

Кристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния с применением фемтосекундных лазерных импульсов

© В.А. Володин^{+*}†, А.С. Качко⁺

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

^{*} Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 14 июля 2010 г. Принята к печати 14 июля 2010 г.)

Для кристаллизации пленок гидрогенизированного аморфного кремния на стеклянных подложках было использовано излучение титан-сапфирового лазера с длительностью импульсов < 30 фс. Исходные пленки выращивались с применением метода плазмохимического осаждения при температурах 200 и 250°C. Структурные свойства исходных и обработанных импульсами лазерного излучения пленок были исследованы с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света. Найдены режимы полной кристаллизации пленок на стекле с толщинами до 100 нм, содержащих до 20 ат% водорода, с хорошей однородностью при сканирующих обработках. Обнаружено, что при содержании водорода в пленках 30–40 ат% процесс кристаллизации неоднороден, наблюдается лазерная абляция некоторых областей пленок.

1. Введение

С развитием широкоформатной микро- и наноэлектроники задача совершенствования технологии получения полупроводниковых пленок на недорогих нетугоплавких подложках остается весьма актуальной. В последнее время наблюдается устойчивая тенденция к постоянному увеличению площади устройств широкоформатной микроэлектроники (giant microelectronics), так называемый „обратный закон Мура“ [1]. Основными элементами широкоформатной микроэлектроники являются солнечные элементы, сенсоры и, конечно, плоские дисплеи. Примечательно, что, несмотря на тип элемента отображения информации (жидкокристаллическая ячейка, неорганический или органический светодиод), управление этими элементами в активной матрице осуществляется тонкопленочными транзисторами на основе аморфного либо поликристаллического кремния. Преимущества последнего материала над первым очевидны — на порядки более высокая подвижность носителей заряда (следовательно, высокое быстродействие) и более стабильные характеристики. Существуют технологии осаждения пленок аморфного кремния на подложки большой площади при низких температурах (менее 300°C). Кристаллизация пленок аморфного кремния с применением печных отжигов требует температур от 550°C и выше и времен до десятков часов. Такие термообработки могут выдержать только дорогие марки стекол (для применения в дисплеях подложка должна быть прозрачной). Поэтому по настоящее время совершенствуются подходы импульсной кристаллизации пленок аморфного кремния на нетугоплавких подложках. Преимущества импульсных методов следующие: 1) практически все излучение поглощается в пленке, следовательно, не доходит до подложки и не нагревает ее; 2) за малые времена лазерного импульса и за время (обычно

десятки наносекунд) последующего остывания пленки вследствие диффузии тепла из пленки подложка не успевает перегреться и не деформируется; 3) низкий температурный бюджет импульсных воздействий может экономить время и электроэнергию.

С конца восьмидесятых годов для импульсной кристаллизации использовались эксимерные лазеры с длительностью импульса 10–30 нс [2,3]. Кристаллизация проводилась как путем расплава пленки и ее кристаллизации при остывании (liquid phase crystallization) [2,3], так и способом твердофазной кристаллизации (solid phase crystallization) [4,5]. В первом подходе основная проблема — это неоднородность рельефа поликристаллической пленки при сканирующих обработках, связанная с ее плавлением под лазерным пучком и последующей кристаллизацией. Во втором подходе для роста введенных лазерными обработками кристаллических зародышей и полной кристаллизации пленки требуются печные отжиги при температуре 550°C, которые могут выдержать не все подложки.

С развитием лазерных технологий появилась возможность использования для кристаллизации пленок аморфного кремния фемтосекундных лазерных импульсов [6,7], времена которых меньше времени обмена энергией между электронами и атомной решеткой, стали возможными исследования новых аспектов в фазовых переходах [8,9]. Цель данной работы состояла в исследовании кристаллизации пленок аморфного гидрогенизированного кремния (с различным содержанием водорода) с применением фемтосекундных импульсных воздействий.

2. Описание эксперимента

Пленки аморфного гидрогенизированного кремния ($a\text{-Si:H}$) с различным содержанием водорода были получены с применением метода осаждения из силана (SiH_4),

† E-mail: volodin@isp.nsc.ru

стимулированного плазменным разрядом. Исследовались два типа пленок. Пленки первого типа осаждались при температуре 250°C на подложках Corning 7059, образцы были получены от фирмы Samsung. Пленки второго типа осаждались в Институте физики полупроводников СО РАН при температуре 200°C на подложках из обычного предметного стекла на установке ПСО-150 с удаленной плазмой и генератором индукционного типа производства ФТИ РАН (Москва). Толщина пленок контролировалась по времени осаждения и определялась по данным эллипсометрии и спектроскопии пропускания света. Толщина пленок первого типа варьировалась от 90 до 100 нм, для пленок второго типа варьировалась от 20 до 160 нм. Использовался сканирующий лазерный эллипсометр „Микроскан“ (оборудован He–Ne-лазером, длина волны излучения 632.8 нм) производства Института физики полупроводников СО РАН. Пленки первого типа содержали ~ 20 ат% водорода, пленки второго типа — 30–40 ат% водорода. Содержание водорода оценивалось по величине оптической щели, методика изложена в монографии [10]. В образцах первого типа оптическая щель составляла 1.7–1.8 эВ, в образцах второго типа 1.95–2.05 эВ. По данным инфракрасной (ИК) спектроскопии на образцах-спутниках, выращенных на подложках из монокристаллического кремния, исходные пленки второго типа содержали водород, образующий связи Si–H и H–Si–H. Использовался фурье-спектрометр ФТ-801 производства малого научного предприятия „Симекс“ (Новосибирск).

Структурные свойства исходных и обработанных импульсами лазерного излучения пленок были исследованы с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия Ar⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм. Использовался спектрометр с тройным монохроматором T64000 производства компании Horiba Jobin Yvon. Спектральное разрешение было не хуже 1 см⁻¹. В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом. Применялась приставка для микроскопических исследований комбинационного рассеяния света. 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 4–6 мкм. Некоторые пленки были исследованы с применением высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Использовалось аналитическое оборудование центра коллективного пользования научно-образовательного комплекса „Наносистемы и современные материалы“ Новосибирского государственного университета.

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

установленный в Лазерном центре Ганновера (Германия). Распределение плотности энергии лазерного пятна имело форму кривой Гаусса

$$E(r) = E_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{r_0^2}\right), \quad (1)$$

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 от 90 до 96%. Плотность энергии лазерного излучения контролируемо изменялась в пределах от 30 до 100 мДж/см². Это 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 выше 1%. Из формулы (1) легко получить выражение для плотности энергии в центре пятна: $E_0 = 2E_{\text{pulse}}/\pi r_0^2$. В дальнейшем в тексте под плотностью энергии в импульсе понимается максимальная плотность энергии (в центре пятна).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния света одной из пленок первого типа. В исходной пленке видны широкие пики при 150 и 475 см⁻¹. Вследствие отсутствия трансляционной симметрии оптические переходы в аморфном кремнии не ограничены законом сохранения квазиимпульса, поэтому его спектр комбинационного рассеяния света в области оптических фононов характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний и представляет собой широкий пик с максимумом при 475 см⁻¹. В области акустических фононов максимум плотности колебательных состояний находится в районе 150 см⁻¹. В области оптических колебательных мод пик помечен стрелкой как поперечный оптический (ТО), в области акустических колебательных мод пик помечен как поперечный акустический (ТА). Так как поперечных фононных мод в 2 раза больше, чем продольных, а их дисперсия уже, чем дисперсия продольных фононов, наблюдаемые пики обусловлены рассеянием именно на этих модах. 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. Из спектров явно видно, что исходная пленка кремния является полностью аморфной.

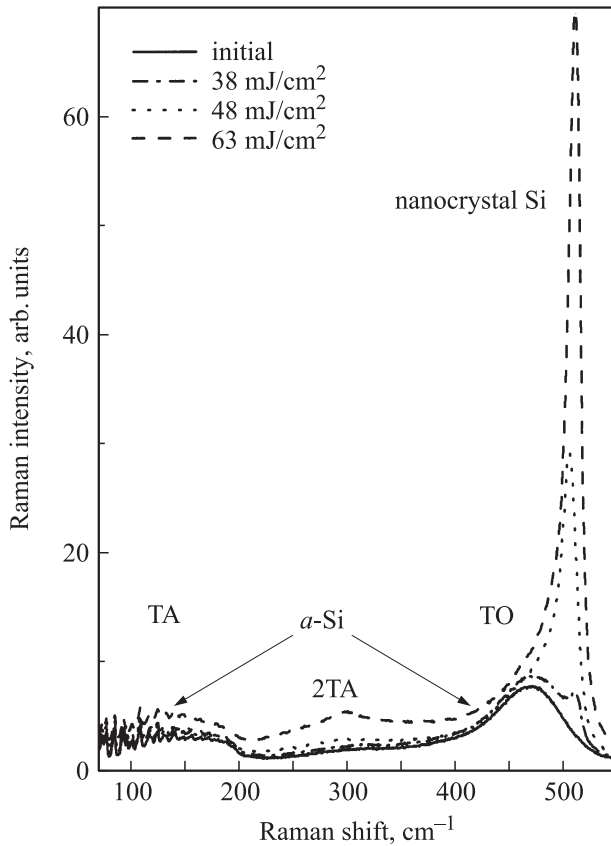


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света пленок первого типа толщиной 90 нм — исходной и после фемтосекундных сканирующих лазерных обработок с разной плотностью энергии.

Фемтосекундные импульсные лазерные воздействия модифицируют структуру исходной пленки. Новые „нанокристаллические“ пики возникают вследствие рассеяния света на фонах, локализованных в кристаллических зернах кремния. Собственные колебательные моды нанокристаллов являются пространственно локализованными, поэтому в оптической области их спектр комбинационного рассеяния света характеризуется пиком, положение которого сильно зависит от размеров нанокристаллов. Ширина пика определяется дисперсией нанокристаллов по размерам, а также временем жизни фононов. Интенсивность пика пропорциональна доле нанокристаллической фазы. Положение пика комбинационного рассеяния света от монокристаллического кремния составляет 520.6 cm^{-1} . Модели, описывающие зависимость положения пика от размеров нанокристаллов кремния, широко известны и апробированы, зависимость приведена, например, в работах [11–13]. В акустической области появляется пик в районе 300 cm^{-1} , обусловленный двухфононным рассеянием на ТА-модах в нанокристаллах кремния, отмеченный как 2ТА. Этот пик наблюдается и от монокристаллического кремния, правда, в этом случае он менее интенсивен.

При обработках с плотностью энергии $< 35 \text{ мДж/см}^2$ в пленках не обнаружено структурных изменений.

Небольшой „нанокристаллический“ пик появляется при обработках с плотностью энергии 38 мДж/см^2 (рис. 1). По оценкам, доля кристаллической фазы в этом случае составляет несколько процентов, а средний размер нанокристаллов (из положения „нанокристаллического пика“ 510 cm^{-1}) составляет 2–3 нм. Надо отметить важность контроля температуры пленки в процессе измерения, ведь нагрев на 100°C приводит к сдвигу линии (вследствие ангармонизма) на 2 cm^{-1} [14]. Температуру в процессе измерения можно контролировать бесконтактно по соотношению интенсивностей пиков в стоковой и антистоксовой областях [9,14]. Видно, что интенсивность „нанокристаллического“ пика растет с ростом плотности энергии в лазерном импульсе. Определенный из положения пика (с учетом температурного сдвига) размер кристаллических зерен при сканирующих лазерных обработках с плотностью энергии 63 мДж/см^2 (рис. 1) достигает 4 нм. Пленка при этом практически полностью кристаллизована. По нашим оценкам, в случае полной кристаллизации пленки необходимо учесть еще и сдвиг вследствие растяжения сжатия из-за разницы плотности аморфного и кристаллического кремния [4,5]. Тогда найденный размер — это скорее оценка снизу, и размеры зерен кристаллического кремния превышают 4 нм.

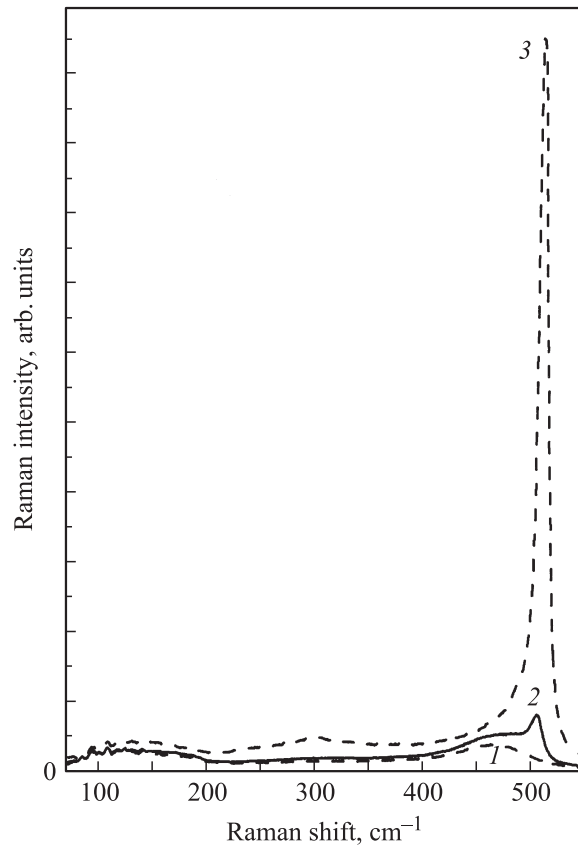


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света пленок первого типа толщиной 100 нм — исходной (1) и после фемтосекундных лазерных импульсных обработок с использованием 2 (2) и 8 (3) импульсов. Плотность энергии в импульсе 65 мДж/см^2 .

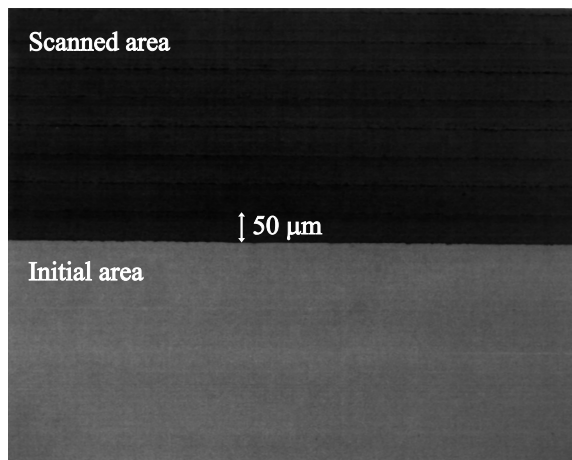


Рис. 3. Изображение, полученное в оптическом микроскопе, исходных областей пленки первого типа толщиной 90 нм и кристаллизованных сканирующими обработками с шагом 50 мкм.

Необходимо отметить, что при плотности энергии выше 75 мДж/см^2 происходила частичная абляция пленки, при обработках с плотностью энергии 100 мДж/см^2 и выше происходила практически полная абляция пленки.

Для того чтобы уточнить оптимальный параметр перекрытия лазерного пятна при сканирующих обработках, был проведен следующий эксперимент. Обработки проводились без сканирования, а количество импульсов удваивалось в промежутке от 1 до 1024. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что доля кристаллической фазы растет с ростом числа импульсов. На рисунке не показано, но при 16 и 32 импульсах рост прекращался, а начиная с 64 импульсов наблюдалось уменьшение интенсивности „нанокристаллического“ пика. Последнее явление, по-видимому, связано с частичной абляцией пленки. Таким образом, оптимальное число импульсов составляет 8, а оптимальная плотность энергии в импульсе для пленки с данной толщиной и данным содержанием водорода составляет $65\text{--}70 \text{ мДж/см}^2$.

На микроскопическом изображении (рис. 3) видна высокая однородность при сканирующих обработках с перекрытием 92%. Данное перекрытие означает, что за время между импульсами (1 мс) смещение составляет 8% от диаметра лазерного пучка. Установлено, что оптимальное перекрытие при сканировании составляет 90–92%.

На рис. 4 приведены данные электронной микроскопии. Видны кристаллиты дендритной, игольчатой формы, свидетельствующие о „взрывном“ характере кристаллизации. Слева на рисунке показана область края сканирования лазерным пучком. В непосредственной близости от области сканирования (справа) наблюдаются области частичной кристаллизации.

На рис. 5 приведено изображение в оптическом микроскопе пленки второго типа после сканирующих лазерных обработок. Яркое пятно в центре рисунка

ка — луч аргонового лазера, размер которого составляет $\sim 4 \text{ мкм}$ в ширину и $6\text{--}8 \text{ мкм}$ в длину. Видна большая неоднородность после обработки. Темные пятна — области, в которых произошла полная абляция пленки. Более светлые пятна — области, в которых произошла кристаллизация. На рис. 6 представлены спектры комбинационного рассеяния света данных областей для пленки второго типа. В отличие от пленки первого типа, при обработках с плотностью энергии 52 мДж/см^2 пленка второго типа остается полностью

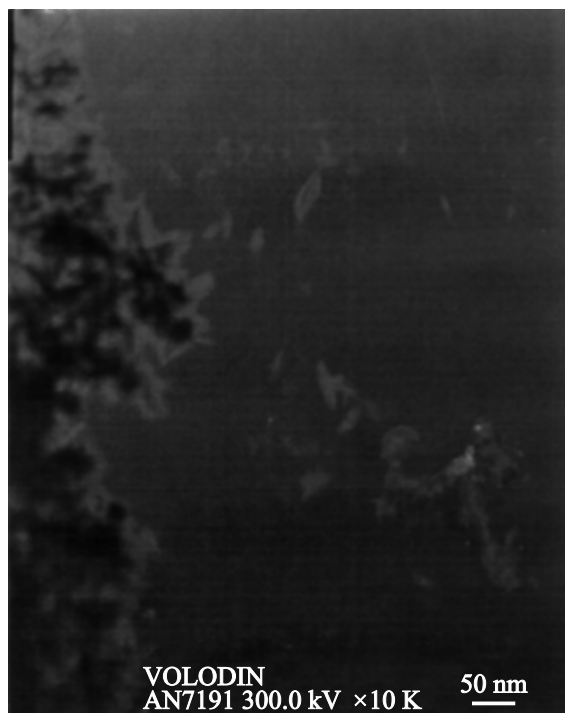


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение пленки кремния первого типа, кристаллизованной фемтосекундными лазерными импульсами. Слева — область, сканированная лазером; справа — область за фронтом „взрывной“ кристаллизации.

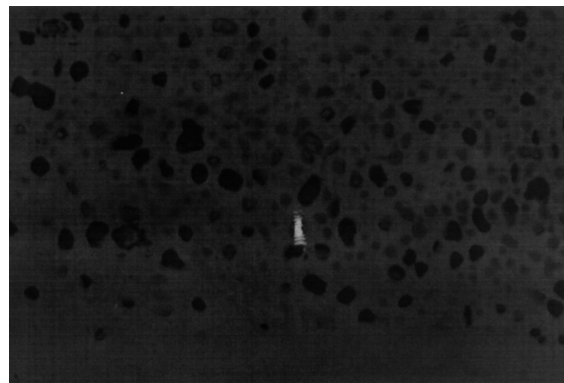


Рис. 5. Изображение, полученное в оптическом микроскопе, кристаллизованных сканирующими обработками областей пленки второго типа толщиной 128 нм.

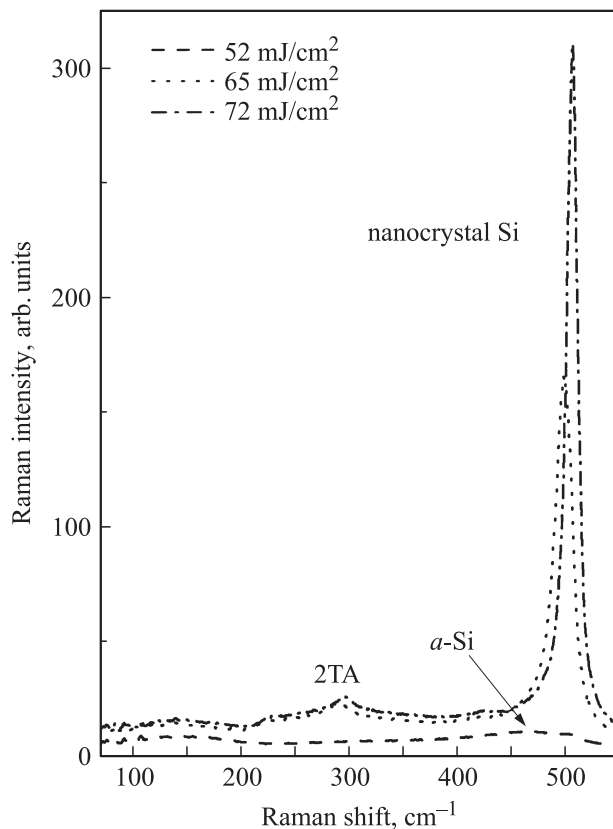


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния света пленки второго типа толщиной 128 нм после фемтосекундных сканирующих лазерных обработок с разной плотностью энергии.

аморфной. Также видно, что интенсивность „нанокристаллического“ пика растет с ростом плотности энергии в лазерном импульсе. Определенный из положения пика размер кристаллических зерен при сканирующих лазерных обработках с плотностью энергии 72 мДж/см² составляет всего ~ 2 нм, т.е. в этом случае (большое содержание водорода) нанокристаллы мелкодисперсные, а однородность обработок неудовлетворительная. Влияние водорода проявляется, по-видимому, в процессе поглощения фотонов (коэффициент поглощения зависит от содержания водорода). Если содержание водорода превышает некоторую критическую концентрацию, то в процессе лазерных воздействий и постимпульсного остывания он может собираться в пузыри и отрывать пленку, что и проявилось для пленок второго типа.

Отметим, что в случае ультрамощного фемтосекундного импульсного воздействия нелинейные эффекты играют важную роль в поглощении света [8,9]. Средняя энергия фотонов в титан-сапфировом лазере равна 1.5 эВ. Энергии фотона недостаточно для эффективного поглощения света в пленках α -Si:H с шириной оптической щели (в зависимости от содержания водорода) от 1.5 до 2.1 эВ. Предположительно, в поглощении проявляются многофотонные процессы. Анализ поглощенной энергии говорит о том, что ее недостаточно для расплава пленки [8]. Механизм фазового перехода,

таким образом, не является термическим, т.е. не идет по схеме поглощение света \rightarrow нагрев \rightarrow расплав \rightarrow охлаждение \rightarrow кристаллизация. Идеи о влиянии нетермических эффектов на фазовые переходы в твердых телах при воздействии субпикосекундных лазерных импульсов возникли в 70-х годах прошлого века („плазменный отжиг“ [15]). Позднее развились теоретические представления о „смягчении“ фононных мод и о возможности фазового перехода второго рода в кремнии (от решетки типа алмаза к решетке типа β -олова) при возбуждении значительного количества (от 9 до 20%) валентных электронов в зону проводимости [16,17]. Длительность фемтосекундного импульса намного меньше, чем время электрон-фононного взаимодействия в полупроводниках (~ 1 –2 пс). Поэтому в течение импульса „горячая“ электронно-дырочная плазма не возбуждает колебательные моды в кремнии и не успевает термализоваться. Температуры электронной и атомной подсистем сильно различаются. По нашим оценкам, если считать, что вся энергия светового импульса идет на генерацию электронов и дырок, то при поглощенной плотности энергии в импульсе 45 мДж/см² концентрация свободных электронов может превысить 10^{22} см⁻³ (т.е. 20% валентных электронов возбуждено). Это возбужденное, метастабильное состояние может релаксировать в более стабильную кристаллическую фазу без расплава, но с генерацией скрытой теплоты кристаллизации. Этот процесс схож с „взрывной“ кристаллизацией. Время охлаждения пленок ниже температуры расплава после наносекундных лазерных обработок и составляет ~ 100 нс [2,3]. Для фемтосекундных воздействий время постимпульсного остывания предположительно составляет такую же величину. Предположительно, скрытая теплота кристаллизации диффундирует и нагревает области пленки, граничащие с краем сканирования, вызывая их частичную кристаллизацию (рис. 4, правая часть).

4. Заключение

Фемтосекундные лазерные обработки были успешно применены для кристаллизации аморфных гидрогенизированных пленок кремния. Установлены режимы полной кристаллизации пленок на стекле с толщинами до 100 нм, содержащих до 20 ат% водорода. При большем содержании водорода процесс кристаллизации неоднороден, наблюдается лазерная абляция некоторых областей пленок. Развитый подход может быть использован для создания полупроводниковых поликристаллических пленок на нетугоплавких подложках.

Работа поддержана РФФИ (проект № 09-07-00248) и фондом DAAD (Германия). Авторы благодарны А.Х. Антоненко и Г.Н. Камаеву за предоставленные исходные образцы, проф. В. Chickov и J. Koch (Laser Zentrum, Hannover) за помощь в лазерных обработках, А.Г. Черкову за электронно-микроскопические изображения высокого разрешения.

Список литературы

- [1] M.S. Shur, S.L. Romyantsev, R. Gaska. *10th Intern. Symp. „Nanostructures: Physics and Technology“* (2002) p. 618.
- [2] T. Sameshima, M. Hara, N. Sano, S. Usui. *Jpn J. Appl. Phys.*, **29**, L1363 (1990).
- [3] T. Sameshima, S. Usui. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1281 (1991).
- [4] M.D. Efremov, V.V. Bolotov, V.A. Volodin, L.I. Fedina, E.A. Lipatnikov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 273 (1996).
- [5] М.Д. Ефремов, В.В. Болотов, В.А. Володин, С.А. Кочубей, А.В. Кретинин. *ФТП*, **36**, 109 (2002).
- [6] J.-M. Shien, Z.-H. Chen, B.-T. Dai, Y.-C. Wang, A. Zaitsev, C.-L. Pan. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1232 (2004).
- [7] G.J. Lee, S.H. Song, Y.P. Lee, H. Cheong, C.S. Yoon, Y.D. Son, J. Jang. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 151907 (2006).
- [8] В.А. Володин, М.Д. Ефремов, Г.А. Качурин, А.Г. Черков, М. Deutschmann, N. Vaersch. *Письма ЖЭТФ*, **86**, 128 (2007).
- [9] V.A. Volodin, T.T. Korchagina, J. Koch, B.N. Chichkov. *Physica E*, **42**, 1820 (2010).
- [10] Дж. Джоунопулос, Дж. Люковски. *Физика гидрогенизированного кремния* (М., Мир, 1987) кн. 1, с. 193.
- [11] V. Pailard, P. Puech. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1921 (1999).
- [12] И.В. Антонова, М.Б. Гуляев, З.Ш. Яновицкая, В.А. Володин, Д.В. Марин, М.Д. Ефремов, Y. Goldstein, J. Jedrzejewski. *ФТП*, **40**, 1229 (2006).
- [13] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.О. Ruault. *ФТП*, **36**, 685 (2002).
- [14] А.С. Качко, В.Н. Ваховский, В.А. Володин. *Вест. НГУ. Сер. Физика*, **5**, 48 (2010).
- [15] J.A. Van Vechtee, R. Tsu, F.W. Saris. *Phys. Lett. A*, **74**, 422 (1979).
- [16] J. Bok. *Phys. Lett. A*, **84**, 448 (1981).
- [17] P. Stampfli, K.H. Bennemann. *Phys. Rev. B*, **42**, 7163 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

Femtosecond laser pulse crystallization of amorphous silicon hydrogenized films

V.A. Volodin^{+*}, A.S. Kachko⁺

⁺ Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia

^{*} Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract The femtosecond pulse irradiation of a Ti-sapphire laser (pulse duration is less than 30 fs) was used for crystallization of amorphous silicon hydrogenized films on glass substrates. Initial films were grown using plasma enhanced chemical vapor deposition technique at temperatures 200 and 250°C. Structural properties of initial and laser treated films were studied with the use of Raman scattering spectroscopy technique. The regimes of whole crystallization for films with thickness up to 100 nm containing ~ 20 at% of hydrogen were found. The films crystallized by scanning laser treatments were quite homogeneous. It was observed, that the films containing 30–40 at% of hydrogen were not homogeneously crystallized by scanning laser treatments, some areas of such films were ablated.