Фазовые превращения, инициируемые в тонких слоях аморфного кремния наносекундным воздействием излучения эксимерного лазера

© Г.Д. Ивлев[¶], Е.И. Гацкевич

Институт электроники Национальной академии наук Белоруссии, 220090 Минск, Белоруссия

(Получена 25 июня 2002 г. Принята к печати 6 ноября 2002 г.)

Изучалась динамика отражения зондирующего пучка с длиной волны $\lambda = 0.63$ мкм от кремния, аморфизованного ионной имплантацией, (*a*-Si) при инициировании в нем процессов плавления и отвердевания воздействием эксимерного ArF-лазера. Установлено, что однократное плавление *a*-Si при энергиях ниже эпитаксиального порога не приводит к формированию поликристалла, но инициирует образование в аморфной матрице удаленных друг от друга нанокристаллов. Их присутствие обусловливает формирование поликристаллической структуры из расплава под действием второго лазерного импульса и возможность промежуточной кристаллизации Si в лазерно-индуцированной последовательности фазовых переходов. Проведено сравнение полученных данных с результатами изучения в аналогичных экспериментальных условиях фазовых превращений, инициируемых в тонких слоях гидрогенизированного *a*-Si на стеклянных подложках.

1. Введение

Как известно, фазовые превращения в системах аморфный кремний на монокристалле a-Si/c-Si [1,2] и *a*-Si на кварце или стекле *a*-Si/glass [3-5], инициируемые воздействием одиночных лазерных импульсов наносекундной длительности при плотностях энергии облучения E выше порога плавления E_{ma} тонкого ($\sim 10^{-5}$ см) слоя a-Si, могут приводить к формированию из расплава (l-Si) мелкозернистого (FG) и (или) крупнозернистого (LG) поликристаллического кремния (pc-Si) со средним размером зерна от $5-10\,$ нм и до $\sim 0.1\,$ мкм соответственно. Если при лазерном нагреве системы *a*-Si/*c*-Si фронт плавления проникает в монокристалл, что достигается при превышении величины Е над пороговым значением Еес, реализуется эпитаксиальный процесс l-Si $\rightarrow c$ -Si. Возможны также фазовые переходы a-Si $\rightarrow l$ -Si $\rightarrow a$ -Si, наблюдавшиеся [1] при воздействии на ионно-аморфизованные слои Si коротких (длительностью $\tau_p < 10$ нс по уровню 0.5) импульсов излучения второй гармоники YAG:Nd- или рубинового лазеров, а также при ультрафиолетовом (УФ) импульсном облучении гидрогенизированных слоев a-Si/glass эксимерными лазерами [3-5]. В этой сфере исследований накоплен значительный объем научной информации. Однако имеются и пробелы в знаниях, прежде всего относительно кинетики быстрых фазовых превращений, происходящих в существенно неравновесных условиях импульсного воздействия излучения. Кроме того, имеющиеся в литературе данные иногда не соответствуют или противоречат друг другу. Например (см. [1] и цитируемую литературу), фазовый переход l-Si $\rightarrow a$ -Si не наблюдался при лазерном плавлении чистого a-Si, что по мнению авторов есть свидетельство роли примеси в указанном превращении. Однако этот вывод не согласуется с данными другого эксперимента, в котором фазовый переход имел место на образцах чистого *a*-Si, полученного аморфизацией поверхности монокристалла ионами Si⁺. Также отметим, что пока не совсем ясно, насколько исходное (a_1) и вторичное (a_2) структурные состояния представляют собой аморфную фазу Si, т. е. до и после фазовых превращений a_1 -Si $\rightarrow l$ -Si $\rightarrow a_2$ -Si. Все это мотивировало постановку данной работы, цель которой состоит в изучении процессов плавления и отвердевания, происходящих в тонких слоях *a*-Si под действием УФ излучения эксимерного лазера.

2. Эксперимент

Исследование проводилось в экспериментальных условиях [5] с использованием эксимерного ArF-лазера EMG-100 (длина волны излучения $\lambda = 0.193$ мкм, длительность импульса $\tau_p = 10 \, \text{нc}$). Облучаемые образцы — пластины кремния КДБ-10 (111) — были имплантированы ионами Р+ (75 кэВ) до набора дозы 2 · 10¹⁵ см⁻², приводящей к образованию аморфизованного слоя толщиной ~ 0.1 мкм. Плотность энергии Е изменялась перемещением фокусирующей линзы вдоль оси лазерного пучка. При этом непосредственно перед образцом, удаленным от линзы на расстояние больше фокусного, помещалась тонкая металлическая пластина с отверстием (диаметром 0.5 мм), определяющим размер облучаемой зоны. В центр этой зоны в пятно ~ 0.05 мм фокусировался зондирующий пучок He-Ne-лазера ($\lambda = 0.63$ мкм), поляризованный в плоскости падения; угол падения 30°. Отраженный от образца поток зондирующего излучения принимался кремниевым фотодиодом. Сигнал с фотоприемника по-

[¶] E-mail: ivlev@inel.bas-net.by

Fax: +375-17-2839151



Рис. 1. Зона лазерного воздействия при энергиях ниже (a) и выше (b) порога эпитаксиальной кристаллизации имплантированного слоя кремния.

давался на вход запоминающего осциллографа TS-8123, соединенного с компьютером. Время нарастания переходной характеристики регистрирующего тракта составляло ~ 4 нс. Флуктуации энергии лазерного излучения от импульса к импульсу не превышали $\pm 10\%$. Прежде чем характеризовать полученные данные, отметим следующее.

Проведенное нами ранее исследование [2] динамики отжига аналогичных образцов имплантированного Si под действием излучения рубинового лазера ($\tau_p = 70$ нс, $\lambda = 694 \, {\rm HM})$ показало, что восстановление структуры монокристалла (или образование LG-Si) происходит в результате сложной последовательности фазовых переходов: a-Si $\rightarrow l_1$ -Si $\rightarrow FG$ -Si $\rightarrow l_2$ -Si $\rightarrow c$ -Si (LG-Si), т.е. через промежуточную кристаллизацию, в процессе которой образуется FG-Si. С понижением энергии облучения до $\sim 0.5\,{
m Д}$ ж/см $^2~(E_{ma})$ последующее плавление FG-Si исключается, т.е. воздействие лазерного импульса приводит только к превращениям a-Si $\rightarrow l$ -Si $\rightarrow FG$ -Si. FG-Si формируется по механизму взрывной кристаллизации [1] в условиях значительного переохлаждения жидкой фазы в связи с пониженной на $\sim 200\,{
m K}$ температурой плавления a-Si T_{ma} относительно равновесной точки T_{mc} = 1685 К фазовых переходов кристалл \leftrightarrow расплав в Si. Образование pc-Si при энергиях облучения $E_{ma} < E < E_{ec} \approx 1.6\,\mathrm{Д}$ ж/см², подтверждаемое данными электронной микроскопии [6], легко идентифицируется визуально по специфическому цветовому оттенку облученной зоны. В этом случае (рис. 1) при наблюдении в микроскоп с боковой подсветкой поверхности образца облученная зона диаметром 2.5 мм четко выделяется на общем фоне a-Si вследствие рассеяния падающего света микрорельефом слоя pc-Si; если $E > E_{ec}$, область эпитаксиально кристаллизованного кремния ограничивается хорошо различимым тонким поликристаллическим кольцом. В эксперименте с эксимерным лазером формирование pc-Si приводило к аналогичной картине поверхности.

3. Динамика отражения зондирующего пучка от имплантированного кремния при однократном лазерном воздействии

Изучение воздействия излучения эксимерного лазера и анализ данных о динамике отражения зондирующего пучка от поверхности исследуемых образцов показали, что при энергии облучения $0.16 < E < E_{ec} \approx 0.75 \, \text{Дж/см}^2 \, (1 < A < 4.7, параметр <math>A = E/E_{ma}$) поликристаллическая структура не образуется, а происходят фазовые превращения a_1 -Si $\rightarrow l$ -Si $\rightarrow a_2$ -Si. В этой ситуации (рис. 2, кривые 1-6) конечная величина коэффициента отражения R не отличается от исходного значения, а время существования жидкой фазы (т. е. продолжительность фазовых переходов), возникновение которой приводит к увеличению коэффициента отражения, составляет $\tau_m < 50$ нс. По мере повышения E в указанном интервале временна́я зависимость R(t) качественно



Рис. 2. Динамика отражения зондирующего излучения от имплантированного кремния. Штриховая линия — импульс эксимерного ArF-лазера.



Рис. 3. Зависимости времени существования расплава кремния от плотности энергии лазерного облучения.

меняется: при $E > 0.4 \, \text{Дж/см}^2$ (A > 2.5) наблюдается немонотонность установления конечной величины R (рис. 2, кривые 4-6). Этот эффект наиболее выражен с приближением Е к эпитаксиальному порогу и объясняется тем, что аморфизация кремния на стадии отвердевания происходит не только со стороны подложки, но и с поверхности расплавленного слоя, вследствие чего коэффициент отражения R падает ниже исходного значения, затем, пройдя через слабый максимум, приближается к исходной величине. Такое изменение R обусловлено интерференцией зондирующего излучения при отражении от системы a-Si/l-Si с возрастающей толщиной поверхностного слоя *a*-Si. Подобный характер зависимости R(t) следует из проведенного нами анализа динамики отражательной способности (в предположении аморфизации с поверхности и встречного движения межфазных границ), проведенного на основе теории распространения электромагнитных волн в многослойной среде [7]. Похожие зависимости R(t) и аналогичная интерпретация следуют и из работы [8], в которой изучалось воздействие пикосекундных лазерных импульсов на тонкие пленки аморфного германия на кремнии.

При воздействии лазерного импульса с энергией $E \ge E_{ec}$ ($A \ge 4.7$) расплавленный слой кристаллизуется эпитаксиально, в результате чего отражательная способность образца падает до величины, соответствующей *c*-Si (рис. 2, кривые 7–9), которая ниже исходного значения *R*. С повышением плотности энергии до 1.5 Дж/см² (A = 9.4) величина τ_m возрастает до 0.12 мкс, причем на стадии установления квазистационарной величины *R* (отражательной способности *l*-Si) наблюдается обрати-

мое уменьшение отражения зондирующего излучения, связанное [9] со значительным нагревом поверхности расплава (рис. 2, кривая 9). В случае отвердевания (аморфизации) Si как со стороны подложки, так и с поверхности расплава длительность фазы повышенного отражения $\tau < \tau_m$, тогда как эти времена совпадают, если отвердевание кремния происходит только со стороны подложки. Необходимо отметить, что время существования жидкой фазы при незначительном превышении величины E над E_{ec} (рис. 2, кривая 7) получается заметно меньше, чем в случае инициирования фазовых переходов a_1 -Si $\rightarrow l$ -Si $\rightarrow a_2$ -Si при энергиях облучения несколько ниже E_{ec} (рис. 2, кривая 6). Бо́льшая в этом случае продолжительность фазовых переходов обусловлена низкой теплопроводностью a-Si в сравнении с c-Si (различие составляет примерно 2 порядка), что снижает эффективность отвода тепла в подложку, и соответственно время существования жидкой фазы возрастает по сравнению с ситуацией, когда происходит эпитаксиальный процесс. Полученные зависимости $\tau(E)$ для образов *a*-Si/*c*-Si и *c*-Si (рис. 3) практически совпадают при $E \ge 1 \, \text{Дж/см}^2$ $(A \ge 6.3)$. Время τ с повышением *E* возрастает нелинейно, достигая 300 нс при энергиях, близких к порогу абляции кремния $E_a \approx 2.3 - 2.4 \, \text{Дж/см}^2$. Измеренные пороги плавления слоя *a*-Si/*c*-Si и поверхности монокристалла различаются в \sim 4 раза.

Динамика отражения зондирующего излучения от имплантированного кремния при повторном облучении

Поведение способности отражательной $(E_{ma} < E < E_{ec})$ облучении импри повторном плантированного кремния (рис. 4) существенно отличается от временной зависимости R(t)в условиях воздействия первого лазерного импульса, т.е. предварительное облучение ($E = E_1$) влияет на кинетику фазовых превращений, инициируемых вторым импульсом $(E = E_2)$. Это влияние незаметно, если энергия облучения мало отличается от Е_{та} (рис. 4, кривая 1). Однако при более высоких значениях E_2 $(E_1 = 0.2 - 0.3 \, \text{Дж/см}^2)$ наблюдаемые зависимости R(t)(рис. 4, кривые 2-7) не такие, как при первом облучении образца (рис. 2, кривые 3-6) примерно в том же интервале изменения $E_2 = 0.4 - 0.7 \, \text{Дж/см}^2$ (A = 2.5 - 4.4). Объясняется это тем, что, во-первых, воздействие второго импульса приводит в результате к образованию поликристаллической структуры и соответственно к падению R ниже исходного значения, а во-вторых, в инициируемой последовательности фазовых превращений возможна промежуточная кристаллизация кремния, вследствие которой коэффициент отражения испытывает немонотонности роста или уменьшения.

Для примера обратимся к осциллограмме 5 на рис. 4. Плавление a-Si приводит к росту R, но затем наблюдается уменьшение коэффициента отражения вследствие



Рис. 4. Динамика отражения зондирующего излучения от имплантированного кремния при повторном лазерном облучении.

неориентированной кристаллизации сильно переохлажденного l_1 -Si, приводящей, вероятнее всего, к образованию FG-Si. Образовавшийся поликристалл далее плавится, и коэффициент отражения вновь возрастает до второго максимума, после чего падает ниже исходной величины в связи с кристаллизацией l_2 -Si \rightarrow FG-Si. Уменьшение плотности энергии Е2 снижает роль повторного плавления кремния (рис. 4, кривые 2-5). При $E_{ma} < E < 0.4$ Дж/см² (1 < A < 2.5) повторное плавление не наблюдается, а имеют место фазовые переходы a_2 -Si $\rightarrow l$ -Si $\rightarrow FG$ -Si. Повышение величины E_2 смещает промежуточную кристаллизацию по времени к началу роста R (рис. 4, кривая 7) или она вообще не развивается (рис. 4, кривые 8, 9) из-за высокого темпа нагрева *l*-Si и распада в нем кристаллических зародышей (их рост при меньших энергиях облучения приводит к формированию FG-Si), что характерно для плотностей энергий облучения $E_2 > E_{ec}$. При $E_2 \approx E_{ec}$ инициирование промежуточной кристаллизации носит вероятностный характер, т.е. она происходит не всегда (ср. осциллограммы 7 и 8 на рис. 4).

Целесобразно сопоставить полученные данные, относящиеся к системе *a*-Si/*c*-Si, с результатами исследования [5] динамики отжига тонких пленок гидрогенизированного *a*-Si на стекле под действием импульсного излучения того же эксимерного лазера.

5. Импульсное лазерное воздействие на тонкие пленки гидрогенизированного аморфного кремния

В работе [5] пленки a-Si толщиной 70 нм (близкой к толщине ионно-аморфизованного слоя образцов a-Si/c-Si) формировались на стеклянных подложках путем разложения чистого силана (SiH₄) в плазме тлеющего разряда. О лазерно-индуцированных процессах модификации пленок судили по динамике оптического отражения R(t) в аналогичных с образцами a-Si/c-Si условиях эксперимента и по динамике электропроводности пленок: измерялся ток I(t) через зазор 0.5 мм (длина зазора 6 мм), образованный напыленными на пленку тонкопленочными электродами из Cr или Au; приложенное напряжение составляло 20 В. Из осциллограмм сигналов R(t) и I(t) (рис. 5) определен порог плавления слоя *a*-Si/glass $E_{ma} \approx 0.1 \,\text{Дж/см}^2$. Он заметно ниже соответствующей величины E_{ma} для образцов a-Si/c-Si вследствие меньшего за время импульса отвода тепла в подложку из стекла (Corning 7059), температуропроводность которого существенно ниже по сравнению с c-Si. Попутно заметим, что в обоих случаях выделение тепла при поглощении лазерного излучения происходит в приповерхностной области *a*-Si толщиной ~ 10 нм, так как коэффициент поглощения УФ излучения а в a-Si (а также в *c*-Si и расплаве) имеет величину $\sim 10^{6}$ см⁻¹.

Коэффициент поглощения зондирующего излучения в *a*-Si ($\sim 5 \cdot 10^4$ см⁻¹ [10]), значительно меньше величины $\alpha = 10^{6} \, {\rm cm}^{-1}$, что приводит к существенному различию начальных значений R для образцов a-Si/glass и a-Si/c-Si. В первом случае коэффициент отражения (~ 10%) определяется не только оптическими параметрами a-Si:H, но и интерференцией излучения, обусловленной вкладом границы раздела пленка-подложка. Во втором — интерференция практически не играет роли вследствие близости показателей преломления a-Si и c-Si, и величина R (близкая к 40%) определяется в основном оптическими параметрами a-Si. В обоих случаях максимальный коэффициент отражения R_{max} , достигаемый при $E > E_{ma}$, одинаков и составляет $\sim 65\%$, что соответствует отражательной способности расплава Si ($\alpha \approx 10^6 \,\mathrm{cm}^{-1}$), как и в аналогичных экспериментальных условиях [9] лазерно-индуцированного плавления c-Si. Динамика отражательной способности в том и другом случаях имеет свои особенности, как это можно заключить, сравнивая осциллограммы, представленные на рис. 2 и 5.



Рис. 5. Динамика отражательной способности и электропроводности тонких пленок *a*-Si/glass при энергиях облучения ниже и выше порога плавления *a*-Si. Штриховая линия — импульс эксимерного ArF-лазера.

В ситуации с образцами *a*-Si/glass по мере повышения *E* до E_{ma} максимум *R* линейно возрастает (рис. 6), а длительность импульса тока, обусловленного фотовозбуждением кремния, τ_c не меняется. Дальнейшее увеличение *E* приводит к насыщению роста R_{max} вследствие полного плавления пленки, при этом зависимости $\tau_c(E)$ и $\tau_m(E)$ совпадают. Из них следует, что время существования расплава Si возрастает пропорционально *E*, достигая 40–50 нс вблизи порога абляции пленки E_a . Величина E_a превышает порог плавления всего в 2–2.5 раза из-за низкой температуропроводности материала подложки, т.е. стекла. Для сравнения отметим, что в эксперименте с образцами *a*-Si/*c*-Si отношение E_a/E_{ma} , т.е. параметр *A*, приближается к 15.

Учитывая различия в параметрах лазерного воздействия, обусловленные прежде всего разными типами систем (аморфная пленка)—подложка, обратим внимание на весьма примечательное сходство в кинетике лазерно-индуцированных фазовых превращений в той и другой системах. Оно состоит в том, что однократное воздействие лазерного излучения при $E_{ma} < E < E_{ec}$ на системы *a*-Si/*c*-Si и *a*-Si/glass не приводит к образованию поликристалла. В эксперименте с *a*-Si/glass это



Рис. 6. Максимум коэффициента отражения зондирующего излучения R_{max} и длительность импульсных сигналов в зависимости от плотности энергии лазерного облучения пленок *a*-Si/glass.

Физика и техника полупроводников, 2003, том 37, вып. 5



Рис. 7. Динамика отражения зондирующего излучения при воздействии лазерных импульсов на тонкие пленки *a*₁-Si/glass и *a*₂-Si/glass. Осциллограммы слева — воздействие первого импульса, осциллограммы справа — воздействие второго импульса.

следует из изучения пленок методом комбинационного рассеяния света. Для образования поликристаллической структуры необходимо двукратное воздействие лазерного излучения при $E > E_{ma}$, что является свидетельством аналогии в кинетике роста кристаллитов Si в той и другой тонкопленочных системах, т.е. роста нанокристаллических зародышей, образующихся при воздействии первого лазерного импульса. Различие в способах получения пленок, содержание разных примесей фосфора (концентрация атомов фосфора менее 1%) или водорода в пленках a-Si/glass (исходное содержание до 8-10% [11]), а также различные условия теплоотвода в подложку оказываются некритичными факторами. При повторном лазерном воздействии в пленках Si на стекле также возможна промежуточная кристаллизация, приводящая к специфической динамике изменения R (рис. 7), похожей на зависимость R(t) при облучении ионно-имплантированного кремния (рис. 5).

6. Заключение

Возможность образования удаленных друг от друга кристаллических центров — нанокристаллов (размером менее 5 нм) в тонких пленках a-Si/glass при однократном воздействии импульса УФ лазерного излучения подтверждается данными исследований ex situ [12], выполненных с применением эксимерного XeCl-лазера $(\lambda = 308$ нм, $\tau_p = 5$ нс). Установлено, что нанокристаллы имеют преимущественную ориентацию (110) в направлении нормали к пленке, толщина которой была ~ 100 нм, и что их концентрация зависит от плотности энергии облучения. В нашей экспериментальной ситуации весьма вероятен тот же эффект. Образующиеся нанокристаллы обусловливают формирование поликристаллической фазы и возможность промежуточной кристаллизации при лазерно-индуцированном плавлении кремния как в системе a_2 -Si/glass, так и в слоях a_2 -Si/c-Si. Фактором, препятствующим кристаллизации пленок при однократном импульсном облучении, является весьма быстрый рост температуры a_1 -Si, в связи с чем процесс зарождения нанокристаллов в аморфной матрице $(a_2$ -Si) практически предотвращается. При существенно большей длительности лазерного воздействия (70 нс) в экспериментах с рубиновым лазером [13], т.е. при меньшем темпе нагрева слоя a-Si/c-Si, зарождение нанокристаллов в аморфной фазе на стадии предплавления протекает достаточно эффективно, что приводит к их росту до размеров зерен мелкодисперсного поликристалла при фазовом переходе l_1 -Si \rightarrow FG-Si, т.е. в процессе взрывной кристаллизации.

Авторы выражают благодарность В. Хабу (V. Cháb) за предоставленную возможность проведения эксперимента с использованием эксимерного лазера.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по проекту Ф99-184.

Список литературы

- W.C. Sinke, A. Polman, P.A. Stolk. *Physical research. EPM-89. Energy Pulse and Particle Beam Modification of Materials*, ed. by K. Hohmuth, E. Richter (Akademie Verlag, Berlin, 1990) v. 13, p. 94.
- [2] Г.Д. Ивлев. ЖТФ, 61 (1), 195 (1991).
- [3] T. Sameshima, S. Usui. J. Appl. Phys., 70, 1281 (1991).
- [4] E.L. Mathe, A. Naudon, M. Elliq, E. Fogarassy, S. de Unamuno. Appl. Surf. Sci., 54, 392 (1992).
- [5] G. Ivlev, E. Gatskevich, V. Cháb, J. Stuchlik, V. Vorliček, J. Kočka. Appl. Phys. Lett., 75, 498 (1999).
- [6] Г.Д. Ивлев, Н.А. Романова. Поверхность. Физика, химия, механика, № 4, 145 (1989).
- [7] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1970) с. 73.
- [8] J. Siegel, J. Solis, C.N. Afonso. Appl. Surf. Sci., 154-155, 130 (2000).
- [9] Г.Д. Ивлев, Е.И. Гацкевич. ФТП, 34, 787 (2000).
- [10] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. Оптические свойства полупроводников (Киев, Наук. думка, 1987) с. 504.
- [11] C.D. Kim, R. Ishihara, M. Matsumura. Jp. J. Appl. Phys., 34, 5971 (1995).
- [12] М.Д. Ефремов, В.В. Болотов, В.А. Володин, С.А. Кочубей, А.В. Кретинин. ФТП, 36, 109 (2002).
- [13] Л.П. Авакянц, Г.Д. Ивлев, Е.Д. Образцова. ФТТ, 34, 3334 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

Phase transformations induced in thin layers of amorphous silicon by the excimer laser nanosecond irradiation

G.D. Ivlev, E.I. Gatskevich

Institute of Electronics, National Academy of Sciences of Belarus, 220090 Minsk, Belarus

Abstract Liquid-solid phase transformations induced in ion-amorphized silicon (*a*-Si) by ArF excimer laser nanosecond irradiation are studied by means of time-resolved reflectivity measurements at $\lambda = 0.63 \,\mu$ m. It has been found that single melting of the *a*-Si at the laser energy densities below an epitaxial threshold does not result in polycrystal formation but induces origin of individual nanocrystals in a new amorphous phase. The presence of these nonacrystals causes the formation of a polycrystalline structure from the melt under the subsequent nanosecond irradiation, which results in an intermediate crystallization in the laser-induced sequence of phase transitions. The data obtained have been compared to results of a research that had been carried out under the same experimental conditions in order to study the dynamics of the laser annealing of thin hydrogenated *a*-Si films on glass substrates.