

05;06;11

Моделирование процессов плавления и кристаллизации монокристаллического кремния при воздействии наносекундного лазерного излучения

© С.П. Жвавий

Институт электроники АН Белоруссии,
220090 Минск, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 12 октября 1998 г. В окончательной редакции 26 июля 1999 г.)

Проведено численное моделирование процессов плавления и кристаллизации монокристаллического кремния при воздействии на его поверхность наносекундного излучения рубинового лазера с учетом кинетики фазовых превращений на основе уравнения Колмогорова. Для описания фазовых переходов привлекался двухмерный механизм зародышеобразования и роста новой фазы. Показано, что временные зависимости степени перегрева монокристалла и переохлаждения жидкой фазы соответственно на стадиях плавления и кристаллизации кремния носят немонотонный характер и определяются кинетикой фазовых превращений. Максимальные значения степени перегрева и переохлаждения составляют ~ 100 К.

Процессы плавления и перекристаллизации монокристаллического кремния, инициируемые наносекундными лазерными импульсами, исследовались во многих работах (см., например, [1–4]). Как правило, для выяснения основных закономерностей лазерного воздействия решалась задача Стефана. Такой подход оправдан при слабой неравновесности протекающих процессов. Однако, как следует из экспериментальных работ [5–7], при облучении поверхности полупроводника лазерными импульсами нано- и пикосекундной длительности фазовые переходы протекают в условиях сильной неравновесности. В работах [8,9] моделирование лазерного отжига аморфизированных слоев кремния с учетом неравновесного характера протекающих процессов основано на рассмотрении фазового состояния ячейки облучаемого образца в зависимости от энтальпии и времени ожидания появления зародыша новой фазы. Другой подход [10] основан на решении задачи Стефана с привлечением нелинейной зависимости скорости движения границы раздела фаз от температуры. Однако в этих работах практически не затрагиваются вопросы кинетики формирования новой фазы.

В настоящей работе представлена модель плавления и кристаллизации монокристаллического кремния при воздействии на его поверхность наносекундного излучения рубинового лазера, учитывающая кинетику фазовых превращений на основе уравнения Колмогорова [11–13]. Аналогичный подход был нами ранее использован при численном моделировании лазерного отжига аморфизированного кремния [14,15], где процесс кристаллизации сильно переохлажденной расплава определялся трехмерным механизмом роста готовых зародышей. Здесь же предполагается, что как плавление, так и кристаллизация происходят в результате гомогенного зародышеобразования по двухмерному механизму послойного роста [11,12,16–18].

Изменение температуры монокристаллического кремния при воздействии на его поверхность наносекундного

лазерного излучения описывалось на основе одномерного уравнения теплопроводности

$$\rho c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k(x, T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + S(x, T) - \rho L \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right) \quad (1)$$

с граничными и начальными условиями

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad T(x \rightarrow \infty, t) = T_0, \quad T(x, t = 0) = T_0, \quad (2)$$

с ρ — плотность; $c(T)$ — удельная теплоемкость; $k(x, T)$ — коэффициент теплопроводности; L — скрытая теплота фазового перехода; T_0 — начальная температура.

Тепловой источник $S(x, t)$ в (1) описывает выделение тепла за счет поглощения лазерного излучения

$$S(x, t) = (1 - R) \alpha(x, T) \frac{W(T)}{\tau_l} \times \exp \left[- \int_0^x \alpha(x', T) dx' \right], \quad (3)$$

где R и $\alpha(x, T)$ — коэффициенты отражения и поглощения, W и τ_l — плотность энергии и длительность лазерного импульса.

Последние два члена в правой части уравнения (1) описывают мощность тепловых стоков и источников при плавлении и кристаллизации кремния. Здесь $\varphi(x, t)$ — доля расплава, образовавшегося в точке x к моменту времени t после начала плавления; $\Psi(x, t)$ — доля закристаллизовавшегося расплава в точке x к моменту времени t после начала кристаллизации, причем должно выполняться условие $\varphi(x, t) + \Psi(x, t) + \gamma(x, t) = 1$, где $\gamma(x, t)$ — доля монокристалла, не расплавившегося в точке x к моменту времени t . В рамках теории

Значения параметров кремния

Параметры	Кристаллический Si	Расплавленный Si
$\rho, \text{g/cm}^3$	2.328	$2.53 - 0.152 \cdot 10^{-3} \cdot (T - T_m)$ [19]
$c, \text{J/g} \cdot \text{K}$	$0.844 + 1.18 \cdot 10^{-4} T - 1.55 \cdot 10^4 T^{-2}$ [19]	1.04
$L, \text{J/g}$	1787 [19]	
$k, \text{W/cm} \cdot \text{K}$	$\frac{1521}{T^{1.226}}, T < 1200 \text{ K},$ $\frac{8.97}{T^{0.5}}, T \geq 1200 \text{ K}$ [20]	0.585 [19]
R	0.35	0.72
α, cm^{-1}	$1578 \cdot \exp(T/493)$ [21]	10^6 [20]
U, eV	1.22 [22]	
$\sigma, \text{erg/cm}^2$	300	

фазовых переходов доля образовавшейся новой фазы выражается через частоту зародышеобразования $J(t)$ и скорость роста $V(t)$ [11,12]

$$\varphi(x, t) = 1 - \exp\left\{-\beta \int_{t_1}^t J(\tau) \left[\int_{\tau}^t V(t') dt'\right]^n d\tau\right\}, \quad (4)$$

где t_1 — время начала зародышеобразования в точке x , β — константа формы.

Вид функции $J(t)$ определяется механизмом зародышеобразования. В настоящей работе кинетика плавления и кристаллизации рассматривается в рамках модели послойного роста [11,13], т.е. предполагается, что рост новой фазы происходит за счет наращивания последовательных слоев. Формирование каждого слоя идет путем двухмерного роста зародышей (показатель степени в (4) $n = 2$), причем зародыши нового i -го слоя могут возникать лишь на закристаллизовавшихся участках предыдущего $(i + 1)$ -го слоя. В этом случае выражение для частоты зародышеобразования имеет вид [11,12]

$$J(t) = N \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\pi a \sigma^2 T_m}{kT \Delta T}\right), \quad (5)$$

где $N = N_0 f(x, t)$; N_0 — число атомов на границе раздела на 1 cm^2 ; $f(x, t) = \Psi(x + a, t) + \gamma(x + a, t) = 1 - \varphi(x + a, t)$ — доля монокристаллической фазы предыдущего слоя, на котором могут возникать центры кристаллизации очередного слоя.

При плавлении центры жидкой фазы могут возникать только на кристаллических участках данного слоя и в этом случае $f(x, t) = 1 - \varphi(x, t)$ [12], U — энергия активации перехода атома через границу раздела фаз, a — межатомное расстояние (высота монослоя), σ — поверхностная энергия границы раздела фаз, $\Delta T = T - T_m$ при плавлении и $\Delta T = T_m - T$ при кристаллизации.

Для скорости роста использовалось выражение [13]

$$V(t) = a \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{L^* \Delta T}{kT_m T}\right)\right], \quad (6)$$

где L^* — теплота плавления на один атом.

В двухфазной (переходной) зоне, состоящей из расплава и кристалла кремния, параметры задачи определялись следующим образом [14]:

$$a(x, t) = \varphi(x, t) a_l(x, t) + [1 - \varphi(x, t)] a_s(x, t), \quad (7)$$

где индексы l и s относятся к жидкой и кристаллической фазам соответственно.

Уравнение (1) совместно с (2)–(7) решалось численно методом прогонки. Форма лазерного импульса задавалась функцией $\sin^2(\pi t/2\tau_i)$ с $\tau_i = 70 \text{ ns}$. Значения параметров кремния, используемых при решении задачи, приведены в таблице.

На рис. 1 показаны временные зависимости температуры поверхности монокристаллического кремния для двух значений плотности энергии $W = 1.5$ и 2 J/cm^2 . Видно, что на начальном этапе нагрева наблюдается узкий пик на температурной кривой. Как следует из расчетов, данный пик возникает к моменту начала плавления кремния и соответствует перегреву приповерхностного слоя. Величина перегрева перед плавлением достигает значений $\Delta T \approx 100 \text{ K}$ (рис. 3) как при $W = 2 \text{ J/cm}^2$, так и при 1.5 J/cm^2 . За время $\Delta t < 1 \text{ ns}$ в приповерхностном слое толщиной $\Delta x \approx 0.075 \mu\text{m}$ (рис. 2 и 5) возникают зародыши жидкой фазы, которые при $\Delta T \approx 100 \text{ K}$ начинают расти с высокой скоростью (рис. 4). Из-за большой величины скрытой теплоты фазового перехода кремния L возникновение зародышей расплава и их рост приводят к уменьшению перегрева на переднем фронте двухфазной зоны¹ до $\Delta T \approx 10 \text{ K}$ (рис. 3), охлаждению прилегающих

¹ Для определения положения задней границы двухфазной (переходной) зоны было использовано условие [8], что процесс плавления (кристаллизации) считается завершившимся, если $\varphi = 0.99$ ($\Psi = 0.99$). Положение переднего фронта находилось из условия $\varphi = 0.01$ ($\Psi = 0.01$).

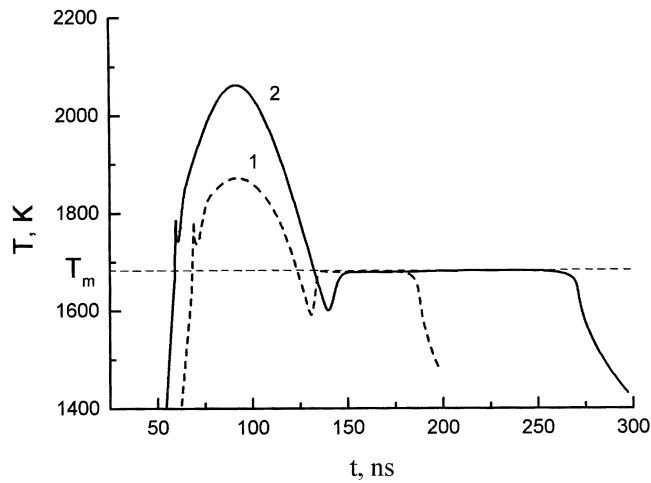


Рис. 1. Зависимость температуры поверхности кремния от времени при плотности энергии облучения $W = 1.5$ (1) и 2 J/cm^2 (2).

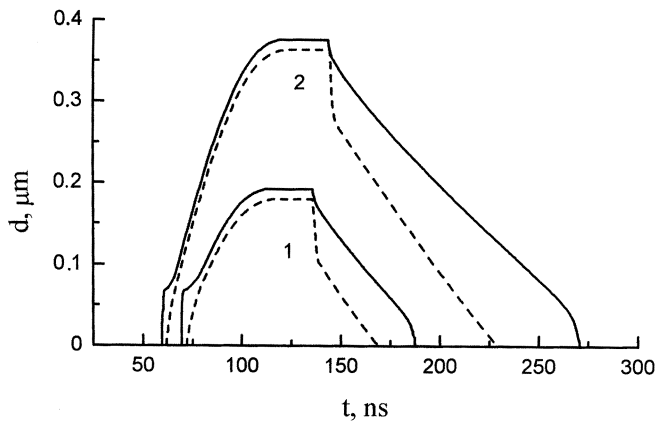


Рис. 2. Зависимость глубины распространения расплава кремния от времени. Сплошная линия — $\varphi = 0.01$, штриховая — $\varphi = 0.99$; 1, 2 — то же, что и на рис. 1.

кристаллических областей (рис. 5 и 6) и существенному замедлению скорости распространения переднего фронта до $V \approx 2 \text{ m/s}$ (рис. 4). При медленно продвигающейся передней границе в глубь образца (рис. 5, кривые 1–5) на поверхности происходит увеличение доли расплава и формирование задней границы переходной зоны, т.е. сплошного слоя жидкой фазы. Таким образом на начальном этапе плавления монокристаллического кремния за время $\Delta t \approx 5 - 6 \text{ ns}$ на поверхности образуется слой расплава толщиной $\Delta x \approx 0.07 - 0.08 \mu\text{m}$ с достаточно узкой переходной зоной $\Delta x \approx 0.015 \mu\text{m}$ (рис. 2, 5).

Дальнейший нагрев кремния лазерным излучением приводит вновь к увеличению перегрева и скорости движения переднего фронта, которые достигают на данном этапе своих максимальных значений (рис. 3, 4). Так, при $W = 2 \text{ J/cm}^2$ $\Delta T|_{\varphi=0.01} \approx 80 \text{ K}$ и $V|_{\varphi=0.01} \approx 9 \text{ m/s}$. На заднем фронте перегрев несколько больше $\Delta T|_{\varphi=0.99} \approx 105 \text{ K}$, а скорость движения фронта

$V|_{\varphi=0.99}$ сравнивается с $V|_{\varphi=0.01}$ и остается ей равной до конца процесса плавления. По мере продвижения расплава в глубь образца и уменьшения поступления световой энергии происходит постепенное снижение перегрева и скорости распространения, а к моменту окончания воздействия лазерного излучения продвижение расплава в глубь полупроводника прекращается и двухфазная зона остается неподвижной в течение $\Delta t \approx 20 \text{ ns}$ (рис. 2, 4). За это время в результате оттока тепла в объем образца, который уже не компенсируется лазерным излучением, перегрев полностью снимается и расплав переохлаждается в районе переходной зоны до $\Delta T \approx 100 \text{ K}$ (рис. 3), а на поверхности до 80 K (рис. 1). С возникновением переохлаждения и по мере его увеличения начинаются формирование и рост зародышей кристаллической фазы (рис. 7, кривая 8). Выделение тепла при кристаллизации кремния приводит к повышению температуры в области

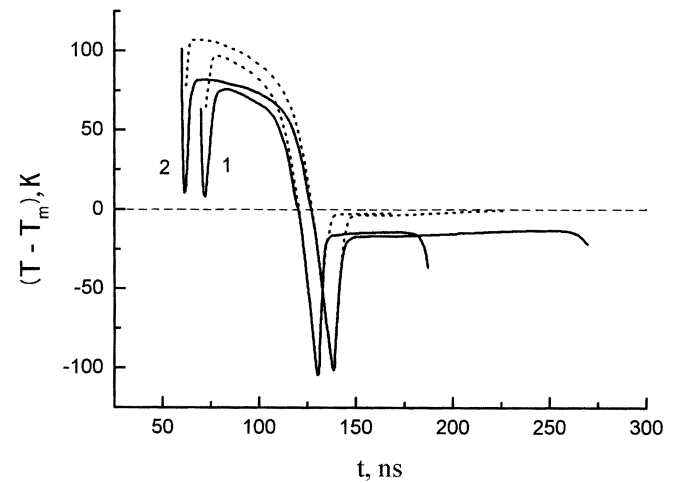


Рис. 3. Зависимость перегрева и переохлаждения кремния на границах двухфазной зоны $\varphi = 0.01$ (сплошная линия) и $\varphi = 0.99$ (штриховая) от времени (1, 2 — то же, что и на рис. 1).

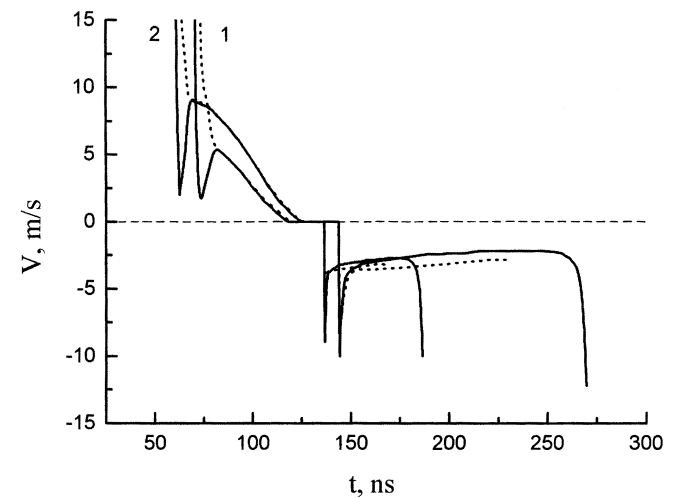


Рис. 4. Зависимость скорости движения границ $\varphi = 0.01$ (сплошная линия) и $\varphi = 0.99$ (штриховая) двухфазной зоны от времени при $W = 1.5$ (1) и 2 J/cm^2 (2).

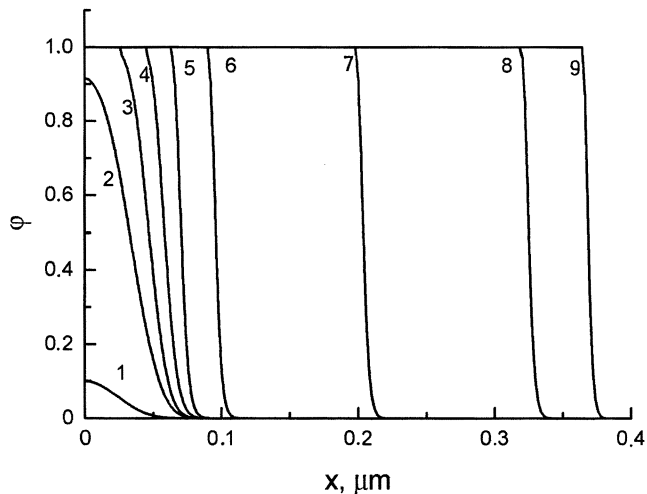


Рис. 5. Изменение доли жидкой фазы кремния по глубине при $W = 2 \text{ J/cm}^2$ в различные моменты времени $t = 59$ (1), 61 (2), 62 (3), 64 (4), 65 (5), 68 (6), 80 (7), 100 (8) и 133 ns (9).

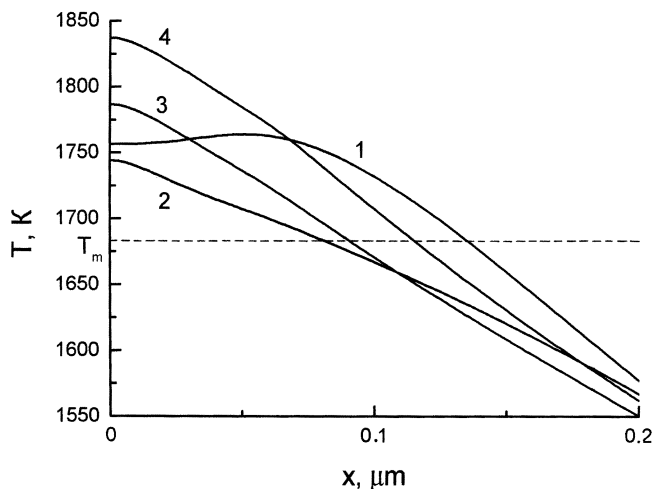


Рис. 6. Расчетные профили температуры при $W = 2 \text{ J/cm}^2$ в моменты времени $t = 59$ (1), 61 (2), 62 (3) и 64 ns (4).

двухфазной зоны и образованию там пика на температурном профиле (рис. 8, кривые 2–4). В результате возникшего градиента температуры в расплаве на переднем фронте двухфазной зоны ($\Psi = 0.01$) происходит уширение переходной зоны в направлении к поверхности до $\Delta x \approx 0.075 \mu\text{m}$ (рис. 2), так как вновь возникающие зародыши нового слоя находятся в условиях большего переохлаждения и, следовательно, скорости их зарождения и роста выше, чем на предыдущем слое. Дальнейшее выделение тепла, обусловленное ростом кристаллической фазы, приводит к выравниванию градиента температуры (рис. 8), уменьшению переохлаждения на передней границе ($\Psi = 0.01$) переходной зоны до ~ 4 и до $\sim 18 \text{ K}$ на задней ($\Psi = 0.99$). Скорость движения границ при этом снижается до 3–4 м/с. Продвижение области кристаллизации к поверхности образца сопровождается небольшим повышением температуры (на $\sim 2 \text{ K}$) и

уменьшением скорости $V|_{\Psi=0.99}$ от ~ 3 до 2.2 м/с и $V|_{\Psi=0.01}$ от 4 до 3 м/с. Только на заключительном этапе, когда толщина переходного слоя составляет менее $0.05 \mu\text{m}$ (рис. 2), резко увеличиваются переохлаждение на задней границе и скорость движения $V|_{\Psi=0.99}$ (рис. 3 и 4). Это обусловлено тем обстоятельством, что мощность тепловых источников, заключенных в узком слое с $\psi > 0.5$, уже недостаточна, чтобы на данном этапе компенсировать теплоотвод в объем образца.

Таким образом, изменение во времени перегрева кристаллического кремния и переохлажденного расплава носит немонотонный характер и определяется кинетикой фазовых превращений. Максимальные значения перегрева и переохлаждения достигаются на начальных стадиях плавления и кристаллизации соответственно и равны

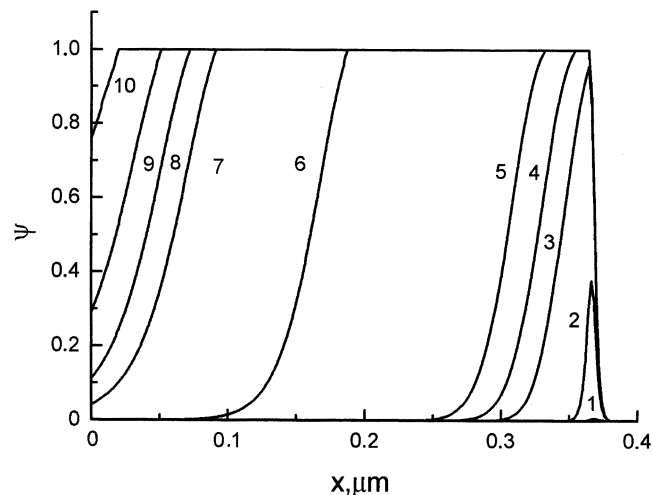


Рис. 7. Изменение доли закристаллизовавшегося кремния по глубине при $W = 2 \text{ J/cm}^2$ в моменты времени: $t = 136$ (1), 139 (2), 142 (4), 145 (4), 150 (5), 201 (6), 243 (7), 251 (8), 259 (9) и 268 ns (10).

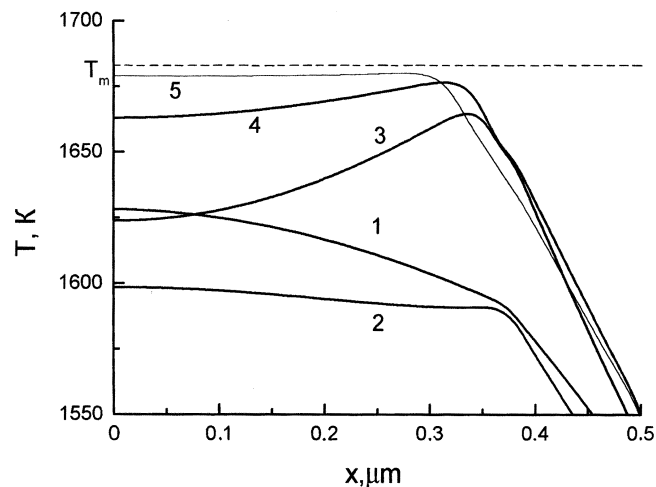


Рис. 8. Расчетные профили температуры при $W = 2 \text{ J/cm}^2$ в моменты времени $t = 136$ (1), 139 (2), 142 (3), 145 (4) и 150 ns (5).

~ 100 К. Формирование сплошной пленки расплава на поверхности монокристаллического кремния происходит за 5–6 ns. Средняя скорость движения двухфазной зоны при плавлении составляет ~ 8–9 м/с, а при кристаллизации ~ 3–4 м/с.

Список литературы

- [1] *Wood R.F., Giles G.E.* // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. P. 2923–2942.
- [2] *Lowndes D.H., Wood R.F., Narayan J.* // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52. P. 561–564.
- [3] *Пилипович В.А., Малевич В.Л., Ивлев Г.Д., Жидков В.В.* // ИФЖ. 1985. Т. 48. № 2. С. 306–312.
- [4] *Gusakov G.M., Komarnitskii A.A., Em A.S.* // Phys. St. Sol. (a). 1988. Vol. 107. P. 261–271.
- [5] *Jellison G.E.(Jr.), Lowndes D.H., Mashburn D.N., Wood R.F.* // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. N 4. P. 2407–2415.
- [6] *Аверьянова М.Ю., Карпов С.Ю., Ковальчук Ю.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. Вып. 18. С. 1119–1123.
- [7] *Cullis A.G., Weber H.C., Chew N.G.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 49. P. 219–221.
- [8] *Wood R.F., Geist G.A.* // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. N 4. P. 2606–2620.
- [9] *Баландин В.Ю., Двуреченский А.В., Александров Л.Н.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. № 1. С. 53–60.
- [10] *Černý R., Šašík R., Lukeš I., Chab V.* // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 44. N 9. P. 4097–4102.
- [11] *Александров Л.Н.* Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1985. 224 с.
- [12] *Беленький В.З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. М.: Наука, 1989. 88 с.
- [13] *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- [14] *Жвавый С.П.* // ЖПС. 1989. Т. 50. № 4. С. 589–595.
- [15] *Жвавый С.П., Садовская О.Л.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1990. № 11. С. 101–106.
- [16] *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
- [17] *Фальмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. 208 с.
- [18] *Александров Л.Н.* Кинетика образования и структуры твердых слоев. Новосибирск: Наука, 1972. 227 с.
- [19] *Регель А.Р., Глазов В.М.* Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
- [20] *Bell A.E.* // RCA Review. 1979. Vol. 40. N 3. P. 295–338.
- [21] *Toulemonde M., Unatuno S., Heddache R.* et al. // Appl. Phys. A. 1985. Vol. 36. N 1. P. 31–36.
- [22] *Andra G., Geiler H.-D., Gotz G.* et al. // Phys. St. Sol. 1982. Vol. 74(a). N 2. P. 511–515.