

## Упорядочение структуры гидрогенизированных пленок кремния под влиянием непрерывного лазерного облучения

© Л.П. Авакянц, В.С. Горелик, И.А. Курова, А.В. Червяков

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,  
117924 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 26 июня 1997 г.)

Исследован процесс кристаллизации аморфных гидрогенизированных пленок кремния при воздействии на них непрерывного излучения аргонового лазера. Анализ возникающей структуры проводился методом комбинационного рассеяния света. Плотность мощности излучения в процессе отжига составляла  $1.5\text{--}4.5\text{ kW/cm}^2$  при экспозиции  $1/125\text{ s}$ . Спектры комбинационного рассеяния регистрировались при плотности мощности, меньшей  $0.1\text{ kW/cm}^2$ . Показано, что порог плотности мощности возникновения кристаллитов составляет  $3.0\text{ kW/cm}^2$ . В рамках модели локализации фононов показано, что при плотности мощности  $3\text{ kW/cm}^2$  размеры формирующихся в процессе лазерного отжига кристаллитов составляют  $40\text{ \AA}$ .

Аморфные пленки гидрогенизированного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ) уже нашли ряд важных практических применений как материал для изготовления солнечных батарей, тонкопленочных транзисторов, а также в электрофотографии. Дальнейшее расширение применений полупроводниковых структур на основе  $a\text{-Si:H}$  требует повышения их КПД и стабильности. Ожидается, что кремний с микрокристаллической структурой ( $mc\text{-Si}$ ) должен обладать более высокой стабильностью по сравнению с аморфным. Однако микрокристаллические структуры, получаемые, как и  $a\text{-Si:H}$ , непосредственно путем осаждения из силана в высокочастотном тлеющем разряде, не обладают приемлемыми характеристиками. В связи с этим представляет интерес исследование процесса частичной кристаллизации пленок  $a\text{-Si:H}$  под действием лазерного облучения.

Для структурных исследований кремниевых пленок в области фазового перехода аморфный ( $a\text{-Si}$ )—кристаллический кремний ( $c\text{-Si}$ ) в настоящее время широко используется метод комбинационного рассеяния света (КРС), который дает возможность фиксировать наличие различных фаз кремния. Кроме того, этот метод чувствителен к изменению размера  $L$  микрокристаллов при  $L < 30\text{ nm}$  [1]. Ранее методом КРС исследовались процессы рекристаллизации при тепловом и лазерном отжиге имплантированного кремния [2]. Изучались также особенности структуры тонких пленок кремния в зависимости от условий роста [3].

В данной работе была поставлена задача исследования методом КРС процесса кристаллизации пленок  $a\text{-Si:H}$  при отжиге непрерывным аргоновым лазером.

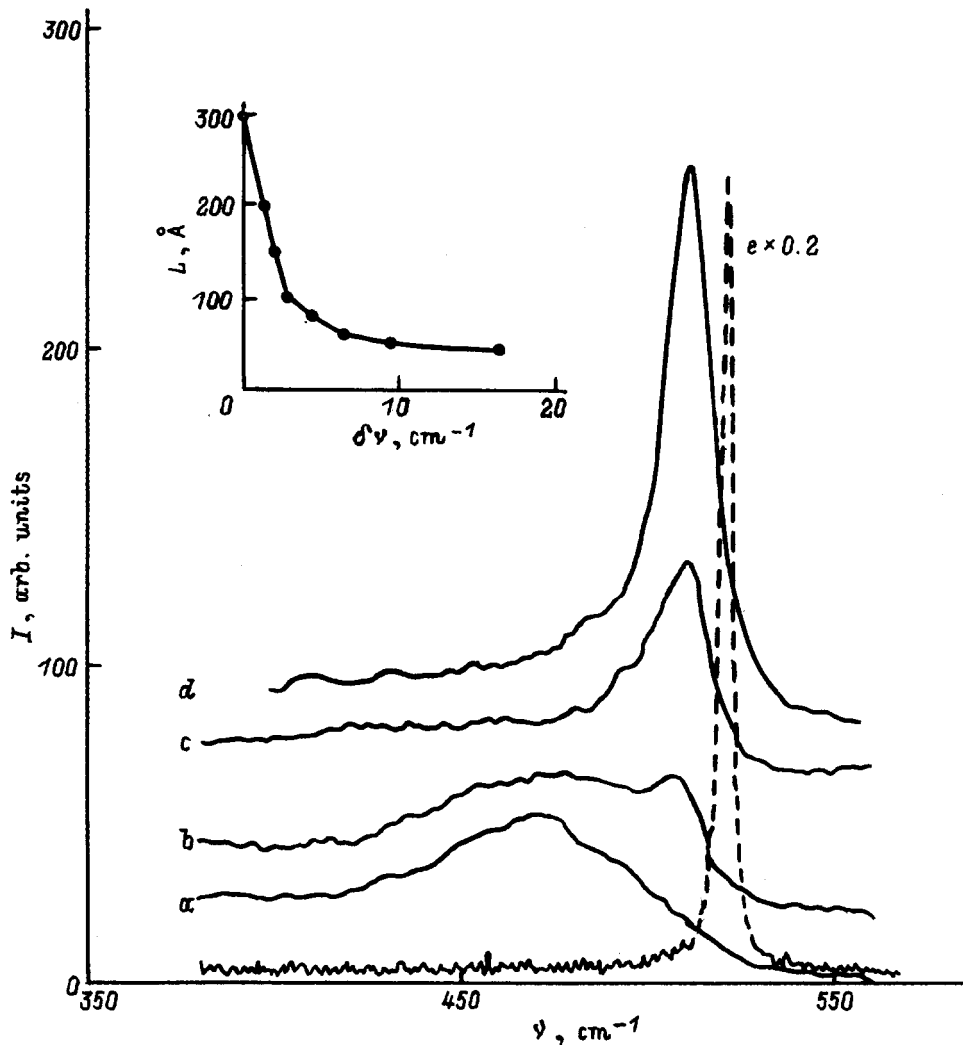
Изучаемые в данной работе пленки  $a\text{-Si:H}$  толщиной  $\approx 1\text{ }\mu\text{m}$  были получены на кварцевой подложке путем разложения смеси моносилана и аргона высокочастотным тлеющим разрядом при температуре подложки  $T = 250^\circ\text{C}$  в режиме, обеспечивающем минимальное количество ненасыщенных связей. Образцы отжигались при воздействии излучения аргонового лазера с плотностью мощности излучения  $P = 1.5\text{--}4.5\text{ kW/cm}^2$  с экспозицией  $1/125\text{ s}$  на длине волны  $488\text{ nm}$ . Спек-

тры КРС исследовались в отожженной области пленки при плотности мощности возбуждающего излучения  $< 0.1\text{ kW/cm}^2$ , при которой не происходило заметного изменения структуры исследуемых пленок.

Спектры КРС регистрировались в геометрии "на отражение" с применением техники счета фотонов на двойном монохроматоре ДФС-12, сопряженном с ЭВМ. Спектральная ширина щели составляла  $2\text{ cm}^{-1}$ . При обработке спектров частота, ширина, пиковая интенсивность линии, а также уровень фона являлись подгоночными параметрами, которые варьировались таким образом, чтобы достичь наилучшего согласия теории и эксперимента. Ошибка при определении частоты линии КРС  $mc\text{-Si}$  составляла  $1\text{ cm}^{-1}$ , линии КРС  $a\text{-Si}$  —  $5\text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 1 представлены полученные спектры КРС отожженных пленок  $a\text{-Si:H}$  в зависимости от плотности мощности отжига. Видно, что при  $P \leq 2\text{ kW/cm}^2$  наблюдается лишь линия, соответствующая аморфной фазе кремния, с частотой  $472\text{ cm}^{-1}$  и шириной  $\Gamma = 75\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, *a*). Для сравнения на том же рисунке штриховой линией показана значительно более интенсивная и узкая ( $\Gamma = 3.5\text{ cm}^{-1}$ ) линия КРС монокристаллического кремния ( $c\text{-Si}$ ) на частоте  $520.5\text{ cm}^{-1}$ . При повышении плотности мощности отжига, начиная с  $P = 3\text{ kW/cm}^2$ , вид спектра заметным образом изменяется: на частоте  $508\text{ cm}^{-1}$  появляется слабый, асимметричный пик шириной  $\Gamma \approx 20\text{ cm}^{-1}$ , характерный для микрокристаллического кремния (рис. 1, *b*). Дальнейшее увеличение величины  $P$  сопровождается существенным ростом интенсивности линии КРС  $mc\text{-Si}$  и ослаблением спектра  $a\text{-Si}$ . При этом наблюдается также изменения в положении и форме этих линий. При  $P = 3.5\text{ kW/cm}^2$  пик  $mc\text{-Si}$  возрастает по интенсивности, тогда как линия  $a\text{-Si}$  ослабляется, сдвигается до частоты  $480\text{ cm}^{-1}$  и сужается до  $\Gamma = 65\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, *d*). При  $P = 4.5\text{ kW/cm}^2$  наблюдается лишь одна интенсивная линия  $mc\text{-Si}$  с частотой  $513\text{ cm}^{-1}$  и шириной  $11\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, *e*). Увеличение величины  $P$  до  $5\text{ kW/cm}^2$  приводило к разрушению образца.

Наблюдаемое сужение и частотный сдвиг  $TO$ -полосы  $a\text{-Si}$  в спектре КРС при  $P \leq 3.5\text{ kW/cm}^2$ , по-



**Рис. 1.** Спектры КРС пленок *a*-Si:H при различных значениях плотности мощности отжига *P*, (kW/cm<sup>2</sup>): *a* — 2, *b* — 3, *c* — 3.5, *d* — 4.5. Узкий пик на частоте 520.5 см<sup>-1</sup> соответствует линии КРС монокристалла *c*-Si (*e*). На вставке — рассчитанная по формуле (1) зависимость сдвига частоты линии КРС от размера микрокристалла *L*.

видимому свидетельствуют об упорядочении тетраэдрических углов связи в аморфном кремнии. Ранее [4] было получено соотношение между шириной  $\Gamma_{TO}$   $TO$ -пика *a*-Si (в см<sup>-1</sup>) и величиной флуктуаций  $\Delta\Theta$  (в градусах) тетраэдрического угла связи между ближайшими соседями:  $\Gamma_{TO} = 15 + 6\Delta\Theta$ . На основании этого нами установлено, что в результате отжига величина  $\Delta\Theta$  уменьшилась с 10° при  $P = 2 \text{ kW/cm}^2$  до 8.3° при  $P = 3.5 \text{ kW/cm}^2$ .

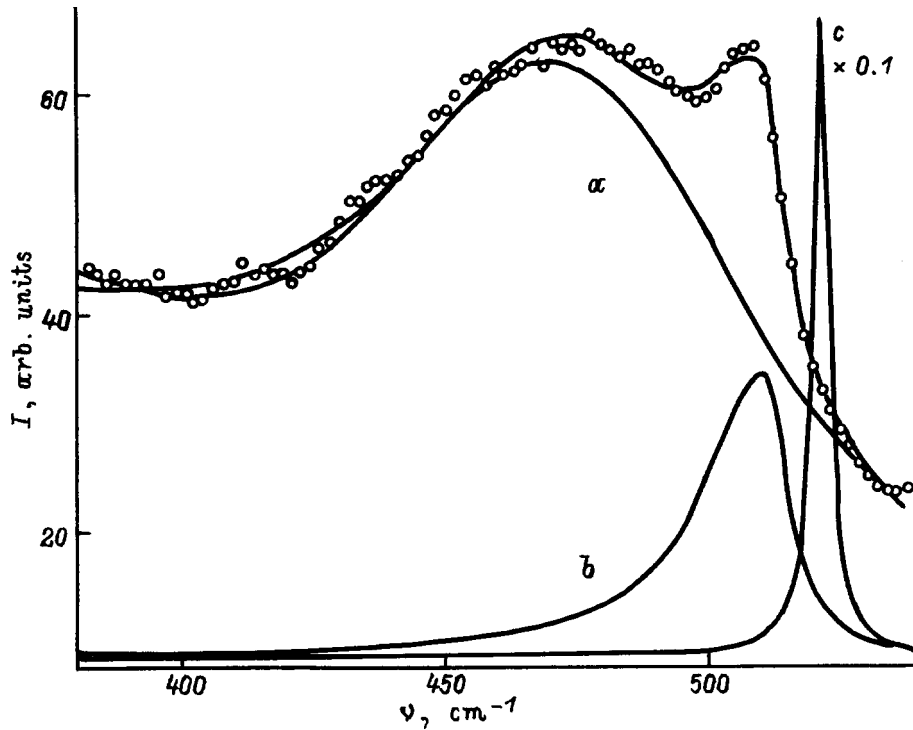
Появление в спектре КРС при  $P = 3 \text{ kW/cm}^2$  КРС-пика *mc*-Si свидетельствует о начале процесса кристаллизации пленок *a*-Si:H. Таким образом, пороговая плотность мощности, необходимая для зарождения микрокристаллической фазы, в исследуемых пленках составляла  $3 \text{ kW/cm}^2$ . Величина образующихся микрокристаллов была оценена в рамках модели пространственной локализации волновой функции фонона, предложенной Рихтером [1]. Согласно этой модели, в результате пространственной локализации фононов внутри кристаллита, про-

исходит снятие запрета на участие в рассеянии фононов с ненулевыми квазиимпульсами  $q$ . Вследствие этого интенсивность линии КРС *mc*-Si описывается следующим выражением:

$$I(\omega) = L^3 \int_0^1 \exp\left(-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}\right) \frac{d^3 q}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (1)$$

где  $q$  выражен в единицах  $\pi/a$ ,  $a$  — постоянная кристаллической решетки,  $\omega(q)$  — дисперсионная кривая фонона,  $\Gamma_0$  — ширина  $LO$ -компоненты неограниченного монокристалла.

Экспоненциальный множитель под интегралом соответствует гауссову закону изменения амплитуды фонона внутри микрокристалла, который наилучшим образом описывает экспериментальные данные по КРС в микрокристаллах Si [5]. При расчетах мы считали зону Бриллюэна сферической и использовали следующие значения



**Рис. 2.** Разложение спектра КРС пленки  $a\text{-Si:H}$ , отожженной при  $P = 3 \text{ kW/cm}^2$ , на  $a\text{-Si}$  ( $a$ ) и  $mc\text{-Si}$  ( $b$ ) составляющие КРС. Контур линии  $mc\text{-Si}$  рассчитан по формуле (1) при  $L = 40 \text{ \AA}$ .  $c$  — линия КРС неограниченного монокристалла Si.

параметров:  $\Gamma_0 = 3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega(q) = A + B \cos(\pi q)$ , где  $A = 466 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B = 54.5 \text{ cm}^{-1}$ . Согласно соотношению (1), вследствие отрицательного наклона дисперсионной кривой линии КРС микрокристаллических образцов должны испытывать уширение и сдвиг в сторону меньших частот. На вставке к рис. 1 приведена рассчитанная по (1) зависимость сдвига линии КРС  $mc\text{-Si}$  от размера микрокристаллитов  $L$ . Эта зависимость использовалась для оценки размеров микрокристаллитов, образующихся при отжиге. Полученные таким образом значения  $L$  при различных  $P$  приведены в таблице. На рис. 2 показаны спектр КРС при  $P = 3.0 \text{ kW/cm}^2$  и рассчитанная по формуле (1) кривая, соответствующая значению  $L = 40 \text{ \AA}$ . Хорошее совпадение экспериментального и расчетного контуров линий КРС свидетельствует о допустимости использования модели пространственной локализации фонона [1] для интерпретации наблюдаемых спектров КРС. Следует отметить, что полученное значение  $L$  близко к минимальному размеру ( $30 \text{ \AA}$ ), при котором еще возможно устойчивое состояние свободных микрокристаллитов Si [6].

На основании полученных данных (см. таблицу) о характере изменений спектров КРС можно сделать следующие выводы об особенностях зарождения и роста микрокристаллитов при лазерном отжиге пленок  $a\text{-Si:H}$ . При плотности мощности отжига до  $3 \text{ kW/cm}^2$  происходит упорядочение структуры пленок  $a\text{-Si:H}$ , связанное с уменьшением разброса углов тетраэдрических

связей. При  $P = 3 \text{ kW/cm}^2$  в аморфной фазе зарождаются кристаллиты размером  $40 \text{ \AA}$ , включающие несколько десятков частиц кремния (постоянная решетки кристаллического кремния составляет  $5.43 \text{ \AA}$ ). Дальнейшее увеличение  $P$  до  $4.5 \text{ kW/cm}^2$  сопровождается резким увеличением интенсивности линии КРС  $mc\text{-Si}$ , что свидетельствует об увеличении числа частиц без существенного изменения их размера. Для максимального значения  $P = 4.5 \text{ kW/cm}^2$ , при котором еще не происходит разрушение образца, частота линии КРС  $mc\text{-Si}$  ( $513 \text{ cm}^{-1}$ ) значительно отличается от частоты КРС неограниченного образца  $c\text{-Si}$  ( $520.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Таким образом, значение среднего размера частиц в наших экспериментах не превышало  $L = 60 \text{ \AA}$ .

Изменение размеров микрокристаллов в небольших пределах  $40\text{--}60 \text{ \AA}$  (отсутствие  $mc\text{-Si}$  моды с частотами

Зависимость спектрального смещения линии КРС  $\delta\nu$  и размера кристаллитов  $L$  от плотности мощности отжига  $P$

Плотность мощности отжига $P, \text{ kW/cm}^2$	Сдвиг относительно $c\text{-Si}$ $\delta\nu, \text{ cm}^{-1}$	Размер частиц $L, \text{ \AA}$
2.0	—	—
3.0	12	40
3.5	10	50
4.0	8	55
4.5	7	60

больше  $513 \text{ cm}^{-1}$ ) при изменении плотности мощности  $P$  от 3 до  $4.5 \text{ kW/cm}^2$  указывает на то, что зародышеобразование происходит в твердой фазе. В противном случае, как при жидкофазной эпитаксии, средний размер микрокристаллитов должен существенным образом зависеть от скорости остывания расплава и варьироваться в больших пределах. По-видимому, этот механизм кристаллизации имеет место при  $P > 4.5 \text{ kW/cm}^2$ . В этом случае кристаллизация из расплава сопровождается значительными деформациями, что приводит к отслоению пленок в отожженной области и разрушению образцов.

Таким образом, в данной работе на основе анализа спектров КРС установлены условия формирования кристаллической фазы в пленках  $a\text{-Si:H}$  в зависимости от режимов лазерного отжига. Показано, что порог плотности мощности лазерного излучения, достаточного для зарождения кристаллов, составляет  $3.0 \text{ kW/cm}^2$ . В рамках модели пространственной локализации фонона оценены размеры образующихся микрокристаллитов. Установлено, что при отжиге формируется гетерофазная система, содержащая микрокристаллические включения, размер которых изменяется от 40 до  $60 \text{ \AA}$  при изменении плотности мощности отжига от 3 до  $4.5 \text{ kW/cm}^2$ .

Данная работа выполнена благодаря поддержке Международного научного фонда Дж. Сороса и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты М89000, М89300 и № 9602-17890).

## Список литературы

- [1] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [2] L.P. Avakyants, G.D. Ivlev, E.D. Obraztsova. *Laser Interaction with Atoms, Solids, and Plasmas* / Ed. R.M. More. Plenum Press, N. Y. (1994). P. 239–248.
- [3] L.P. Avakyants, L.L. Gerasimov, V.S. Gorelik, N.M. Manja, E.D. Obraztsova, Yu.I. Plotnikov. *J. Mol. Struct.* (1992). V. 267, P. 177–184.
- [4] W. Sinke, T. Warabisako, M. Miyao, T. Tokuyama, S. Roorda, F.M. Saris. *J. Non-Cryst. Sol.* **99**, 308 (1988).
- [5] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.* **58**, 739 (1986).
- [6] S. Veprek, Z. Iqbal, F.A. Sarott. *Phil. Mag.* **B45**, 137 (1982).