуле воды) [9]. Присутствие молекул воды в образцах, возможно, связано с высокой гигроскопичностью синтезированных порошков.

Смещение или появление новых полос поглощения на исследуемых ИК-спектрах отсутствует. Изменение молекулярного строения полученных веществ при разных режимах температурного отжига

по данным ИК-спектроскопии выражается лишь в незначительном изменении интенсивности пиков.

По результатам гранулометрии можно заключить, что распределение частиц в синтезированном порошке полимодально (рис. 4). Первая мода характеризует индивидуальные частицы, вторая и третья моды предположительно связаны с образованием агломератов.

С повышением температуры (от 550 до 700°C) независимо от содержания добавленного порошка

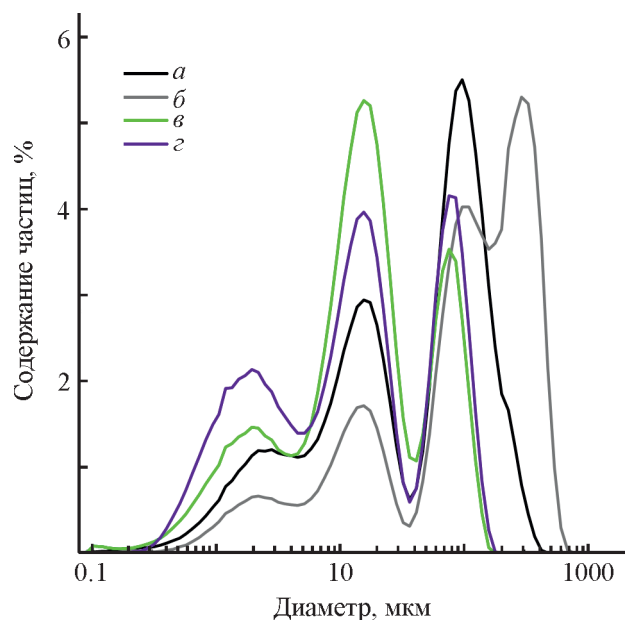


Рис. 4. Распределение частиц по размерам в образцах, полученных в результате термического отжига кремнеземсодержащих порошков: *a* — 5% Al, $T = 550^\circ\text{C}$; *b* — 10% Al, $T = 550^\circ\text{C}$; *v* — 5% Al, $T = 700^\circ\text{C}$; *z* — 10% Al, $T = 700^\circ\text{C}$.

Таблица 1

Показатели степени кристалличности отожженных кремнеземсодержащих порошков

Температура отжига, °С	Степень кристалличности, %			
	расчет выполнен по пикам Si (PDF № 75-589)		расчет выполнен по пикам Al (PDF № 85-1327)	
	5% Al пудры	10% Al пудры	5% Al пудры	10% Al пудры
450	<1%	<1%	4.33	5.48
550	3.42	<1%	3.84	5.85
700	4.51	4.59	2.22	3.05
1100	2.13	3.98	1.42	1.64

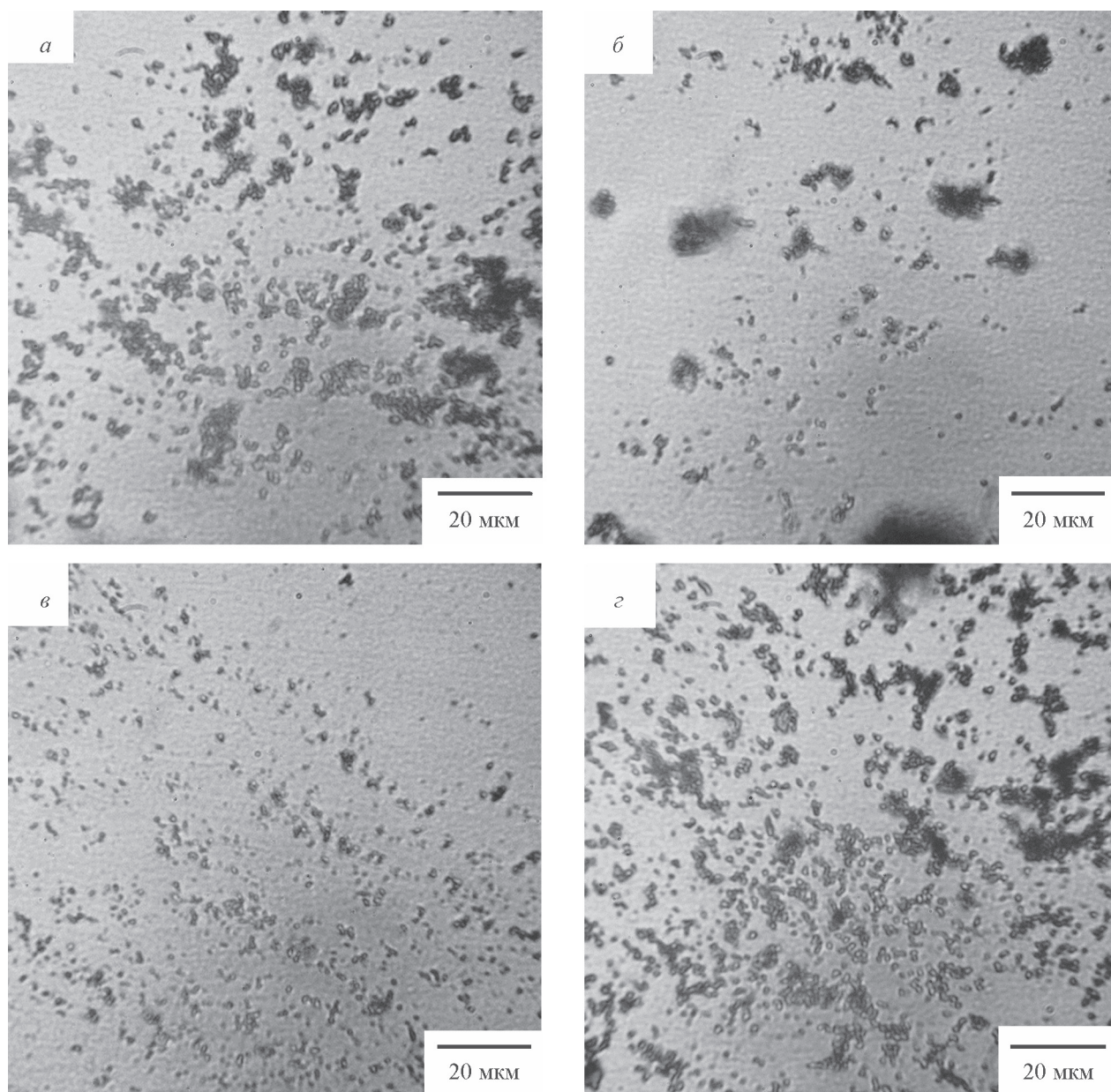


Рис. 5. Изображения образцов, полученных в результате термического отжига кремнеземсодержащих порошков: а — 5% Al, $T = 550^\circ\text{C}$; б — 10% Al, $T = 550^\circ\text{C}$; в — 5% Al, $T = 700^\circ\text{C}$; г — 10%, $T = 700^\circ\text{C}$.

Таблица 2

Данные о распределении частиц в образцах термообработанных кремнеземсодержащих порошков, содержащих Al

Температура отжига, °С	Характеристики отожженных порошков					
	с добавлением 5% Al пудры			с добавлением 10% Al пудры		
	модальный диаметр, мкм	удельная поверхность, см ² ·см ⁻³	средний размер индивидуальных частиц, мкм	модальный диаметр, мкм	удельная поверхность, см ² ·см ⁻³	средний размер индивидуальных частиц, мкм
550	87.93	9807	2.2	274.07	7180	1.02
700	14.26	16271	1.09	72.36	17814	0.90

алюминия средний размер отдельных частиц уменьшается (табл. 1, 2; рис. 5). В то же время уменьшение степени кристалличности Al способствует уменьшению среднего модального диаметра частиц в образце, т. е. приводит к уменьшению размеров агломератов. Отсутствие на рентгенограмме образца, полученного с добавлением 10% Al пудры и отожженного при температуре 550°C (рис. 2, з), ярко выраженных пиков, соответствующих кристаллической фазе Si, вероятно, также связано с размером частиц и агрегатов. Реакции взаимодействия твердых веществ в порошкообразном состоянии при отсутствии жидкой фазы в редких случаях проходят до конца, а их скорость зависит от концентрации компонентов на границе раздела фаз. Увеличение содержания алюминия в процессе отжига при 550°C с 5 до 10% приводит к увеличению размеров агрегатов и уменьшению удельной поверхности с 9807 до 7180 см²·см⁻³ соответственно. Несмотря на увеличение содержания Al в системе, его количество, связанное непосредственно с единицей поверхности SiO₂, уменьшается, что приводит к снижению скорости реакции, и выделение кристаллической фазы кремния в данных температурно-временных условиях не происходит.

Выводы

Проведенное исследование показало, что температура образования поликристаллического кремния методом алюминий-индуцированной кристаллизации кремнеземсодержащего порошка, полученного из гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости и алюминиевой пудры, зависит от содержания Al. Так, в порошкообразной системе, содержащей 5% Al, поликристаллы Si формируются при 550°C, а с 10% Al — при более высокой (700°C) температуре отжига. Смещение температуры процесса алюминий-индуцированной кристаллизации при увеличении в по-

рошковой системе алюминиевого компонента связано с образованием крупных агломератов.

Таким образом, для снижения температуры образования кремния методом алюминий-индуцированной кристаллизации порошкообразных систем необходимо уменьшить размер агломератов, например, снизить содержание алюминия до 5%. Степень образования поликристаллической фазы кремния можно регулировать изменением температуры и времени отжига.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России № FZWN-2023-0004 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. И. Павленко и Н. И. Черкашина участвовали в постановке целей и задач исследования; Н. И. Черкашина и А. И. Городов разработали методику эксперимента; Д. А. Рыжих и А. Ю. Ручий получили образцы кремнеземсодержащих порошков, проводили отжиг при разных температурах, осуществляли пробоподготовку объектов анализа; Д. А. Рыжих провела расчет степени кристалличности полученных образцов; В. И. Павленко установил фазовый состав продуктов с использованием базы данных ICDD JCPDF, интерпретировал полученные результаты; Н. И. Черкашина — получение и анализ микрофото-

графий образцов; А. И. Городов проводил исследования методом ИК-Фурье-спектроскопии; А. Ю. Ручий осуществлял обработку результатов гранулометрического анализа.

Информация об авторах

Павленко Вячеслав Иванович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3464-1880>

Городов Андрей Иванович, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5530-3282>

Черкашина Наталья Игоревна, д.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0161-3266>

Рыжих Дарья Александровна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8886-6022>

Ручий Артём Юрьевич
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2617-5624>

Список литературы

- [1] 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. V. 192. ID 110462. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110462>
- [2] Lunev N. A., Zamchiy A. O., Baranov E. A., Меркулова И. Е., Константинов В. О., Корольков И. В., Максимовский Е. А., Володин В. А. Золотоиндуцированная кристаллизация тонких пленок аморфного субоксида кремния // *Письма в Журн. техн. физики*. 2021. Т. 47. № 14. С. 35–38. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.14.51185.18793>
[Lunev N. A., Zamchiy A. O., Baranov E. A., Merkulova I. E., Konstantinov V. O., Korolkov I. V., Maximovskiy E. A., Volodin V. A. Gold-induced crystallization of thin films of amorphous silicon suboxide // *Tech. Phys. Lett.* 2021. V. 47. N 10. P. 726–729. <https://doi.org/10.1134/S1063785021070257>].
- [3] Soleimani-Amiri S. Low temperature nickel induced crystallization of amorphous silicon nanorods on silicon and glass substrates // *Mater. Int.* 2020. V. 2. P. 164–169. <https://doi.org/10.33263/Materials22.164169>
- [4] Hossain M., Meyer III H., Abu-Safe H., Naseem H., Brown W. Large-grain poly-crystalline silicon thin films prepared by aluminum-induced crystallization of sputter-deposited hydrogenated amorphous silicon // *J. Mater. Res.* 2006. V. 21. N 3. P. 761–766. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0091>
- [5] Maity G., Dubey S., Meher T., Dhar S., Kanjilal D., Som T., Patel S. Perspectives on metal induced crystallization of a-Si and a-Ge thin films // *RSC Advances*. 2022. V. 12. P. 33899–33921. <https://doi.org/10.1039/D2RA06096E>
- [6] Сержанов Г. М., Шевко В. М., Лавров Б. А., Аманов Д. Д. Термодинамическое моделирование восстановления кремния из оксида алюминием // *Международ. журн. прикл. и фундам. исслед.* 2015. № 11. С. 161–166. <https://www.elibrary.ru/umalav>
- [7] Zamchiy A. O., Baranov E. A., Merkulova I. E., Korolkov I. V., Vdovin V., Volodin V. A. Layer exchange during aluminum-induced crystallization of silicon suboxide thin films // *Mater. Lett.* 2021. V. 293. ID 129723. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129723>
- [8] Лавров Н. Н., Лавров Б. А., Сержанов Г. М. Получение поликристаллического кремния алюмотермическим методом // *Изв. СПбГТИ (ТУ)*. 2015. № 31 (57). С. 30–32. <https://www.elibrary.ru/vdosgr>
- [9] Ястребинский Р. Н., Павленко В. И., Ястребинская А. В., Денисова Н. А. Структурно-фазовые превращения в термообработанных тонкопленочных боросилоксанах // *Вестн. Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова*. 2017. № 11. С. 117–122. <https://www.elibrary.ru/zujxsj>