

02; 11

© 1991 г.

МОДИФИКАЦИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ АМОРФИЗОВАННЫХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ В РЕЖИМАХ ЛОКАЛЬНОГО ПЛАВЛЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

А. В. Демчук, В. А. Лабунюв

В режимах локального плавления под действием лазерного излучения наносекундной длительности на поверхности аморфных слоев кремния в результате плохой смачиваемости ее собственным расплавом формируются области расплава куполообразной формы. При этом на поверхности поликристаллических слоев кремния происходит уменьшение размера зерна и куполообразных областей расплава не образуется.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования фазоструктурных модификаций поверхности твердых тел под действием лазерного излучения. Несмотря на это, процессы модификации структуры при лазерном воздействии недостаточно хорошо изучены, в частности не проводилось исследований изменения структуры поверхности на начальных этапах развития жидкой фазы, где реализуется процесс локального плавления [1].

В данной работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований модификации морфологии и структуры поверхности аморфизованных ионной имплантацией слоев поликристаллического кремния (ПКК) в режимах локального плавления под действием импульсного лазерного излучения наносекундной длительности.

В качестве экспериментальных образцов использовали слои ПКК толщиной 0.45 мкм, полученные методами CVD и LP CVD. Нарастивание слоев ПКК методом CVD осуществляли при температуре $T=780 \pm 10$ °С и в процессе осаждения CVD слои ПКК легировались фосфором до концентрации $\sim 10^{20}$ см⁻³. Нарастивание слоев ПКК методом LP CVD осуществляли при температуре $T=625 \pm 25$ °С и давлении $P=80$ Па. LP CVD слои ПКК легировали методом ионной имплантации фосфором дозой $2 \cdot 10^{15}$ см⁻² с энергией 100 кэВ, аморфизуя поверхность слоя ПКК. В качестве подложек использовали чистые и термически окисленные (с толщиной слоя двуоксида кремния, равной 0.1 мкм) монокристаллические кремниевые пластины.

Обработку поверхности образцов осуществляли одним импульсом излучения лазера на неодимовом стекле основной ($\lambda=1.06$ мкм) и удвоенной ($\lambda=0.53$ мкм) частоты, работающего в режиме модулированной добротности с длительностью импульса 50 нс, в диапазоне значений плотности энергии 0.1–3 Дж/см², варьируемой с помощью нейтральных калиброванных светофильтров с точностью ± 10 %. Обработку осуществляли на воздухе при комнатной температуре подложки.

Морфологию и структуру поверхности исследовали методами электронной микроскопии платино-углеродных реплик и электронографии на отражение. Исследование динамики развития жидкой фазы осуществляли методом оптического зондирования.

Исследования микроструктуры поверхности показывают, что при достижении порога локального плавления на аморфизованной поверхности (рис. 1, а)

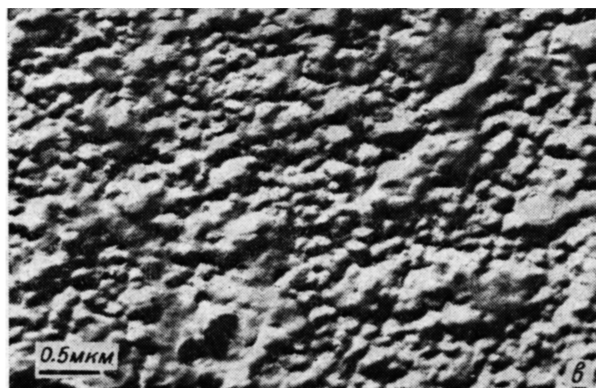
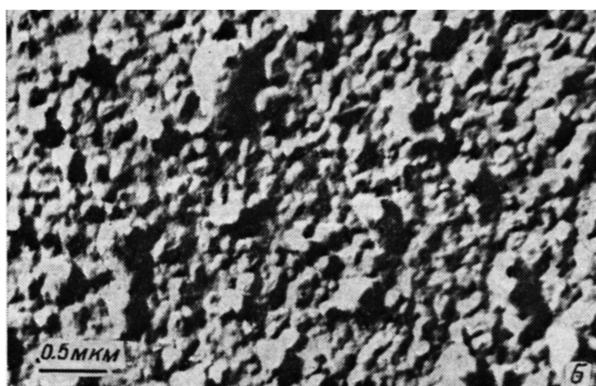
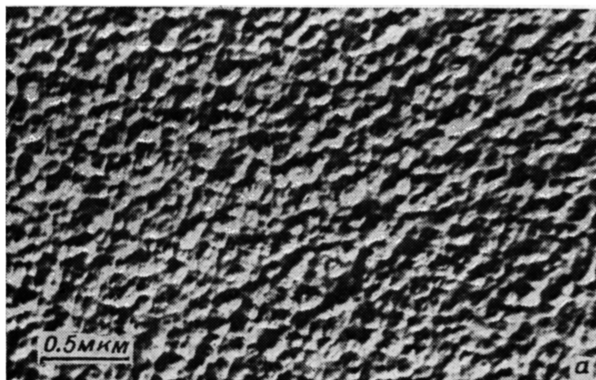


Рис. 1. Микрофотографии реплик поверхности аморфизованных слоев ПКК на монокристаллических кремниевых подложках до (а) и после перекристаллизации импульсным ($\tau_p = 50$ нс) излучением с $\lambda = 1.06$ мкм при плотности энергии 0.5 (б), 0.7 (в) и 1 Дж/см² (г).

появляются отдельные области куполообразной формы размером ~ 0.1 мкм (рис. 1, б). В диапазоне значений плотности энергии (0.4—0.9 (при $\lambda = 1.06$ мкм) и 0.2—0.5 Дж/см² (при $\lambda = 0.53$ мкм)), соответствующем локальному плавлению, где интенсивность зондирующего излучения He—Ne лазера монотонно возрастает до значения, характерного отражению от жидкой фазы, происходит увеличение как количества этих областей, так и их размеров. Они сливаются (рис. 1, в), и при достижении полного плавления поверхности образуется однородная мелкозернистая структура (рис. 1, г) с текстурой, аналогичной неповрежденному ионной имплантации нижележащему слою ПКК.

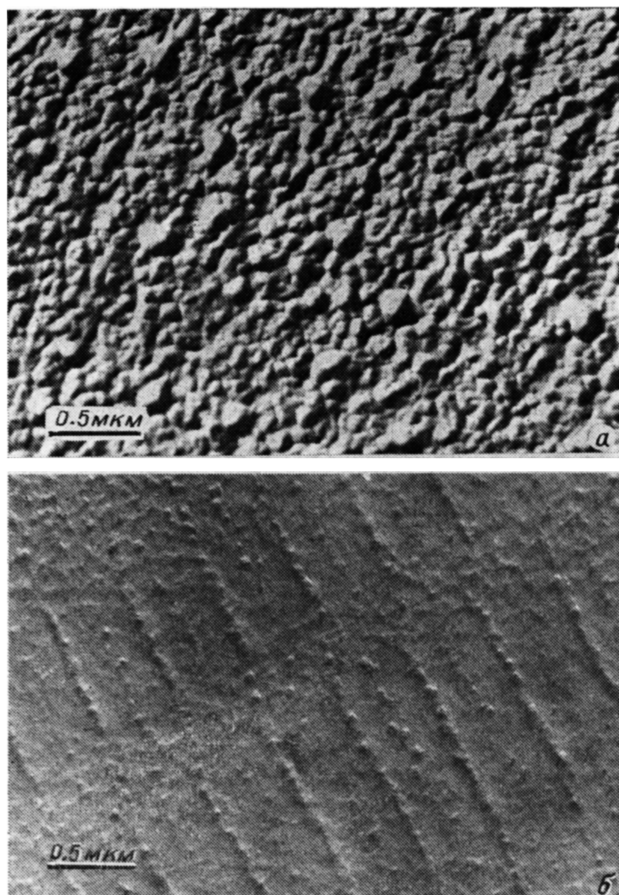


Рис. 2. Микрофотографии реплик поверхности аморфизованного (а) и неаморфизованного (б) слоев ПКК на монокристаллических кремниевых подложках, перекристаллизованных импульсным ($\tau_n = 50$ нс) линейно-поляризованным излучением с $\lambda = 0.53$ мкм при плотности энергии 0.3 (а) и 0.4 Дж/см² (б).

В отличие от вышерассмотренного на поверхности неаморфизованных слоев ПКК в режимах локального плавления наблюдаются неоднородное уменьшение размера зерна и формирование мелкокристаллической структуры. Куполообразных областей расплава при этом не образуется.

Характерно, что при обработке линейно-поляризованным излучением с $\lambda = 0.53$ мкм в режимах локального плавления наблюдается формирование поверхностных периодических структур (ППС) с периодом порядка длины волны падающего излучения. При этом механизм образования ППС отличается в зависимости от кристаллического состояния поверхности. На аморфизованной поверхности наблюдаются собирание расплава в капли и формирование канавок в виде ППС (рис. 2, а), а с увеличением плотности энергии — образование ППС в виде капель расплава. На неаморфизованной поверхности формируются

линии ППС, отличающиеся по структуре зерен от других областей поверхности (рис. 2, б).

На основе экспериментально полученных результатов проведен феноменологический анализ модификации морфологии и структуры поверхности при локальном плавлении кремниевых слоев в данных режимах лазерной обработки с учетом влияния поверхностных эффектов. Согласно гетерогенной теории зародышеобразования, образование зародышей жидкой фазы наиболее энергетически выгодно на облучаемой поверхности. Зародыши жидкой фазы в данном случае, вообще говоря, можно представить в виде плоского диска высотой h и радиусом R (рис. 3). Изменение свободной энергии при образовании зародыша в виде плоского диска [2]

$$\Delta F = \pi R^2 \Sigma \sigma + 2\pi R \eta - \pi R^2 h \Delta F_v, \quad (1)$$

где ΔF_v — разность свободных энергий твердой и жидкой фаз, приходящаяся на единицу объема, $\Delta F_v = F(T, D) - F_{ж}(T)$; $\Sigma \sigma = \sigma_{жт} + \sigma_{жж} - \sigma_t$; σ_t , $\sigma_{жж}$, $\sigma_{жт}$ —

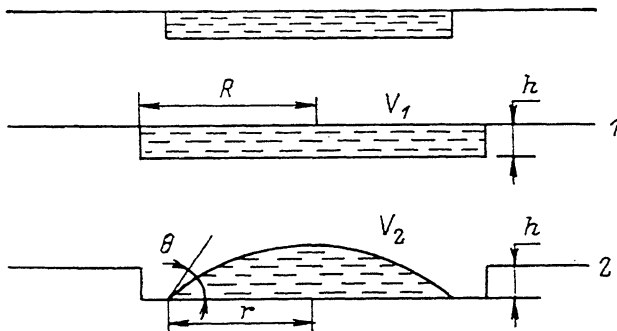


Рис. 3. Схема процесса локального плавления.

1 — состояние системы до сбора расплава в каплю, 2 — состояние системы сразу же после сбора расплава в каплю.

удельные поверхностные энергии твердой, жидкой и границы раздела жидкой—твердой фаз соответственно; $2\pi R \eta$ — свободная краевая энергия. Приближенно можно считать, что $\eta = h \sigma_{жт}$ [2].

Согласно термодинамической модели поликристалла [3], его свободная энергия с учетом поверхностной энергии границ зерен $\sigma_{жк}$ может быть представлена в следующем виде:

$$F(T, D) = F_0(T) + A \sigma_{жк} / D, \quad (2)$$

где $F_0(T)$ — свободная энергия монокристалла, отнесенная к единице объема; A — геометрический фактор формы зерен; D — средний размер зерна.

Повышение свободной энергии за счет наличия избыточной энергии границ зерен приводит к изменению температуры плавления ПКК (аморфного кремния) $T_{пк}$ по отношению к температуре плавления монокристалла $T_{пк}^0$. При $T = T_{пк}^0$ из условия равенства $F_0(T_{пк}^0) = F_{ж}(T_{пк}^0)$, учитывая соотношение $F = H - TS$, можно показать, что энтропия жидкого и кристаллического состояний отличается на величину

$$\Delta S = \Delta H / T_{пк}^0, \quad (3)$$

где ΔH — скрытая теплота плавления монокристалла.

Тогда в пренебрежении малым температурным изменением внутренней энергии и энтропии системы из соотношения $F(T_{пк}, D) = F_{ж}(T_{пк})$ получим

$$T_{пк} = T_{пк}^0 (1 - A \sigma_{жк} / D \Delta H). \quad (4)$$

С учетом (2), (3) несложно показать, что

$$\Delta F_v = \Delta H (T - T_{пк}^0) / T_{пк}^0 + A \sigma_{жк} / D \quad (5)$$

или с учетом (4)

$$\Delta F_v = \Delta T (\Delta H - A\sigma_{\text{жк}}/D)/T_{\text{пл}}, \quad (6)$$

где $\Delta T = T - T_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}$ — температура плавления аморфного или поликристаллического кремния.

Взяв производную (1) по R и приравняв ее к нулю, получим критическое значение радиуса зародыша

$$R_{\text{кр}} = h\sigma_{\text{жк}}/(\Delta F_v - \Sigma\sigma), \quad (7)$$

при котором ΔF достигает максимального значения.

Как известно, процесс фазового перехода может протекать только при уменьшении свободной энергии, вследствие чего возможен рост лишь тех зародышей, радиус которых $R \geq R_{\text{кр}}$. Рост зародышей жидкой фазы в виде плоских дисков происходит до некоторого критического размера, после чего расплав собирается в каплю с конечным углом смачивания [4]. Собрание расплава в каплю обусловлено действием сил поверхностного натяжения на границе раздела фаз и связано с уменьшением свободной энергии при таком переходе.

Для нахождения критических параметров диска, при которых расплав соберется в каплю, рассмотрим этот процесс с энергетической точки зрения. Будем считать, что расплав распространяется в форме плоского цилиндра высотой h , остающейся постоянной во время всего процесса. Рассмотрим два состояния данной системы: непосредственно перед собиранием расплава в каплю и сразу же после осуществления этого процесса. Радиус основания цилиндра в этот момент времени R , его объем V_1 . Пусть капля расплава имеет форму сферического сегмента с краевым углом смачивания θ , радиусом основания r и объемом $V_2 = V_1$ (рис. 3). Равновесная форма капли расплава отвечает условию равенства сил, действующих по его периметру, и определяется соотношением Юнга

$$\sigma_T = \sigma_{\text{жк}} + \sigma_{\text{ж}} \cos \theta. \quad (8)$$

Изменение свободной энергии при переходе системы из состояния 1 в 2 в этом случае можно записать в следующем виде [4]:

$$\Delta F_{2-1} = \pi\sigma_{\text{ж}} \{R^2(\cos \theta - 1) + 2Rh \cos \theta + \{6R^2h/[3(1 - \cos \theta)/\sin \theta + (1 - \cos \theta)^2/\sin^3 \theta]\}^{1/2} [2/(1 + \cos \theta) - \cos \theta]\}. \quad (9)$$

С термодинамической точки зрения такой переход возможен, когда изменение свободной энергии $\Delta F_{2-1} < 0$. Критический радиус $R'_{\text{кр}}$, при котором расплав в форме диска становится неустойчив, определяется соотношением $\Delta F_{2-1} = 0$.

Величина $R'_{\text{кр}}$ сильно зависит от смачиваемости подложки собственным расплавом (угла θ), для нахождения критического радиуса $R'_{\text{кр}}$ рассмотрим соотношение величин удельных поверхностных энергий границ раздела фаз аморфного и поликристаллического кремния. В качестве оценочных значений удельных поверхностных энергий свободной границы жидкости $\sigma_{\text{ж}}$ и границы раздела фаз жидкость—ПКК $\sigma_{\text{жк}}$ можно взять известное значение для удельной поверхностной энергии границы раздела фаз жидкость—вакуум при $T_{\text{пл}}^0$, равное $7.4 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² [5], и границы раздела фаз жидкость—монокристаллический кремний, равное $2.75 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² [6]. Значение удельной поверхностной энергии ПКК $\sigma_{\text{к}} \approx 8.5 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² получали, используя оценку (10), сделанную в работе [3],

$$1 - \sigma_{\text{ж}}/\sigma_{\text{к}} = q_{\text{к}}/l_{\text{к}}, \quad (10)$$

где $q_{\text{к}}$ — удельная теплота плавления кристаллической фазы, $q_{\text{к}} = 1790$ Дж/г [8]; $l_{\text{к}}$ — скрытая теплота испарения, $l_{\text{к}} = 13707$ Дж/г [9].

Для аморфного кремния оценочное значение удельной поверхностной энергии границы раздела жидкость—аморфная фаза $\sigma_{\text{жа}} \approx 0.3 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² находили, используя соотношение [3]

$$\sigma_{\text{жа}} = \sigma_{\text{жк}} [(\sigma_{\text{ка}}/\sigma_{\text{жк}})^{1/2} - 1]^2, \quad (11)$$

где значение свободной энергии границы раздела кристалл—аморфная фаза $\sigma_{\text{КА}} = 1.25 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² [10].

Оценку $\sigma_A \approx 3.7 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² можно произвести с использованием следующего приближения [11]:

$$\sigma_{\text{ЖА}} = \sigma_A q_A / \rho_A, \quad (12)$$

где q_A — удельная теплота плавления аморфной фазы, $q_A = 1250$ Дж/г [8]; ρ_A — теплота сублимации, $\rho_A \approx 15575$ Дж/г, считая, что теплота сублимации аморфной фазы отличается от кристаллической ($\rho_{\text{К}} = 16115$ Дж/г [9]) на разницу величин удельных теплот плавления аморфной и кристаллической фаз.

Зная величины удельных поверхностных энергий, согласно уравнению (8), можно определить значение угла смачивания θ . При вышеполученных оценках величина угла смачивания θ на поверхности аморфного и поликристаллического кремния соответственно равна 63 и 39°. Из решения кубического уравнения (9) при $\Delta F_{2-1} = 0$ находим зависимость $R'_{\text{кр}}$ от h : для поверхности аморфного кремния получим $R'_{\text{кр}} \approx 8.6h$, а для ПКК $R'_{\text{кр}} \approx 20.4h$. В данных режимах лазерной обработки на начальных этапах развития процесса плавления толщина локально расплавленных областей сравнима с толщиной скин-слоя (~ 100 Å), равной глубине поглощения излучения в расплаве. В этом случае при $h \sim 0.01$ мкм при достижении значения $R'_{\text{кр}} \approx 0.08$ мкм на поверхности аморфного кремния и $R'_{\text{кр}} \approx 0.2$ мкм на ПКК реализуются условия самопроизвольного собирания расплава в каплю.

Как показывают экспериментальные исследования, на поверхности слоя ПКК не происходит собирания расплава в каплю, т. е. можно утверждать, что критический радиус зародыша $R_{\text{кр}} < R'_{\text{кр}}$. В то же время с увеличением длительности лазерного воздействия в миллисекундном диапазоне размеры локальных областей жидкой фазы возрастают и, как показывают экспериментальные исследования, на поверхности ПКК реализуются условия собирания расплава в капли [12].

Таким образом, в режимах локального плавления под действием лазерного излучения наносекундной длительности на поверхности аморфизованных слоев кремния в результате плохой смачиваемости ее собственным расплавом формируются области расплава куполообразной формы. При этом на поверхности неаморфизованных слоев ПКК происходит уменьшение размера зерна и куполообразных областей расплава не образуется.

Список литературы

- [1] Пристрел А. М., Демчук А. В., Данилович Н. И. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 6. С. 1220—1224.
- [2] Робертсон Д., Паунд Г. М. // Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977. С. 64—128.
- [3] Александров Л. Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1985. 170 с.
- [4] Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Григоренко Н. Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев: Наукова думка, 1983. 98 с.
- [5] Hawkins W. G., Biegelsen D. K. // Appl. Phys. Lett. 1983. Vol. 42. V. 4. P. 358—360.
- [6] Wood R. F., Lowndes D. H., Narayan J. // Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 44. N 8. P. 770—772.
- [7] Лунес В. Я., Зыман З. З. // Физ. метал. и металловед. 1968. Т. 25. № 5. С. 840—844.
- [8] Baeri P., Campisano S. U., Grimaldi M. G., Rimini E. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. N 12. P. 8730—8733.
- [9] Свойства элементов. Справочник // Под ред. М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 671 с.
- [10] Stock D., Geiler H.-D., Hehl K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1985. Vol. 89. N 16. P. 57—63.
- [11] Щербаков Л. М. // Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургия, 1963. С. 59—69.
- [12] Батище С. А., Данилович Н. И., Демчук А. В. и др. // Поверхность. 1988. № 1. С. 115—123.