

УДК 621.315.592

© 1992

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ЛАЗЕРНО-КРИСТАЛЛИЗОВАННОМ КРЕМНИИ

*Л. П. Авакянц, Г. Д. Ивлев, Е. Д. Образцова*

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света ( $\lambda = 488$  нм) исследовано структурное состояние ионно-аморфизированного кремния до и после воздействия наносекундного излучения рубинового лазера при плотностях энергии как выше, так и ниже порога кристаллизации. Подтверждается возможность релаксационных процессов в аморфном слое при допороговых, не приводящих к плавлению кремния, режимах моноимпульсного облучения. На стадии предплавления вероятно возникновение кристаллических зародышей, обеспечивающих последующий гетерогенный рост зерен в окружении жидкой фазы и образование мелкодисперсного поликристалла.

Как известно [1], наносекундное лазерное облучение аморфизированного кремния ( $\alpha$ -Si) при плотностях энергии  $W$ , меньших эпитаксиального порога, но превышающих порог плавления  $\alpha$ -Si, приводит к образованию поликристалла — мелкозернистого при малых  $W$  и крупнозернистого при более высоких величинах плотности энергии. Однако пока остается открытым вопрос о происхождении поликристалла — гомогенном механизме кристаллизации расплава или гетерогенном росте кристаллических зерен. Более вероятным представлялся гетерогенный рост, связанный с присутствием готовых зародышей в аморфной фазе [2]. Однако существует мнение [3], что кристаллические центры не являются «готовыми», а возникают в  $\alpha$ -Si непосредственно перед плавлением, затем, оказавшись в окружении переохлажденного расплава, возникающего вследствие плавления  $\alpha$ -Si при пониженной температуре, растут, и таким образом образуется мелкозернистый поликристалл с размерами зерен порядка нескольких нанометров. Можно допустить, что в этом случае при величине  $W$ , несколько меньшей порога плавления, в аморфном слое после лазерного облучения остаются «замороженные» кристаллические центры. В данном исследовании ставилась целью выяснить возможность их присутствия методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [4].

Исследуемые образцы — полированные пластины Si КДБ-0.3 ориентации (111), имплантированные ионами фосфора ( $70$  кэВ,  $2 \cdot 10^{15}$  см $^{-3}$ ) до получения аморфизированного слоя толщиной  $\sim 0.1$  мкм. Образцы облучались моноимпульсным излучением рубинового лазера в экспериментальных условиях [1, 2] при диаметре пятна  $5$  мм, длительности импульса  $70$  нс и величине  $W$ , варьируемой в интервале  $0.27$ — $0.53$  Дж/см $^2$ , а также при  $W = 2.2$  Дж/см $^2$ , превышающей порог эпитаксиальной кристаллизации расплавленного слоя кремния.

Появление расплава контролировалось по изменению отражательной способности  $R$  зоны облучения на длине волны зондирующего излучения  $532$  нм, сфокусированного на образец в пятно  $1$  мм.

Спектры КР регистрировались на автоматизированном спектрометрическом комплексе на основе спектрометра ДФС-12 и ЭВМ «Электроника-60» [5]. КР возбуждалось излучением аргонового лазера с длиной волны  $488$  нм в геометрии

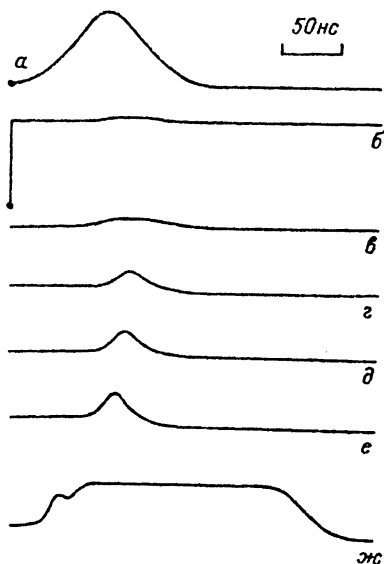


Рис. 1. Осциллограммы импульса рубинового лазера (а) и отраженного от имплантированного кремния зондирующего излучения (б—ж).

Плотность энергии облучения  $W$  (Дж/см<sup>2</sup>): б—0.27, в—0.40, г—0.44, д—0.48, е—0.53, ж—2.2.

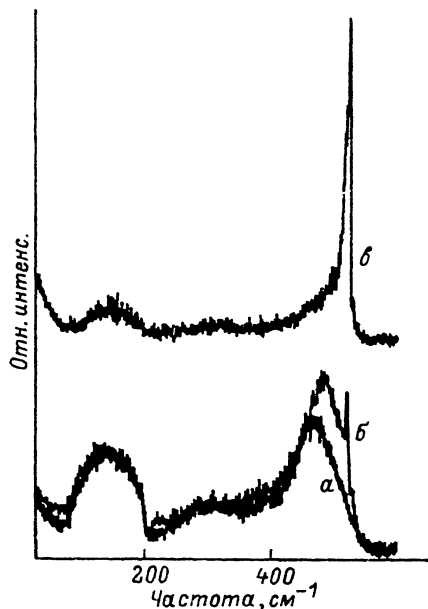


Рис. 2. Спектры КР для ионно-аморфизированного кремния до и после лазерного облучения.

а — необлученный Si, б —  $W \approx 0.4$ , в — 0.53 Дж/см<sup>2</sup>.

обратного рассеяния. Используемая мощность во избежание эффектов нагрева не превышала 100 мВт. Спектральная ширина щели составляла 2 см<sup>-1</sup>.

Воздействие моноимпульса с  $W = 0.27$  Дж/см<sup>2</sup> сопровождалось весьма слабым изменением отражательной способности кремния (рис. 1). По мере повышения  $W$  до 0.36 Дж/см<sup>2</sup> изменение  $R$  было более заметным, однако в этом диапазоне плотностей энергии облучения оно носит обратимый характер и связано, по нашему мнению, с температурной зависимостью оптических характеристик  $a$ -Si, приводящей к слабому возрастанию  $R$  во время нагрева. Появление расплава, температура которого меньше на  $\sim 200$  К равновесной точки фазового перехода кристалл—расплав [6], регистрировалось при  $W = 0.44, 0.48, 0.53$  Дж/см<sup>2</sup>, и в этих случаях конечное значение  $R$  получается несколько меньше исходного в связи с образованием тонкого слоя поликристаллического (мелкозернистого) кремния, оптические свойства которого отличаются от свойств аморфного, приближаясь к характеристикам монокристалла, который образуется при  $W = 2.2$  Дж/см<sup>2</sup>.

Полученные спектры КР позволили проследить трансформацию структуры имплантированного слоя по мере увеличения плотности энергии лазерного облучения. Спектр КР исходного имплантированного образца соответствует аморфному состоянию Si (рис. 2, а). В нем наблюдаются широкие полосы, соответствующие максимумам плотности фононных состояний кремния: 160 см<sup>-1</sup> (TA фонон), 300 см<sup>-1</sup> (LA фонон) и 470 см<sup>-1</sup> (TO фонон). Известно [7-9], что частотное положение  $\nu$  и полуширина  $\Gamma$  TO пика определяются степенью структурного упорядочения аморфной фазы. Мерой этого упорядочения является среднее отклонение  $\Delta\theta$  угла между ковалентными связями от его значения в идеальной тетраэдрической координации. Мы оценили исходную степень разупорядочения в имплантированном образце, используя модель, приведенную в [10]:  $\Gamma/2 = 7.5 + 3\Delta\theta$ , где  $\Gamma$  измеряется в обратных сантиметрах, а  $\Delta\theta$  — в градусах. Во избежание

влияния  $LO$  полосы на низкочастотное крыло  $TO$  пика в качестве  $\Gamma/2$  использовалась высокочастотная половина полуширины  $TO$  пика. В нашем случае  $\Gamma/2 = 40 \text{ см}^{-1}$ , следовательно,  $\Delta\theta = 10.5^\circ$ .

Отметим, что аморфная фаза, сформированная посредством ионной имплантации, является более разупорядоченной, чем, например, полученная методом газофазного осаждения [11], для которой характерна частота  $TO$  пика  $480 \text{ см}^{-1}$  и полуширина  $65 \text{ см}^{-1}$ . Причиной большего разупорядочения могут служить механические напряжения, возникающие из-за присутствия внедренных ионов [8].

При изменении  $W$  в диапазоне  $0.2\text{--}0.4 \text{ Дж/см}^2$  в спектре КР происходят следующие изменения: по мере увеличения  $W$  возрастает частота  $TO$  пика, уменьшается его полуширина, а также возрастает отношение интенсивностей  $TO/TA$  пиков (рис. 2, б). Известно [10], что подобные изменения свидетельствуют о структурной релаксации аморфной фазы, т. е. об уменьшении среднего отклонения углов ковалентных связей от идеального тетраэдрического значения. При плотностях энергии, близких к  $0.4 \text{ Дж/см}^2$ , частота  $TO$  пика в аморфном спектре повышается до  $477 \text{ см}^{-1}$ , а его полуширина  $\Gamma$  уменьшается до  $67 \text{ см}^{-1}$ . Этим величинам, согласно используемой нами модели, соответствует  $\Delta\theta = 8.7^\circ$ . Таким образом, можно заключить, что повышение плотности энергии лазерного облучения приводит к повышению локального упорядочения аморфной фазы. Отметим, что термодинамически возможному максимальному упорядочению аморфной фазы соответствует  $\Delta\theta = 6.6^\circ$  [9]. Состояний с  $0 < \Delta\theta < 6.6^\circ$  не существует. Состоянием с  $\Delta\theta = 0$  является кристаллическая фаза.

При  $W = 0.4 \text{ Дж/см}^2$  в спектре на фоне широких полос аморфной фазы впервые появляется узкая линия в области  $520 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, б), что свидетельствует о возникновении кристаллической фазы. Интенсивность этой полосы составляет около 1% от интенсивности аналогичной линии для исходного монокристаллического кремния. Рис. 2, б позволяет также сравнить интенсивность новой полосы с интенсивностью линий спектра для  $a\text{-Si}$  и, таким образом, оценить объемную долю кристаллической фазы.

При детальном рассмотрении оказалось, что появившаяся полоса представляет собой дублет (рис. 3, а, б). Более высокочастотная линия дублета имеет частоту  $520.0 \text{ см}^{-1}$  и полуширину  $\Gamma = 3.3 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении  $W$  частота этой линии повышается до  $520.5 \text{ см}^{-1}$  (значение, характерное для монокристаллического кремния), полуширина остается неизменной, интенсивность существенно увеличивается. При  $W = 2.2 \text{ Дж/см}^2$  она составляет 92% интенсивности аналогичной линии в исходном монокристаллическом кремнии. Характер поведения этой линии при изменении режима облучения позволяет заключить, что она является сигналом от монокристаллической подложки, на которой сформирован имплантированный слой. Относительная интенсивность этого сигнала растет по мере улучшения оптического качества имплантированного слоя с увеличением плотности энергии облучения. Незначительное

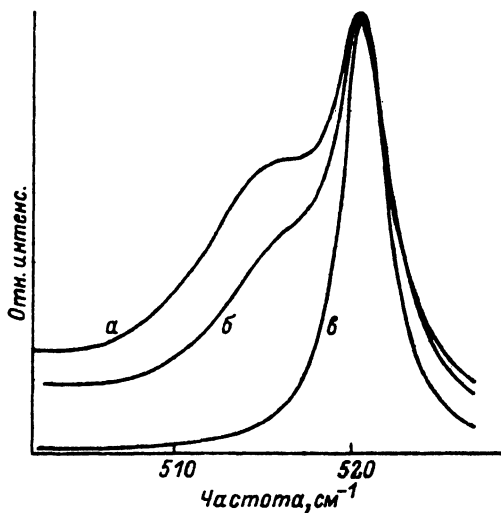


Рис. 3. Нормированные спектры КР для кремния, кристаллизованного при плотностях энергии лазерного облучения  $0.44_2$  (а),  $0.53$  (б) и  $2.2 \text{ Дж/см}^2$  (в).

изменение частоты является следствием снятия механических напряжений, возникающих при имплантации.

Низкочастотная линия дублета при  $W = 0.44$  Дж/см<sup>2</sup> имеет частоту  $\nu = 515$  см<sup>-1</sup> и полуширину  $\Gamma = 11$  см<sup>-1</sup> (рис. 3, а). С увеличением плотности энергии параметры этой линии приближаются к параметрам линии  $F_{2g}$  для монокристаллического кремния (при  $W = 0.53$  Дж/см<sup>2</sup>  $\nu = 516$  см<sup>-1</sup>,  $\Gamma = 9.5$  см<sup>-1</sup>; рис. 3, б) и при  $W = 2.2$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 3, в) полностью с ним совпадают ( $\nu = 520.5$  см<sup>-1</sup>,  $\Gamma = 3.4$  см<sup>-1</sup>).

Наблюдаемая трансформация спектра КР может быть обусловлена следующими изменениями структуры имплантированного слоя. В процессе ионной имплантации формируется однородный аморфный слой (рис. 2, а). При  $W = 0.2 \div 0.4$  Дж/см<sup>2</sup> происходит локальное упорядочение аморфной фазы. С повышением  $W$  до  $\sim 0.4$  Дж/см<sup>2</sup> в аморфной матрице возникают мелкие (размером 30—50 Å) кристаллиты (рис. 2, б). Этот размер можно оценить по сдвигу частоты и уширению линии КР (рис. 3, а), используя модель пространственной локализации фононов [12]. По мере дальнейшего увеличения плотности энергии лазерного облучения средний размер микрокристаллов возрастает. Об этом свидетельствуют увеличение частоты линии КР и ее сужение (рис. 3, б). Происходит также увеличение числа кристаллитов, что приводит к возрастанию интенсивности соответствующей им линии относительно линий, характерных для аморфной фазы (рис. 2, в). При  $W = 2.2$  Дж/см<sup>2</sup> аморфная фаза исчезает. Возникает однородный монокристаллический слой. Об этом свидетельствуют отсутствие полос КР, свойственных *a*-Si, и совпадение параметров линии, соответствующей имплантированному слою, с параметрами линии для монокристаллического кремния (рис. 3, в). Отметим, что спектры КР монокристаллического и поликристаллического кремния с размером зерна более 500 Å идентичны.

Результаты измерения спектров КР, относящиеся к образцам, облученным при плотностях энергии, меньших порога плавления, позволяют заключить, что при допороговых режимах облучения наблюдаются не столь явно выраженные, но заметные изменения структурного состояния аморфной фазы, не связанные с плавлением. Локальная релаксация аморфной структуры не противоречит допущению о том, что в ней образуются микровключения, играющие роль готовых зародышей, на которых развивается полицентровая кристаллизация, если плотность энергии в лазерном импульсе обеспечивает не только нагрев, но и плавление *a*-Si.

Только лишь нагрев *a*-Si в процессе лазерного облучения, однако, не может обеспечить необходимую для указанной полицентровой кристаллизации скорость зарождения кристаллитов в аморфной фазе. По оценке [13], максимальная скорость зародышеобразования, связанная с нагревом, не превышает  $10^{12}$  см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>, тогда как в наших условиях она должна быть порядка  $10^{26}$  см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup> [2]. Существенно ускорять процесс зарождения кристаллических центров могут возникающие в нагреваемом слое термические напряжения (в соответствии с расчетами [14] они могут обеспечить протекание твердофазной кристаллизации за  $\sim 10^{-7}$  с), а также фотоионизационные эффекты. Без учета этих стимулирующих факторов нельзя объяснить полученные нами результаты, равно как и ранее установленную возможность образования под слоем поликристалла отдельных кристаллитов со средним размером 5 нм, окруженных аморфным кремнием [13]. Как термические напряжения, так и фотоионизационные эффекты действуют в совокупности, и пока не представляется возможным дать определенный ответ на вопрос, какой из этих факторов в данном случае преобладает.

Проведенное исследование подтверждает возможность релаксационных процессов, происходящих в *a*-Si при допороговых, не приводящих к плавлению полупроводника, режимах наносекундного лазерного облучения. Вследствие упорядочения структуры отдельных микрообъемов *a*-Si, обусловленного релак-

сационными процессами, вероятно возникновение кристаллических зародышей на стадии предплавления, обеспечивающих последующий гетерогенный рост зерен в окружении жидкой фазы и образование мелкодисперсного поликристалла.

#### Список литературы

- [1] Ивлев Г. Д., Романова Н. И. // Поверхность. 1989. № 4. С. 145—147.
- [2] Ivlev G. D., Malevich V. L. // Phys. Stat. Sol. (a). 1987. V. 103. N 2. K87—K91.
- [3] Polman A., Rooda S., Stolk P. A., Sinke W. C. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 108. N 1—2. P. 114—120.
- [4] Авакянц Л. П., Горелик В. С., Образцова Е. Д. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1507—1510.
- [5] Авакянц Л. П., Образцова Е. Д. // ЖПС. 1988. Т. 49. № 4. С. 612—615.
- [6] Ivlev G. D., Malevich V. L., Zhidkov V. V. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 106. N 2. K123—K127.
- [7] Beeman D., Tsu R., Thorpe M. F. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 2. P. 874—878.
- [8] Tsu R., Paesler M. A., Sayers D. // J. Non-Cryst. Solids. 1989. V. 114. N 1. P. 199—201.
- [9] Kshirsagar S. T., Lannin J. S. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 4. P. 2916—2919.
- [10] Sinke W., Warabisako T., Miyao M., Tokuyama T., Roorda S., Saris F. M. // J. of Non-Cryst. Solids. 1988. V. 99. N 2—3. P. 308—323.
- [11] Iqbal Z., Veprek S. // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1982. 15. N 2. P. 377—392.
- [12] Richter H., Wang Z. P., Ley L. // Solid St. Com. 1981. V. 39. N 5. P. 625—629.
- [13] Двуреченский А. В., Качурин Г. А., Нидаев Е. В., Смирнов Л. С. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука, 1982.
- [14] Александров Л. Н. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 5. С. 286—290.

Институт электроники АН Беларуси  
Минск

Поступило в Редакцию  
30 марта 1992 г.