

06;07

## Формирование нанокристаллов кремния в пленке $\text{SiN}_x$ на лавсане с применением фемтосекундных импульсных обработок

© Т.Т. Корчагина, В.А. Володин, А.А. Попов,  
К.С. Хорьков, М.Н. Герке

Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск  
E-mail: Taisiya999@mail.ru, volodin@isp.nsc.ru  
Новосибирский государственный университет  
Ярославский филиал Физико-технологического института РАН  
Владимирский государственный университет

*В окончательной редакции 5 марта 2011 г.*

Исследовано формирование нанокластеров Si в пленке  $\text{SiN}_x$  с избыточным содержанием кремния под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов. Пленка была выращена при температуре  $100^\circ\text{C}$  с применением плазмохимического осаждения на подложке из лавсана. Для импульсной кристаллизации использовался титан-сапфировый лазер с длиной волны излучения 800 nm и длительностью импульса 50 fs. По данным комбинационного рассеяния света получено, что импульсные отжиги стимулировали собирание избыточного кремния в нанокластеры и их кристаллизацию. Развитый подход может быть использован для формирования полупроводниковых нанокристаллов в диэлектрических пленках на подложках из пластика.

Диэлектрические пленки, содержащие полупроводниковые нанокристаллы (НК), перспективны для практического применения в приборах микро- и наноэлектроники, а также оптоэлектроники [1–4]. Использование печных отжигов для кристаллизации аморфных нанокластеров кремния требует высоких температур и длительных обработок [5,6] и может применяться только для структур на тугоплавких подложках. Существуют плазмо-химические методы осаждения, которые позволяют получить пленки  $\text{SiN}_x : \text{H}$  при низкой температуре подложки. Однако в нестехиометрическом аморфном нитриде кремния  $\text{SiN}_x$  ( $x < 4/3$ ), осаждаемом при низкой температуре, избыточный кремний случайным образом встраивается в атомарную сетку, практически не формируя кластеры [4,7]. Решение проблемы формирования нанокластеров и

их кристаллизации в пленках на нетугоплавких подложках — это применение импульсных лазерных воздействий.

Ранее для кристаллизации аморфных кластеров кремния в пленках  $\text{SiN}_x$  использовались наносекундные импульсные обработки с применением эксимерных лазеров [8–11]. При отжиге фемтосекундными лазерными импульсами пленок  $\text{SiN}_x$ , обогащенных кремнием, было обнаружено, что существовавшие в исходных пленках аморфные кластеры кремния частично либо полностью кристаллизовались [12]. Наблюдался также эффект лазерно-стимулированного формирования нанокластеров аморфного кремния в пленках  $\text{SiN}_x$  с относительно низкой концентрацией избыточных атомов кремния [13,14]. При фемтосекундных импульсных воздействиях на пленки  $\text{GeO}_x$  были обнаружены аналогичные эффекты собирания германия в кластеры и кристаллизации данных кластеров [15]. Наносекундные импульсные обработки использовались для кристаллизации пленок аморфного гидрогенизированного кремния на подложках из пластика (полиимида) [16], а фемтосекундные импульсные обработки использовались для кристаллизации пленок  $a\text{-Si:H}$  на подложках из стекла [17]. Целью данной работы являлось исследование формирования и кристаллизации нанокластеров кремния в пленках  $\text{SiN}_x:\text{H}$  на пластике (лавсане) с применением фемтосекундных импульсных воздействий.

Пленка  $\text{SiN}_x:\text{H}$  была выращена на подложке из лавсана с применением метода стимулированного плазмой низкочастотного (55 kHz) разряда осаждения из газовой фазы смеси моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) и аммиака ( $\text{NH}_3$ ). От соотношения потоков моносилана и аммиака зависит состав пленки  $\text{SiN}_x$ , в нашем случае соотношение составляло 0.4. Стехиометрический параметр  $x$  для пленок, выращенных в схожих условиях на подложке из кремния, составлял  $\approx 1$  [2]. Время роста пленки составляло 16 минут, мощность газового разряда составляла 400 W, давление в реакторе 150 Pa, температура подложки составляла 100°C. Так как подложкой являлась пленка лавсана (не планарная поверхность), то не представлялось возможным найти толщину пленки  $\text{SiN}_x:\text{H}$  из данных эллипсометрии. Толщины пленок, выращенных за то же время в схожих условиях на подложках из кремния или стекла, составляли 300–400 nm [2,13].

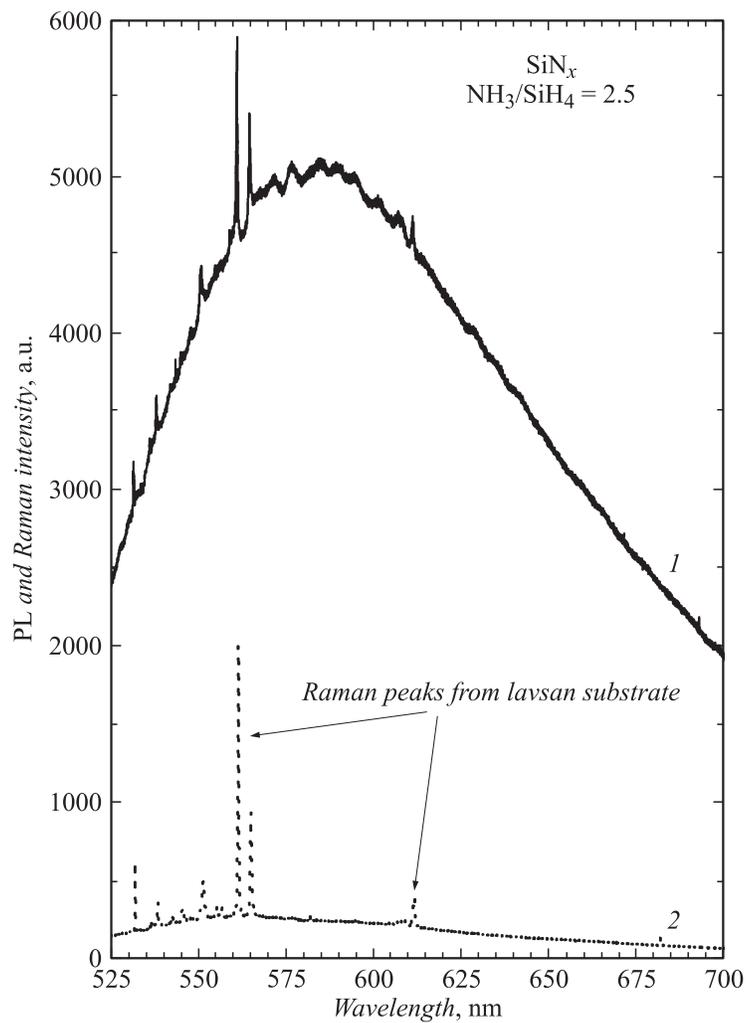
Для модификации структуры пленок применялись фемтосекундные импульсные воздействия. Использовался титан-сапфировый лазер, средняя длина волны излучения составляла 800 nm, длительность импульса

около 50 fs. Использовались обработки с плотностью мощности в сфокусированном пятне  $4 \cdot 10^{14} \text{ Wt/cm}^2$  (диаметр пятна  $250 \mu\text{m}$ ) и с меньшей плотностью мощности (когда мишень находилась не в фокусе).

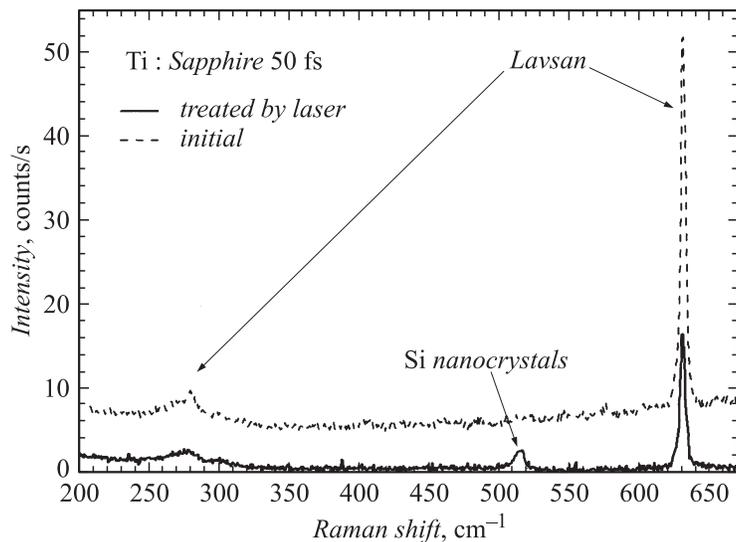
Структурные свойства исходных и обработанных импульсами лазерного излучения образцов были исследованы с помощью метода комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, для возбуждения использовались линии  $\text{Ar}^+$  лазера с длинами волн 514.5 и 488 nm. Использовался спектрометр T64000 производства Horiba Jobin Yvon с приставкой для микроскопических исследований КРС, мощность лазерного пучка, доходящего до образца, составляла 2–3 mW. Чтобы минимизировать нагрев структур под лазерным пучком, образец помещался ниже фокуса и размер пятна лазера составлял 4–5  $\mu\text{m}$ .

Анализ спектров КРС образцов, прошедших лазерную обработку, был затруднен тем, что в них обнаружилась интенсивная фотолюминесценция (ФЛ). Сигнал от ФЛ на 2–3 порядка превосходил сигнал КРС от кластеров кремния. На рис. 1 приведен спектр ФЛ подложки лавсана (без пленки  $\text{SiN}_x : \text{H}$ ) и пленки  $\text{Si}_x : \text{H}$  на лавсане после лазерных обработок. Длина волны линии возбуждения составляла 514.5 nm. В спектре лавсана видны узкие пики вследствие КРС в лавсане на слабом фоне сигнала ФЛ. В спектре пленки  $\text{Si}_x : \text{H}$  виден широкий интенсивный пик ФЛ; так как пленка полупрозрачна для видимого света, видны узкие пики КРС от лавсана. При этом стоит отметить, что сигнал ФЛ от исходной пленки  $\text{SiN}_x : \text{H}$  был гораздо слабее (не приведен на рисунке). Это позволяет предположить, что ФЛ возникает вследствие формирования в пленке нанокластеров кремния. Максимум сигнала ФЛ приходится на 580 nm (2.1 eV). Если предположить, что происходит излучательная рекомбинация в аморфных кластерах, то их размеры, согласно зависимости, приведенной в работе [1], должны быть 2.5 nm. В случае излучательной рекомбинации в НК кремния в матрице  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , их размеры, согласно зависимости, приведенной в работе [3], должны быть 4 nm.

Для того чтобы зарегистрировать сигнал КРС от нанокластеров кремния, была использована другая линия возбуждения — 488 nm. В этом спектральном диапазоне фон от ФЛ был гораздо меньше, что позволило увидеть сигнал КРС. На рис. 2 приведены спектры КРС пленки  $\text{SiN}_x : \text{H}$  на лавсане после фемтосекундных импульсных обработок в сравнении со спектрами КРС исходной пленки. Спектры



**Рис. 1.** Спектры фотолуминесценции пленки SiN<sub>x</sub>:H на лавсане после лазерных обработок (кривая 1) и подложки из лавсана (кривая 2). Узкие пики возникают вследствие комбинационного рассеяния света в лавсане. Линия возбуждения — 514.5 nm.



**Рис. 2.** Спектры комбинационного рассеяния света пленки  $\text{SiN}_x : \text{H}$  на лавсане: сплошная линия — после фемтосекундных импульсных обработок; штрихованная линия — исходная пленка. Линия возбуждения — 488 nm.

приведены после вычета люминесцентного фона, который на спаде пика аппроксимировался прямой линией. В спектре исходной пленки не наблюдается никаких особенностей, кроме пиков, связанных с КРС на колебаниях атомов в лавсане. В спектре КРС пленки  $\text{SiN}_x : \text{H}$  после фемтосекундных импульсных обработок виден пик с максимумом при  $516 \text{ cm}^{-1}$ . Этот пик может быть обусловлен только колебаниями Si–Si связей. Собственные колебательные моды в НК кремния являются пространственно локализованными, поэтому в оптической области их спектр КРС характеризуется пиком, положение которого сильно зависит от размеров НК, и при увеличении размеров нескольких десятков нанометров не отличается по положению от пика КРС монокристаллического кремния —  $520.6 \text{ cm}^{-1}$ . Ширина пика определяется дисперсией НК по размерам, а также временем жизни фононов. Интенсивность пика пропорциональна доле нанокристаллической фазы. Модели, описывающие зависимость положения пика от размеров НК кремния известны и апробированы. Одна из ранних работ, где приведена эта зависимость,

статья Икбаля с соавторами [18]. Подход, учитывающий влияние локализации в НК на сдвиг частоты оптических фононов, позволяет однозначно оценить их размеры [19]. Итак, по данным КРС размер НК кремния составляет 3.5–4 nm, что близко к оценке, сделанной из положения пика ФЛ.

Рассмотрение механизмов фазовых переходов при фемтосекундных лазерных воздействиях выходит за рамки данной работы. Отметим лишь, что в случае ультрамощного фемтосекундного импульсного воздействия нелинейные эффекты играют важную роль в поглощении света [12,17]. Важно правильно подобрать режимы лазерных обработок, так как при плотности энергии в импульсе выше  $200 \text{ mJ/cm}^2$  наблюдается абляция пленки, а обработки с плотностью энергии ниже  $100 \text{ mJ/cm}^2$  не изменяют структуру пленки. В фазовых переходах могут проявляться нетермические эффекты. Длительность импульса меньше, чем время электрон-фононного взаимодействия в полупроводнике (1–2 пикосекунды). Поэтому в течение импульса „горячая“ электронно-дырочная плазма не возбуждает колебательные моды в кремнии. Температуры электронной и атомной подсистем сильно различаются. Согласно теоретическим расчетам, когда концентрация электронов, возбужденных из валентной зоны в зону проводимости, достигает 9–20% от концентрации атомов Si, материал становится нестабильным [20]. Это метастабильное состояние может релаксировать в более стабильную кристаллическую фазу без расплава, но с генерацией скрытого тепла кристаллизации. Этот процесс схож с „взрывной“ кристаллизацией. Эффект собирания избыточного кремния в кластеры под действием фемтосекундных импульсных обработок наблюдался также в работе [12]. Так как длительность импульса меньше, чем период атомных колебаний, постимпульсная диффузия кажется приемлемым объяснением наблюдаемого эффекта. Предположительно диффузия стимулируется лазерным воздействием не только из-за нагрева пленок, но и вследствие разрыва большого количества валентных связей при возбуждении электронов в зону проводимости. Известно, что время охлаждения пленок кремния ниже температуры расплава после наносекундных лазерных обработок составляет около ста наносекунд. Для фемтосекундных воздействий время постимпульсного остывания предположительно составляет такую же величину. Этого времени может быть достаточно для диффузии избыточного кремния и формирования НК, что и наблюдалось в нашем эксперименте.

Итак, фемтосекундные лазерные обработки впервые были использованы для формирования НК кремния в пленках  $\text{SiN}_x$ , обогащенных кремнием, на подложках из пластика (лавсана). По данным КРС наблюдался эффект лазерно-стимулированного собирания кремния в кластеры в пленке  $\text{SiN}_x$  и их кристаллизация. Размер НК кремния оценен как 3.5–4 nm. Разработанный подход может быть использован для создания диэлектрических пленок с полупроводниковыми НК на нетугоплавких подложках.

Т.Т. Корчагина благодарна Министерству образования и науки РФ за программу стажировок молодых ученых (программа НК-769П) и фонду УМ.Н.И.К.

## Список литературы

- [1] *Park Nae-Man, Kim Tae-Soo, Park Seong-Ju.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 2575.
- [2] *Корчагина Т.Т., Марин Д.В., Володин В.А., Попов А.А., Vergnat M.* // ФТП. 2009. Т. 43. В. 11. С. 1557.
- [3] *Kim Tae-Youb, Park Nae-Man, Kim Kyung-Hyun, Sung Gun-Yong, Ok Young-Woo, Seong Tae-Yeon, Choi Chel-Jong.* // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 5355.
- [4] *Гриценко В.А., Тыщенко И.Е., Попов В.П., Перевалов Т.В.* Диэлектрики в нанoeлектронике. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 258 с.
- [5] *Molinari M., Rinnert H., Vergnat M.* // Europhysics Letters. 2004. V. 66. P. 674.
- [6] *Scardera G., Puzzer T., Conibeer G., Green M.A.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 104310.
- [7] *Гриценко В.А.* // УФН. 2008. V. 178. P. 727.
- [8] *Ohtukai M., Takigawa Y., Kurosawa K.* // Appl. Phys. 1998. V. 83. P. 3556.
- [9] *Volodin V.A., Efremov M.D., Gritsenko V.A., Kochubei S.A.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 1212.
- [10] *Корчагина Т.Т., Володин В.А., Попов А.А., Чичков Б.Н.* // Вестник НГУ. Сер. Физика. 2009. Т. 4. В. 2. С. 47.
- [11] *Патент США US2008/0178794 A1* от 31.07.2008 г., заявка № 11/698262 на выдачу патента США на изобретение от 25.01.2007 г.
- [12] *Volodin V.A., Korchagina T.T., Koch J., Chichkov B.N.* // Physica E. 2010. V. 42. N 6. P. 1820.
- [13] *Корчагина Т.Т., Володин В.А., Chichkov B.N.* // ФТП. 2010. Т. 44. В. 12. С. 1660.
- [14] *Володин В.А., Корчагина Т.Т.* Патент на изобретение № 2391742. Способ формирования содержащего нанокристаллы диэлектрического слоя. Заявка РФ на изобретение № 2009104889, приоритет от 12.02.2009.

- [15] *Марин Д.В., Володин В.А., Горохов Е.Б., Щеглов Д.В., Латышев А.В., Vergnat M., Koch J., Chichkov V.N.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 9. С. 102.
- [16] *Ефремов М.Д., Володин В.А., Федина Л.И., Гутаковский А.К., Марин Д.В., Кочубей С.А., Попов А.А., Минаков Ю.А., Уласюк В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 13. С. 89.
- [17] *Володин В.А., Ефремов М.Д., Качурин Г.А., Черков А.Г., Deutschmann M., Baersch N.* // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. В. 2. С. 128.
- [18] *Iqbal Z., Verpek S., Webb A.P., Capozzuto P.* // Solid State Communications. 1981. V. 37. P. 993.
- [19] *Гайслер С.В., Семенова О.И., Шарафутдинов Р.Г., Колесов Б.А.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 8. С. 1484.
- [20] *Vok J.* // Phys. Lett. A. 1981. V. 84. P. 448.