

## ЭПИТАКСИАЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ, СТИМУЛИРОВАННАЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Нидаев Е. В., Васильев А. Л.

Выявлены условия, необходимые для уверенного наблюдения стимулированной лазерным излучением кристаллизации аморфных слоев кремния, и проведены эксперименты по ее наблюдению. Обнаружено, что наличие излучения рубинового лазера снижает температуру кристаллизации до  $200 \div 300$  °С. Меняется характер процесса, кристаллизация идет неоднородно по площади. Обсуждаются возможные причины возникновения неоднородностей. Предложена модель, объясняющая полученные результаты.

Поиски стимулированной лазерным лучом кристаллизации аморфных материалов ведутся уже давно. В работах [1<sup>5</sup>] предпринят поиск атермической кристаллизации аморфных слоев Si и Ge с применением лазерных импульсов высокой мощности ( $20 \div 70$  МВт/см<sup>2</sup>). Авторы работ [2<sup>5</sup>] сообщают, что им, видимо, удалось зарегистрировать стимулированную кристаллизацию, хотя однозначно утверждать этого нельзя из-за трудностей в определении температуры поверхности. Плавление аморфного слоя маскировало эффект стимуляции. При этом авторы не наблюдали эпитаксиальной кристаллизации от подложки. Ускорение твердофазной эпитаксиальной кристаллизации было обнаружено в работе [6] при отжиге ионно-имплантированных слоев последовательно наносекундных импульсов рубинового лазера относительно малой мощности ( $1 \div 6$  МВт/см<sup>2</sup>). В работе [7] сообщалось о наблюдении низкотемпературной эпитаксиальной кристаллизации при воздействии импульсов рубинового лазера, работающего в миллисекундном режиме. С нашей точки зрения, неоднозначность экспериментальных результатов [1<sup>6</sup>] в значительной степени связана с неоптимизированным выбором параметров лазерного воздействия. Поэтому цель настоящей работы — определение оптимальных условий для проявления стимулированной излучением кристаллизации и поиск ее в этих условиях.

Для определения условий, наиболее благоприятных для наблюдения фотостимулированной кристаллизации, рассмотрим относительное влияние тепловых и нетепловых факторов. Скорость протекания термостимулированных процессов описывается известным выражением вида

$$v_T = C \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где  $E$  — энергия активации процесса. При условии  $E \gg kT$  (что выполняется вплоть до температуры плавления Si)  $v_T$  является быстро растущей с ростом  $T$  функцией, скорость роста которой практически совпадает с экспоненциальной. Поэтому можно записать

$$v_T \sim \exp(T/T_0) \sim \exp(\alpha P), \quad (2)$$

где  $P$  — мощность падающего излучения,  $T_0$ ,  $\alpha$  — некоторые параметры.

Скорость протекания фотостимулированных процессов рассмотрим на примере ионизационных эффектов. Если процесс вызван рекомбинацией неравновесных носителей в аморфной фазе и на границе аморф—кристалл, то

$$v_n \sim n, \quad (3)$$

где  $n$  — концентрация неравновесных электронно-дырочных пар. При высокой интенсивности падающего излучения из-за оже-рекомбинации величина  $n \sim P^{1/2}$ , поэтому

$$v_n \sim P^{1/3}. \quad (4)$$

Из сравнения зависимостей (2), (4) видно, что относительная скорость протекания фотостимулированных процессов тем выше, чем ниже при лазерном

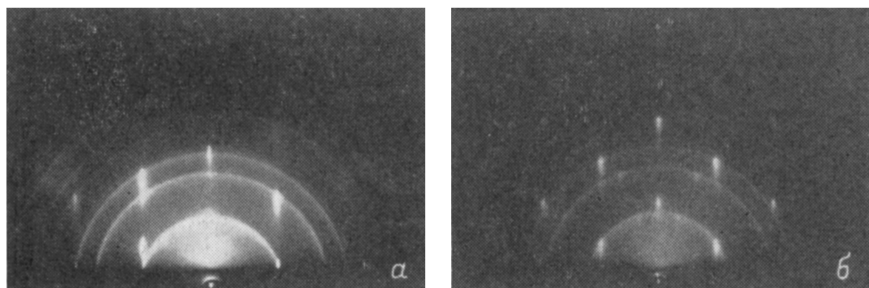


Рис. 1. Электронограммы с поверхности кремния, аморфизованного ионной бомбардировкой и подвергнутого воздействию импульсов рубинового лазера ( $\tau=10$  мс).

$a$  — ориентация поверхности (100),  $E=20$  Дж/см<sup>2</sup>,  $T \approx 180$  °C;  $b$  — ориентация (111),  $E=18$  Дж/см<sup>2</sup>,  $T \approx 300$  °C.

воздействии температура и больше длительность воздействия. Поэтому поиск стимулированной кристаллизации аморфного слоя следует вести в условиях облучения не наносекундными, а более длительными лазерными импульсами сравнительно невысокой мощности. Длину волны лазерного излучения желательно подобрать такой, чтобы оно слабо поглощалось аморфным слоем, но в то же время не проникало сквозь монокристаллическую подложку.

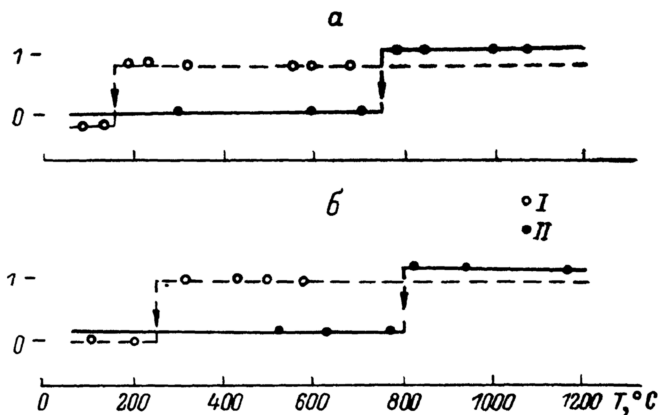


Рис. 2. Диаграмма состояния поверхности кремниевых образцов после воздействия импульса рубинового лазера (I) и теплового импульса (II) в зависимости от развивавшейся под действием излучения температуры.

1 — наличие ориентированной фазы на поверхности, 0 — отсутствие. Случаи  $a$  и  $b$  относятся к образцам с ориентациями поверхности (100) и (111) соответственно.

В настоящей работе аморфные слои на пластинах Si ориентаций (100) и (111) получались бомбардировкой ионами  $P^+$  с энергией 80 кэВ и дозой  $10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Полученные слои толщиной 100 нм облучались импульсами рубинового лазера длительностью 10 мс и плотностью падающей энергии 10–120 Дж/см<sup>2</sup>. Для гомогенизации лазерного пятна использовались матовые пластины, расположенные на расстоянии  $\approx 7$  мм от образцов, угол рассеяния составил  $\sim 1$  рад. Доля излучения, проникавшего сквозь аморфный слой, достигала  $\approx 50$  %. Эффектив-

ная глубина поглощения в монокристаллическом Si составила  $\approx 2$  мкм, что сравнимо с длиной диффузии свободных носителей в условиях оже-рекомбинации. Развивающаяся при облучении температура аморфного слоя контролировалась согласно [8]. В эксперименте сравнивались результаты воздействия на аморфный слой лазерных и чисто тепловых импульсов, получаемых по методу, описанному в [8]. В соответствии с [8] определялась температура на поверхности при лазерном и тепловом импульсах. Точность контроля температуры была не хуже  $\pm 10\%$ . Структурное состояние поверхности аморфного слоя исследовалось методами электронной микроскопии и дифракции высоко-

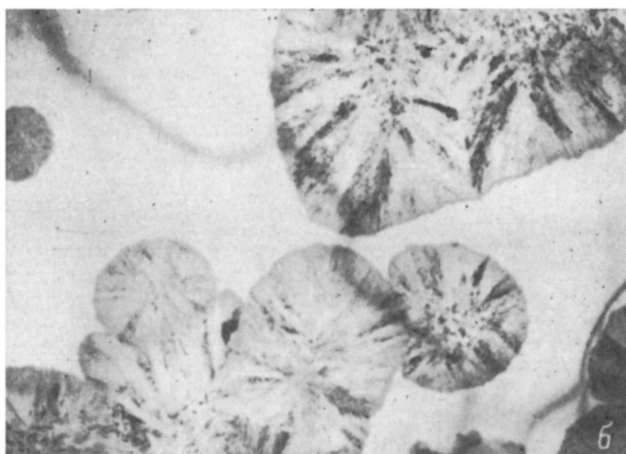
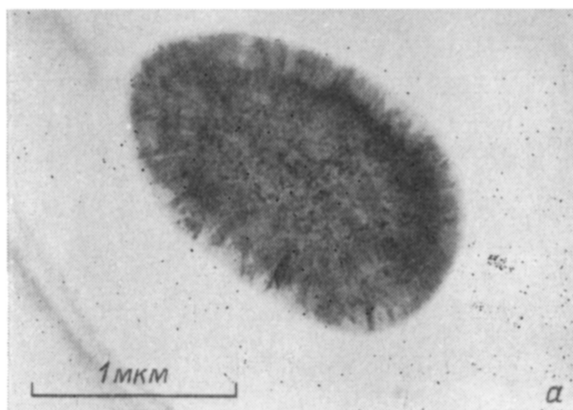


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение кристаллизовавшихся областей после воздействия лазерных импульсов с энергиями 20 (а) и 60 Дж/см<sup>2</sup> (б).

Ориентация поверхности (100).

энергетичных электронов на отражение, толщина анализируемого слоя  $\approx 10$  нм. Для анализа структуры по глубине использовалось послойное стравливание поверхностного слоя методом анодного окисления. Шаг травления составлял  $\approx 10$  нм.

Электроннограмма, снятая с поверхности облученного аморфного слоя, показала наличие рефлексов от монокристаллической фазы уже начиная с максимальной температуры в слое 180 °С для ориентации пластины (100) и 300 °С — для ориентации (111) (рис. 1, 2). Кроме рефлексов, на электроннограммах присутствуют также кольца, что свидетельствует о возникновении поликристаллической фазы. Электронная микроскопия (рис. 3), а также послойное стравливание в сочетании с электронографией (рис. 4) показали, что ориентированная структура представляет собой островки монокристалла, прорастающие от слабо разупорядоченного монокристаллического основания сквозь аморфный слой

до поверхности (рис. 3). На поверхности островки окружены мелкими неориентированными кристаллитами.

Процесс кристаллизации под действием лазерных импульсов сравнивался с аналогичным процессом под действием чисто тепловых импульсов. В этом случае вследствие кратковременности нагрева ориентированная фаза на поверхности аморфного слоя появляется при температуре  $\approx 800^\circ\text{C}$  для ориентации (100) и  $\approx 880^\circ\text{C}$  — для ориентации (111) (рис. 2). Послойное стравливание образцов,

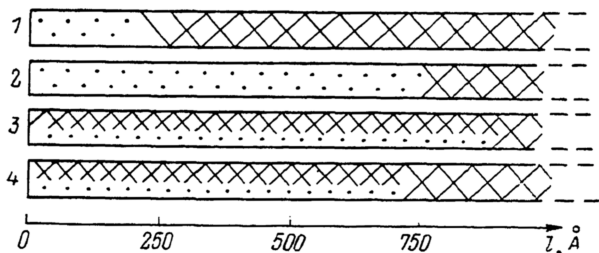


Рис. 4. Кристаллическая структура облученных слоев после тепловых (1, 2) и лазерных импульсов (3, 4).

Заштрихована ориентированная структура, точки — неориентированная.  $E$ , Дж/см<sup>2</sup>: 1 — 89, 2 — 66, 3 — 55, 4 — 66;  $T_{\text{max}}$ , °C: 1 — 800, 2 — 530, 3 — 430, 4 — 600.

отожженных тепловыми импульсами, показало, что граница между аморфной и кристаллической фазами резкая, в аморфном слое отсутствуют включения поликристалла, процесс кристаллизации идет эпитаксиально от подложки однородно по площади (рис. 4, 5). Таким образом, наличие интенсивного светового потока приводит к значительному снижению температуры кристаллизации аморфного Si, процесс кристаллизации начинает носить локальный характер, приводя к прорастанию отдельных островков кристаллизации от подложки до поверхности аморфного слоя.

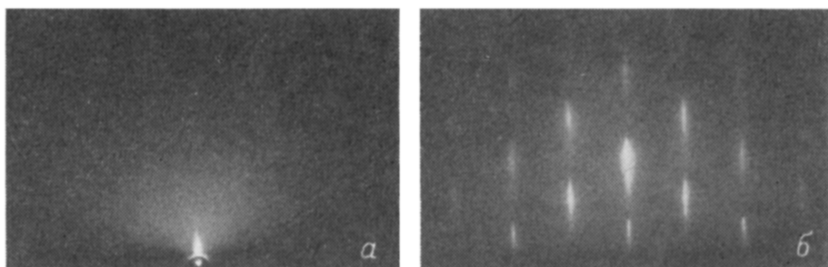


Рис. 5. Электронограммы, снятые с образца 1 (рис. 3) с глубин 100 (а) и 250 Å (б).

Локальность процесса стимулированной кристаллизации не может быть объяснена неоднородностью лазерного излучения. Неоднородность лазерного пятна, обусловленная неоднородной по сечению рубинового стержня генерацией — «горячими точками», устранялась с помощью матовых рассеивающих стекол. Исследование «горячих точек» в рубиновом стержне показало, что они имеют размеры  $0.1 \div 1$  мм и угловую расходимость  $24' - 2^\circ$  [9]. Фотометрия фотопластин, помещенных на место образцов, показала полное отсутствие неоднородностей такого масштаба. Согласно данным электронной микроскопии, размер островков кристаллизации  $1 \div 2$  мкм.

Неоднородность лазерного пятна, обусловленная межмодовой интерференцией, имеет масштаб  $\approx 1$  мкм и играет большую роль при наносекундных импульсах. В режиме же свободной генерации она незначительна, поскольку в этом случае излучение представляет собой множество ( $N \sim 1000$ ) независимых «пичков». Каждый из независимых пичков характеризуется длительностью  $\sim 2$  нс, плотностью энергии  $\sim 10^{-2}$  Дж/см<sup>2</sup> и приводит к неоднородности на-

грева пластины не более  $2\div 3$  К. Поскольку пространственный масштаб флуктуаций интенсивности излучения  $l_1 \sim 1$  мкм (длина волны) много меньше характерной длины диффузии тепла за время импульса  $l_2 \sim \sqrt{\chi t} \approx 1$  мм (где  $\chi$  — коэффициент температуропроводности Si), возможная неоднородность нагрева, вызванная накоплением флуктуаций от пиков, оценивается величиной  $\Delta T/T \sim \sqrt{N} l_1^2 / l_0^2 \approx 10^{-4}$ , т. е. незначительна.

Механизм действия лазерного излучения, по нашему мнению, заключается в следующем. Кристаллизационный процесс, в первую очередь, начинается в местах наиболее интенсивной рекомбинации электронно-дырочных пар [10], а они сосредоточены преимущественно в аморфной фазе и на границе аморф-кристалл. Наиболее интенсивно процесс рекомбинации идет именно на границе, так как к ней стекают носители, рожденные в монокристаллическом материале. Поскольку рекомбинационные свойства границы статистически неоднородны, стимулированная кристаллизация начнет проявляться в местах повышенной плотности центров рекомбинации. Вскоре после начала действия лазерного излучения в этих местах образуются кристаллические выступы (рис. 6). При появлении выступа увеличивается доля света, проникающего в этом месте

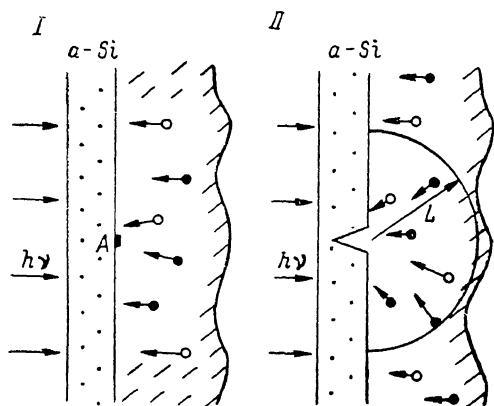


Рис. 6. Стадии развития островка в условиях стимулирования кристаллизации лазерным излучением.

A — точка местоположения флуктуации. Точки — аморфный слой, штрихи — кристаллический.

сквозь аморфный слой вследствие уменьшения его толщины, а также увеличивается плотность центров рекомбинации, так как площадь поверхности выступа больше площади его основания. Все это приводит к еще большему увеличению темпа рекомбинации электронно-дырочных пар на выступе и еще более интенсивному стоку электронно-дырочных пар к нему из окружающей области радиусом порядка длины диффузии неравновесных носителей ( $\approx 1$  мкм из-за ожерекомбинации). Возникает процесс с положительной обратной связью: чем выше выступ, тем лучше условия для его дальнейшего роста и тем хуже условия для роста кристалла в окружающих выступ областях. Развитие выступа завершается прорастанием его до поверхности. Данная модель позволяет предсказать характерные размеры кристаллических областей и расстояний между ними (порядка нескольких микрометров), что находится в хорошем соответствии с экспериментальными результатами.

Локальный рост кристаллической фазы через аморфный материал сопровождается появлением сильных механических напряжений из-за различной плотности аморфного и кристаллического материалов. Релаксируя, напряжения могут инициировать ударную кристаллизацию. Возникающая в нашем случае поликристаллическая структура очень похожа на структуры, возникающие по данному механизму.

Таким образом, стимулированная твердофазная эпитаксиальная кристаллизация аморфного кремния лазерными импульсами проявляется в значительном снижении температуры процесса. Она носит локальный характер и связывается с рекомбинацией генерируемых светом электронно-дырочных пар на поверхности образующихся островков кристаллизации.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Gibson J. M., Tsu R. — Appl. Phys. Lett., 1980, v. 37, N 2, p. 197—199.
- [2] Vitali G., Bertolotti M. — J. Phys., 1980, v. 41, N 5, p. 4—37.
- [3] Bertolotti M., Vitali G., Rimini E., Foti G. — J. Appl. Phys., 1979, v. 50, N 1, p. 259—267.

- [4] Bertolotti M., Vitali G. — In: Int. Conf. Phys. Semicond. related materials. Tbilis., 1982, p. 531.
- [5] Vitali C. — Phys. Lett., 1980, v. 78A, N 4, p. 387—390.
- [6] Пристрем А. М., Демчук А. В., Данилович Н. И. — Письма ЖТФ, 1985, т. 11, в. 5, с. 177—181.
- [7] Нидаев Е. В., Васильев А. Л. — В кн.: Тез. докл. VII Межд. конф. по ионной имплантации в полупроводники и другие материалы. Вильнюс, 1983, с. 217—218.
- [8] Качурин Г. А., Нидаев Е. В. — ФТП, 1977, т. 11, в. 10, с. 2012—2014.
- [9] Качмарек Ф. Введение в физику лазеров. М., 1981. 540 с.
- [10] Clement R., Carballe's J. C., De Cremoux B. — J. Non-Cryst. Sol., 1974, v. 15, N 7, p. 505—514.

Получена 31.07.1987

Принята к печати 6.11.1987

---

**Стриха В. И., Бузанова Е. В. Физические основы надежности контактов металл—полупроводник в интегральной электронике. М.: Радио и связь, 1987. 256 с.**

В книге изложены различные вопросы, относящиеся к эксплуатации приборов, использующих контакт металл—полупроводник с барьером Шоттки. Описано применение таких контактов в различных устройствах интегральной электроники: детекторах, смесителях, выпрямителях и импульсных диодах, биполярных, полевых и МДП транзисторах, приборах на основе эффекта Ганна, оптоэлектронных приборах и т. д. Анализируется влияние параметров металла, переходного слоя и полупроводника на электрофизические свойства контакта: роль области пространственного заряда, вольтамперные характеристики, шумы, пробойные явления и др. Представлена методика расчета электрофизических характеристик неоднородного контакта. Изучены физико-химические процессы на различных этапах изготовления контакта, в том числе физические принципы обеспечения надежности контактов при изготовлении. Обсуждаются физико-химические процессы в контакте при старении (в частности, твердотельные реакции, электроперенос, образование дефектов при разогреве, действие радиации) и физические основы прогнозирования надежности контактов. Освещены физико-химические процессы при старении, деградации и отказе контактов с металлами, не взаимодействующими с полупроводником при изготовлении (диффузия газа, взаимная диффузия, введение дислокаций) Исследованы физические причины старения, деградации и отказов в случае контактов металлов, образующих твердые растворы с полупроводником для ряда конкретных систем (Al—Si, контактов на полупроводниках  $A^{III}B^V$  и др.). Специальная глава посвящена физико-химическим процессам для контактов с металлами, образующими соединения с полупроводником; даны основы методов понижения интенсивности деградационных процессов в контактах металл разводки—соединение металла с полупроводником—полупроводник. Рассмотрены перспективы использования и их связь с проблемой надежности контактов в субмикронной электронике (в том числе ограничения, связанные с размером контактов).