

Формирование и кристаллизация нанокластеров кремния в пленках $\text{SiN}_x : \text{H}$ с применением фемтосекундных импульсных отжигов

© Т.Т. Корчагина^{†¶}, В.А. Володин^{†*¶¶}, В.Н. Чичков[‡]

[†] Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

* Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[‡] Laser Zentrum Hannover, 30419 Hannover, Germany

(Получена 22 апреля 2010 г. Принята к печати 7 мая 2010 г.)

Пленки $\text{SiN}_x : \text{H}$ разного состава, осажденные на подложки из стекла и кремния с применением плазмо-химического метода при температуре 380°C , были подвергнуты импульсным лазерным отжигам. Обработки проводились с применением излучения титан-сапфирового лазера с длиной волны 800 нм и длительностью импульса 30 фс. Структурные изменения в пленках были исследованы с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света. В исходных пленках с молярной долей избыточного кремния $\sim 1/5$ и выше обнаружены нанокластеры аморфного кремния. Были найдены режимы, необходимые для импульсной кристаллизации нанокластеров. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния, в исходных пленках с небольшим количеством избыточного кремния ($x > 1.25$) кластеров кремния обнаружено не было. Импульсные обработки привели к формированию в данных пленках нанокластеров кремния с размерами 1–2 нм.

1. Введение

Пленки нитрида кремния находят широкое применение в микроэлектронике [1]. Интерес к нестехиометрическим пленкам нитрида кремния (SiN_x с параметром $x < 4/3$) проявляется в связи с перспективами их применения в оптоэлектронных устройствах. Интенсивная фотолюминесценция наблюдалась в пленках нитрида кремния, содержащих как аморфные [2–4], так и кристаллические нанокластеры кремния [5]. Кристаллические нанокластеры предпочтительнее, чем аморфные, по следующим причинам. Во-первых, аморфное состояние метастабильно и характеристики приборов на основе аморфных кластеров могут деградировать, а во-вторых, вероятность безызлучательных переходов в кристаллических кластерах меньше, поэтому интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) в них выше [6], что важно для применения в оптоэлектронике.

Для практического использования важно, чтобы широкоформатные подложки, на которые осаждаются пленки, были недорогими, а это накладывает ограничение на применение тугоплавких материалов для подложек. Предпочтительно использовать недорогие марки стекол или пластик. Существуют низкотемпературные плазмо-химические методы роста, которые позволяют получить пленки $\text{SiN}_x : \text{H}$ с аморфными кластерами кремния при низкой температуре роста (до 100°C). Однако для кристаллизации аморфных кластеров необходима высокая температура. Для многих структур печные отжиги неприемлемы — они требуют высоких температур, от 980 до 1150°C , и длительности до 5 ч [6,7]. За такие большие времена даже тугоплавкие стеклянные

подложки деформируются. Решение проблемы состоит в применении импульсных лазерных воздействий. Во-первых, почти все излучение поглощается в пленке, следовательно, не доходит до подложки и не нагревает ее. Во-вторых, за малые времена лазерного импульса и за время (обычно десятки наносекунд) последующего остывания пленки, вследствие диффузии тепла из пленки, подложка не успевает перегреться. В-третьих, низкий температурный бюджет импульсных воздействий экономит время и электроэнергию. Ранее для кристаллизации аморфных кластеров кремния в пленках SiN_x использовались наносекундные импульсные обработки с применением эксимерных лазеров: XeCl — длина волны 308 нм [8] и KrF — длина волны 248 нм [9]. Цель данной работы заключалась в исследовании формирования и кристаллизации нанокластеров кремния в пленках $\text{SiN}_x : \text{H}$ с применением фемтосекундных импульсных воздействий.

2. Описание эксперимента

Пленки $\text{SiN}_x : \text{H}$ различного состава были получены с применением метода стимулированного плазмой низкочастотного (55 кГц) разряда осаждения из газовой смеси силана (SiH_4) и аммиака (NH_3). Состав пленок $\text{SiN}_x : \text{H}$ ($0 < x < 4/3$) зависел от соотношения потоков моносилана и аммиака; для получения нитрида кремния, близкого к стехиометрическому, использовалась смесь со значительным избытком аммиака. Более подробно технология роста описана в работе [4]. Температура роста всех пленок составляла 380°C . Параметры всех пленок приведены в таблице. Для определения толщины пленок и показателя преломления использовался метод эллипсометрии. Использовались как сканирующий ла-

[¶] E-mail: Taisiya999@mail.ru

^{¶¶} E-mail: volodin@isp.nsc.ru

Параметры роста и состав пленок

№ образца	Соотношение потоков NH _x /SiH ₄	Толщина, нм	Параметр x	Параметр y
1	10	322	1.33	~ 0
2	5	280	1.3	0.07
3-Si	2.6	430	1.25	0.17
3	3	250	1.25	0.17
4	2	254	1.15	0.32
5	1.5	259	1.0	0.5
6	1	281	0.9	0.59
7	0.5	404	0.6	0.79

Примечание. Образцы 1–7 осаждались на подложки из стекла, образец 3-Si — на подложку из кремния.

зерный эллипсометр „Микроскан“ (оборудован He–Ne-лазером, длина волны 632.8 нм), так и спектральный эллипсометр (оба эллипсометра производства Института физики полупроводников СО РАН). Диапазон спектрального эллипсометра составлял от 250 до 800 нм, в качестве источника света использовалась ксеноновая лампа, разрешение по длине волны составляло 2 нм. Состав пленок оценивался из значения показателя преломления на длине волны He–Ne-лазера (~ 633 нм) по зависимости, приведенной в работе [1], и по сдвигу края поглощения (методика изложена в работе [10]). По данным инфракрасной спектроскопии, исходные пленки содержали водород [4].

Структурные свойства исходных и обработанных импульсами лазерного излучения пленок были исследованы с помощью метода комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия Ar⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса „Наносистемы и современные материалы“ Новосибирского государственного университета — спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства Horiba Jobin Yvon. Спектральное разрешение составляло не хуже 1 см⁻¹. В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований КРС. Мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла 2–3 мВт. Для того чтобы минимизировать нагрев структур под лазерным пучком, образец помещался чуть ниже фокуса, и размер пятна составлял 4–5 мкм.

Для некоторых образцов на той же установке были зарегистрированы спектры фотолуминесценции. Спектры не нормировались на чувствительность детектора в зависимости от длины волны.

Для фемтосекундных импульсных обработок использовался титан-сапфировый лазер (FemtoPower Compact Pro, Femtolasers Produktions GmbH) с длиной волны излучения 800 нм, длительностью импульса < 30 фс.

Распределение плотности энергии лазерного пятна по расстоянию от центра r имело форму кривой Гаусса:

$$E(r) = E_0 \exp(-2r^2/r_0^2), \quad (1)$$

где E_0 — максимум плотности энергии, r_0 принимается за радиус лазерного пятна. Для фокусировки излучения лазера на образец использовалась кварцевая линза, образец помещался выше фокуса, так что радиус лазерного пятна на образце мог изменяться контролируемо от 50 до 500 мкм. Использовались сканирующие обработки. Скорость сканирования была такова, что перекрытие лазерного пучка при сканировании составляло 96%. Плотность энергии лазерного излучения контролируемо изменялась в пределах от 50 до 250 мДж/см², что осуществлялось изменением полной энергии лазерного импульса E_{pulse} . Для используемого лазера максимальная энергия в одном импульсе составляла 800 мкДж. Автоматическая система управления лазером позволяла менять плотность энергии с относительной точностью лучше 1%. Из формулы легко (1) получить выражение для плотности энергии в центре пятна: $E_0 = 2E_{\text{pulse}}/\pi r_0^2$. Далее под плотностью энергии в импульсе понимается максимальная плотность энергии (в центре пятна).

3. Результаты и обсуждение

Данные об исходных образцах обобщены в таблице. Как уже упоминалось, стехиометрический параметр x был оценен из значения показателя преломления на длине волны He–Ne-лазера (~ 633 нм) [1] и по сдвигу края поглощения [10]. Безусловно, оптические свойства пленок зависят не только от параметра x , определяющего количество избыточного кремния, но и от того, в каком виде избыточный кремний находится в пленке — в кластерах или случайным образом распределен по атомной сетке. Помимо этого оптические свойства зависят и от содержания водорода, и от пористости пленок. Тем не менее параметр x был нами оценен с учетом содержания водорода 5–10 ат%. Если стехиометрический параметр x известен, можно определить молярную долю избыточного кремния y :

$$v \cdot \text{SiN}_x = y \cdot \text{Si} + (1 - y) \cdot \text{Si}_3\text{N}_4; \\ \text{отсюда} \quad y = (4 - 3x)/(4 - 2x). \quad (2)$$

В нестехиометрическом аморфном нитриде кремния SiN_x ($x < 4/3$) избыточный кремний может либо случайным образом встраиваться в атомную сетку, либо выделяться в кластеры. В первом случае с некоторой вероятностью образуются тетраэдрические группы Si – SiN₃, Si – Si₂N₂, Si – Si₃N и Si – Si₄. Этот случай описывается моделью случайной сетки (random bonding model) [1]. Во втором случае пленка нестехиометрического нитрида кремния представляет собой смесь из аморфных областей Si₃N₄ и Si. Этот случай описывается моделью смеси фаз (random mixture model, RM-модель) [1]. Реальная структура пленок SiN_x не описывается строго ни одной

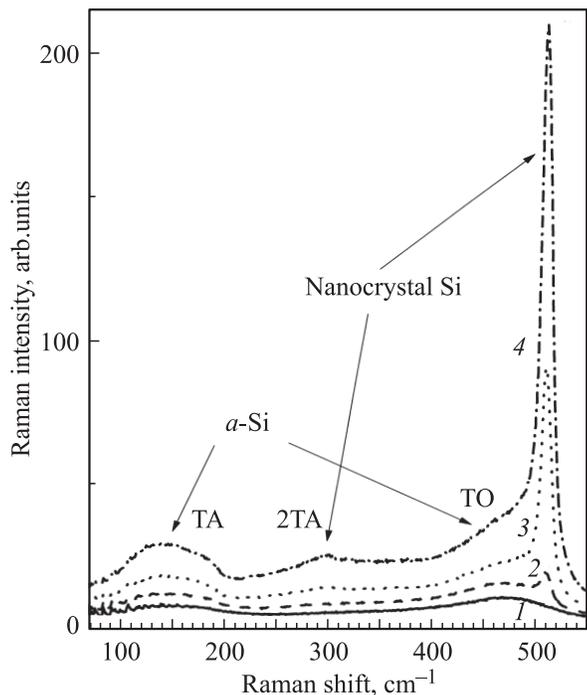


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света пленки 7 — исходной (1) и после фемтосекундных отжигов при плотности энергии 100 (2), 120 (3), 150 мДж/см² (4).

из этих двух моделей, а по некоторым экспериментальным данным, может быть представлена как смесь, отражающая совокупность этих двух крайних подходов [1]. В пленках присутствуют и различные тетраэдрические группы, и выделения фаз, а структура их сильно зависит от способов изготовления [1].

О наличии в пленках кластеров аморфного кремния, содержащих заметное количество связей Si—Si, однозначный ответ может дать анализ данных спектроскопии комбинационного рассеяния света. Начнем анализ с пленок, содержащих наибольшее количество избыточного кремния. На рис. 1 представлены спектры КРС образца 7 (см. таблицу). В исходной пленке видны широкие полосы с максимумами при 150 и 480 см⁻¹. Вследствие отсутствия трансляционной симметрии оптические переходы в аморфном кремнии не ограничены законом сохранения квазиимпульса, поэтому его спектр КРС в области оптических мод характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний и представляет собой широкий пик с максимумом в районе 475–480 см⁻¹. В акустической области максимум плотности колебательных состояний находится в районе 150 см⁻¹. Так как поперечных фононных мод в 2 раза больше, чем продольных, а дисперсия их узкая по сравнению с дисперсией продольных фононов, пики обусловлены рассеянием именно на этих модах. На рис. 1 в области оптических колебательных мод пик отмечен как поперечный оптический (ТО), а в области акустических колебательных мод — как поперечный акустический (ТА). В спектрах также присутствует широкая

фоновая полоса, обусловленная рассеянием на продольных оптических (ЛО) колебательных модах. Узкие пики в акустической области (до 120 см⁻¹) вызваны рассеянием на вращательных и колебательно-вращательных модах в молекулах азота и кислорода, содержащихся в атмосфере. Таким образом, из спектров явно видно, что исходная пленка 7 содержит кластеры аморфного кремния.

Импульсные лазерные воздействия модифицируют структуру исходной пленки. Наряду с ростом пиков ТА и ТО обнаруживается возникновение новых пиков. Первый эффект обусловлен собиранием избыточного кремния в аморфные нанокластеры, а новые пики возникают вследствие рассеяния света на фонах в кристаллических нанокластерах кремния. Собственные колебательные моды нанокристаллов являются пространственно локализованными, поэтому в оптической области спектр КРС нанокристаллов характеризуется пиком, положение которого сильно зависит от их размеров, и при увеличении до размеров > 50 нм он не отличается по положению от пика КРС монокристаллического кремния — 520.6 см⁻¹. Ширина пика определяется дисперсией нанокристаллов по размерам, а также временем жизни фононов. Интенсивность пика пропорциональна доле нанокристаллической фазы. Модели, описывающие зависимость положения пика от размеров нанокристаллов кремния, широко известны и апробированы, зависимость приведена в работе [9] и в ссылках в ней. В акустической области виден пик в районе 300 см⁻¹, обусловленный двухфононным рассеянием на ТА-модах в нанокристаллах кремния. Этот пик наблюдается и

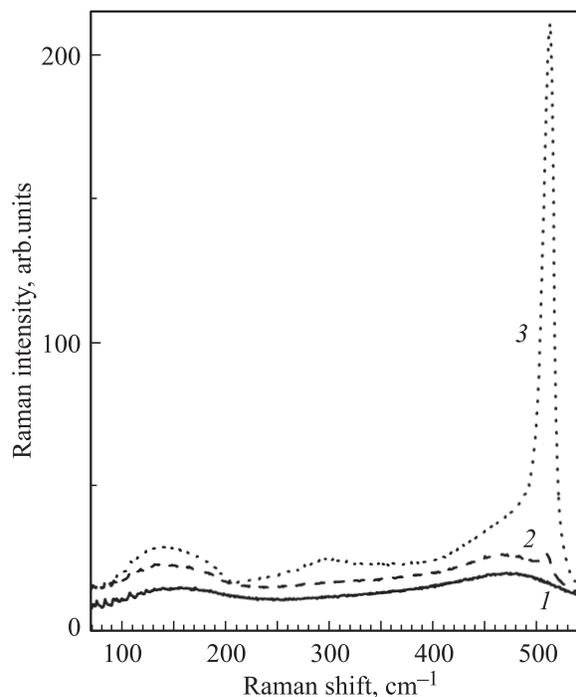


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света пленки 6 — исходной (1) и после фемтосекундных отжигов при плотности энергии 120 (2), 150 мДж/см² (3).

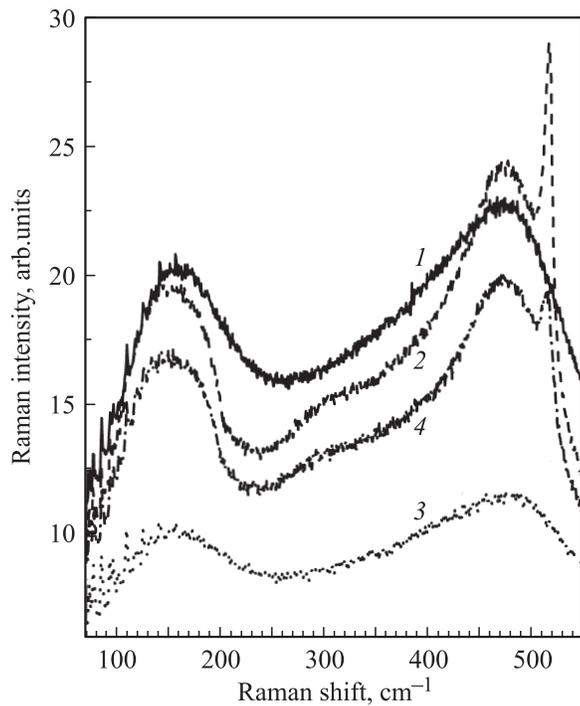


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света пленок 5 (1,2) и 4 (3,4) — исходных (1,3) и после фемтосекундных отжигов (2,4) при плотности энергии 150 и 200 мДж/см² соответственно.

для монокристаллического кремния [11], правда в этом случае он менее интенсивен в сравнении с пиком от оптических фононов. Видно, что положение „нанокристаллического“ пика ($\sim 511 \text{ см}^{-1}$) практически не зависит от плотности энергии в лазерном импульсе, хотя его интенсивность заметно растет с увеличением плотности.

Аналогичная зависимость возникает и для пленок 6, 5 и 4 (рис. 2 и 3). Общая особенность — чем меньше избыточного кремния, тем меньше поглощение излучения в пленке и тем большие плотности энергии надо было применять для кристаллизации аморфных нанокластеров кремния. Однако при плотностях энергии $> 250 \text{ мДж/см}^2$ уже наблюдалась абляция пленок, так что такие обработки были неприемлемы. В образце 3 (рис. 4) еще наблюдаются пики, соответствующие КРС в аморфных кластерах кремния. Лазерные обработки привели к частичной кристаллизации аморфных нанокластеров кремния (рис. 4, кривая 2). В спектре исходной пленки 2 пика от аморфного кремния не наблюдается. По-видимому, количество кластеров кремния ниже порога наблюдения для данного метода. Однако лазерные отжиги инициировали появление слабого пика аморфного кремния (рис. 4, кривая 4). Импульсные воздействия привели к собиранию кремния в кластеры, но размер их, очевидно, слишком мал, чтобы образовывать нанокристаллы. Таким образом, фемтосекундные импульсные отжиги приводят не только к кристаллизации существовавших в исходных пленках аморфных нанокластеров, но и к образованию новых нанокластеров. Чтобы подтвердить последнее наблюдение, была

исследована пленка, осажденная на подложку кремния с ориентацией (001) (рис. 5). Так как пленка нитрида кремния полупрозрачна, в спектрах присутствует сигнал от подложки. Для того чтобы уменьшить фоновый сигнал от подложки, использовалась подходящая поляризационная геометрия комбинационного рассеяния света. В геометрии $Z(X'Y') - Z$ продольные оптические фононы от подложки кремния с ориентацией (001) неактивны в КРС. Здесь направление поляризации падающего света (ось X') совпадает с кристаллографическим направлением (110), а направление поляризации рассеянного света (ось Y') совпадает с кристаллографическим направлением ($1\bar{1}0$). Ось Z направлена вдоль кристаллографического направления (001), Z и $-Z$ — это направления волнового вектора падающего и рассеянного света соответственно (рассеяние обратное). В выбранной геометрии сигнал от подложки в 15–30 раз меньше, чем в разрешенной геометрии. Тем не менее полностью его подавить невозможно, и он присутствует в спектрах. В спектре исходной пленки присутствуют лишь очень слабые пики, связанные с наличием аморфных кластеров кремния. По оценкам, молярная доля избыточного кремния в данной пленке составляет ~ 0.17 . По нашим оценкам, если весь избыточный кремний собран в нанокластеры, в спектре должен быть заметный сигнал от рассеяния на колебаниях Si–Si-связей, т.е. в данном случае избыточный кремний в основном рассеян случайно по атомной сетке, модель структуры пленок более близка к RM-модели. Отметим, что в пленке, осажденной на стеклянной подложке при боль-

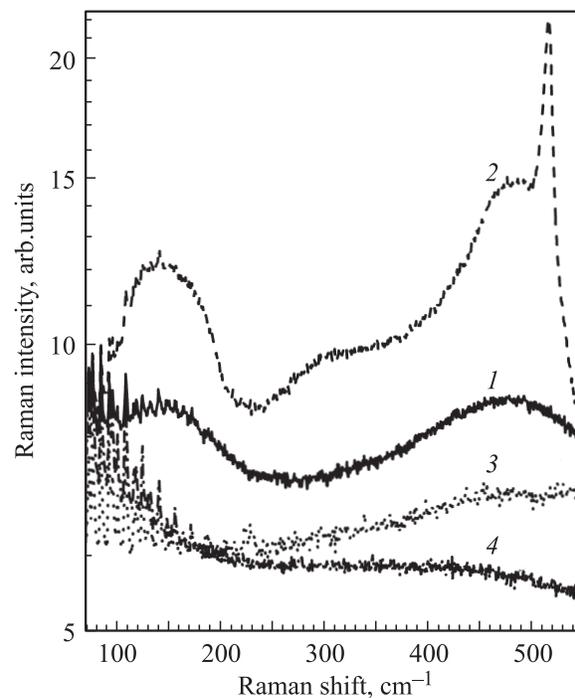


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света пленок 3 (1,2) и 2 (3,4) — исходных (1,3) и после фемтосекундных отжигов с плотностью энергии 250 мДж/см² (2,4). Шкала интенсивностей — логарифмическая.

шем отношении концентраций газов аммиак/моносилан (рис. 4, кривая 1), пики от аморфных кластеров наблюдаются. По-видимому, процессы плазмохимического осаждения на диэлектрические и проводящие подложки имеют некоторые различия, приводящие к различию в структуре пленок. Фемтосекундные импульсные отжиги с плотностями энергии до 150 мДж/см^2 привели к собиранию кремния в аморфные нанокластеры (рост пиков аморфного кремния в спектрах 3 и 4), а отжиг с плотностью энергии 200 мДж/см^2 привел к частичной кристаллизации кластеров кремния.

На рис. 6 представлены спектры фотолюминесценции исходной и обработанной лазерным излучением пленок. По оценкам, молярная доля избыточного кремния в пленках также составляла ~ 0.17 . Если предположить, что фотолюминесценция в исходной пленке $\text{SiN}_x:\text{H}$ обусловлена экситонами, локализованными в аморфных кластерах кремния, то наблюдаемый сдвиг можно объяснить квантово-размерным эффектом [2,3]. Тогда по оценкам, изложенным в работах [2,3], размер кластеров составляет 2 нм. В пленке, подвергшейся импульсному фемтосекундному отжигу, по данным комбинационного рассеяния света, кластеры частично кристаллизованы, а пик фотолюминесценции смещен в длинноволновую область (кривая 2 на рис. 6). По-видимому, импульсные обработки привели к тому, что средний размер кластера кремния увеличился и пик фотолюминесценции соответственно сдвинулся в длинноволновую область спектра. Следует отметить, что и по сдвигу пика КРС на оптических фонах, локализованных в нанокласте-

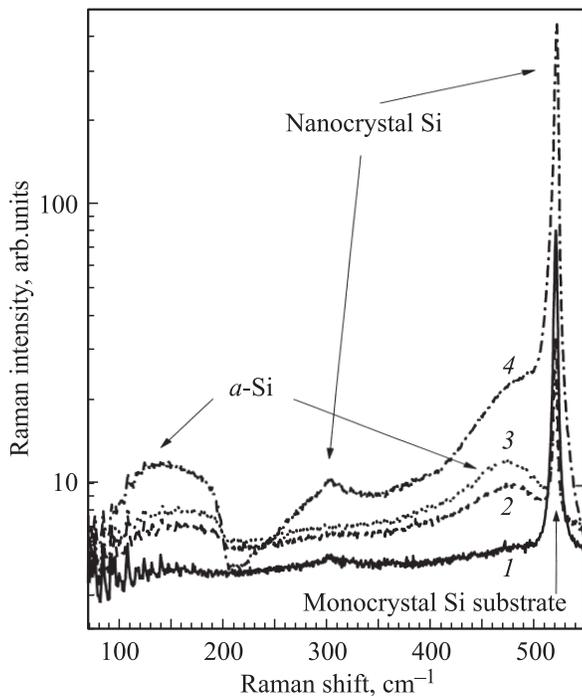


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света пленки 3-Si — исходной (1) и после фемтосекундных отжигов при плотности энергии 120 (2), 150 (3), 200 мДж/см^2 (4). Шкала интенсивностей — логарифмическая.

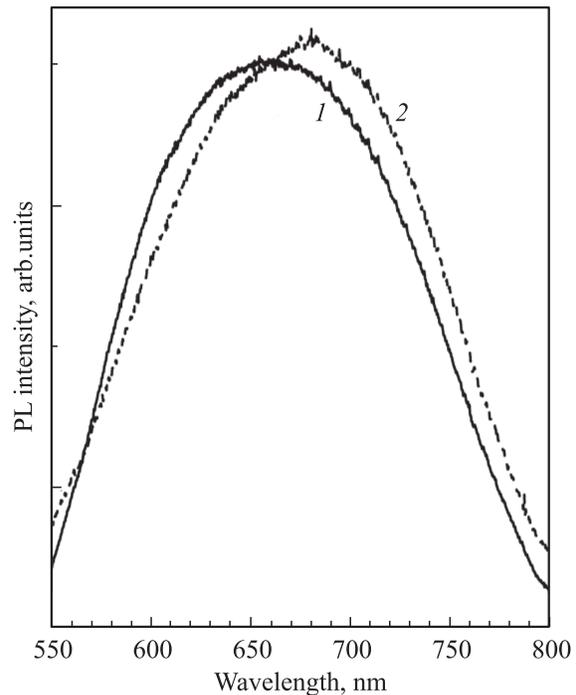


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции (PL) пленки 3 — исходной (1) и после фемтосекундного импульсного отжига при плотности энергии 250 мДж/см^2 (2).

рах ($510\text{--}513 \text{ см}^{-1}$), средние размеры нанокристаллов составляют 1.5–2 нм. Как уже отмечалось, размеры нанокристаллов практически не зависят от параметров лазерных обработок и слабо зависят от состава пленок. По-видимому, рост кластеров диффузионно лимитируем, за время импульса и в процессе остывания пленки атомы кремния диффундируют максимум на несколько межатомных расстояний. Поэтому размеры нанокристаллов предельно малы.

Подробное рассмотрение механизма лазерного отжига выходит за рамки данной работы. Отметим лишь, что в случае ультрамощного фемтосекундного импульсного воздействия нелинейные эффекты играют важную роль в поглощении света. Известно, что оптическая щель стехиометрического аморфного нитрида кремния составляет $\sim 5 \text{ эВ}$ [1]. Средняя энергия фотонов излучения титан-сапфирового лазера равна 1.5 эВ, и она недостаточна, чтобы излучение эффективно поглощалось даже в пленках $a\text{-Si}:\text{H}$ с шириной оптической щели 1.5–1.9 эВ [12]. Предположительно, имеет место многофотонный процесс поглощения. Механизм фазового перехода может быть также не чисто термическим, т.е. может происходить не по обычной схеме поглощение света–нагрев–расплавление–охлаждение–кристаллизация. Длительность импульса намного меньше, чем время электрон-фононного взаимодействия в полупроводнике (1–2 пс). Поэтому в течение импульса „горячая“ электронно-дырочная плазма не возбуждает колебательные моды в кремнии и не успевает релаксировать. Температуры электронной и атомной подсистем сильно различаются. Согласно

некоторым теоретическим оценкам, когда концентрация „горячих“ (возбужденных из валентной зоны в зону проводимости) электронов достигает 9–20% от концентрации атомов Si, кремний становится нестабильным [13]. Это метастабильное состояние может релаксировать в более стабильную кристаллическую фазу без расплава, но с генерацией скрытого нагрева кристаллизации. Этот процесс схож с „взрывной“ кристаллизацией. Эффект собирания избыточного кремния в кластеры под действием фемтосекундных импульсных обработок наблюдался впервые. Так как длительность импульса меньше, чем период атомных колебаний, пост-импульсная лазерная диффузия из-за нагрева пленок кажется приемлемым объяснением наблюдаемого эффекта. Известно, что время охлаждения пленок $a\text{-Si}$ ниже температуры расплава после наносекундных лазерных обработок составляет ~ 100 нс [14]. Для фемтосекундных воздействий время пост-импульсного остывания предположительно составляет такую же величину. Этого времени может быть достаточно для диффузии избыточного кремния (как уже отмечалось, на несколько межатомных расстояний) и формирования аморфных нанокластеров, как это было видно в экспериментах.

4. Заключение

Фемтосекундные лазерные обработки впервые были использованы для кристаллизации аморфных нанокластеров Si в пленках SiN_x , обогащенных кремнием. По данным КРС было обнаружено, что существовавшие в исходных пленках аморфные кластеры либо частично, либо практически полностью кристаллизовались в результате лазерных воздействий с соответствующей плотностью энергии в импульсе. Наблюдался также эффект лазерно-стимулированного формирования нанокластеров кремния в пленках SiN_x с относительно низкой концентрацией избыточных атомов кремния. Был обнаружен сдвиг максимума фотолуминесценции в область больших длин волн, по-видимому, обусловленный увеличением средних размеров нанокластеров кремния. Разработанный подход может быть использован для создания диэлектрических пленок с полупроводниковыми нанокристаллами или аморфными полупроводниковыми нанокластерами на нетугоплавких подложках.

Работа поддержана мэрией города Новосибирска (грант для молодых ученых 19-09), фондом УМНИК, фондами РФФИ и DAAD. Авторы благодарны А.А. Повову (Ярославский филиал Физико-технологического института РАН) за предоставленные исходные пленки SiN_x и J. Koch (Laser Zentrum Hannover) за помощь в лазерных обработках.

Список литературы

- [1] В.А. Гриценко. УФН, **178**, 727 (2008).
- [2] Nae-Man Park, Chel-Jong Choi, Tae-Yeon Seong, Seong-Ju Park. Phys. Rev. Lett., **86**, 1355 (2001).

- [3] Nae-Man Park, Tae-Soo Kim, Seong-Ju Park. Appl. Phys. Lett., **78**, 2575 (2001).
- [4] Т.Т. Кочагина, Д.В. Марин, В.А. Володин, А.А. Попов, М. Vergnat. ФТП, **43**, 1557 (2009).
- [5] Tae-Youb Kim, Nae-Man Park, Kyung-Hyun Kim, Gun Yong Sung, Young-Woo Ok, Tae-Yeon Seong, Chel-Jong Choi. Appl. Phys. Lett., **85**, 5355 (2004).
- [6] M. Molinari, H. Rinnert, M. Vergnat. Europhys. Lett., **66**, 674 (2004).
- [7] G. Scardera, T. Puzzer, G. Conibeer, M.A. Green. J. Appl. Phys., **104**, 104 310 (2008).
- [8] V.A. Volodin, M.D. Efremov, V.A. Gritsenko, S.A. Kochubei. Appl. Phys. Lett., **73**, 1212 (1998).
- [9] Т.Т. Кочагина, В.А. Володин, А.А. Попов, Б.Н. Чичков. Вестн. НГУ. Сер. Физика, **4**, 47 (2009).
- [10] М.Д. Ефремов, В.А. Володин, Д.В. Марин, С.А. Аржанникова, Г.Н. Камаев, С.А. Кочубей, А.А. Попов. ФТП, **42**, 202 (2008).
- [11] A.V. Kolobov. J. Appl. Phys., **87**, 2926 (2000).
- [12] В.А. Володин, М.Д. Ефремов, Г.А. Качурин, А.Г. Черков, М. Deutschmann, N. Baersch. Письма ЖЭТФ, **86**, 128 (2007).
- [13] J. Bok. Phys. Lett. A, **84**, 448 (1981).
- [14] T. Sameshima, M. Hara, N. Sano, S. Usui. Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L1363 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation and crystallization of Si nanoclusters in $\text{SiN}_x : \text{H}$ films with the use of femtosecond pulse laser annealings

T.T. Korchagina[†], V.A. Volodin^{†*}, B.N. Chichkov[‡]

[†] Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

* Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

[‡] Laser Zentrum Hannover,
30419 Hannover, Germany

Abstract The $\text{SiN}_x : \text{H}$ films of various compositions deposited on glass and Si substrates with the use of plasma-enhanced chemical deposition at temperature 380°C were annealed by femtosecond laser pulses. The treatments were carried out with the use of Ti-sapphire laser radiation with wavelength 800 nm and pulse duration ~ 30 fs. The structural metamorphoses in films were studied with the use of Raman scattering spectroscopy. According to Raman data, as-deposited films with molar part of excess Si $\sim 1/5$ or higher contain amorphous silicon nanoclusters. The regimes for pulse crystallization of the nanoclusters were found. According to Raman data, as-deposited films with relatively low excess of Si ($\text{SiN}_x : \text{H}$, $x > 1.25$) do not contain silicon nanoclusters. The pulse treatments lead to formation of Si nanoclusters with sizes 1–2 nm in these films.