

# Образование нанокристаллов кремния с выделенной ориентацией (110) в аморфных пленках Si:H на стеклянных подложках при наносекундных воздействиях ультрафиолетового излучения

© М.Д. Ефремов<sup>¶</sup>, В.В. Болотов\*, В.А. Володин, С.А. Кочубей, А.В. Кретинин<sup>†</sup>

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

\* Институт сенсорной микроэлектроники Сибирского отделения Российской академии наук, 644077 Омск, Россия

<sup>†</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 26 марта 2001 г. Принята к печати 11 мая 2001 г.)

С применением методик комбинационного рассеяния света установлено, что в пленках аморфного кремния при наносекундных воздействиях ультрафиолетового лазерного излучения с плотностями энергии от 75 до 150 мДж/см<sup>2</sup> образуются нанокристаллы кремния с размерами от 2 нм и с выделенной ориентацией (110) по нормали к пленке. В системе взаимно ориентированных нанокристаллов Si экспериментально обнаружена анизотропная зависимость интенсивности комбинационного рассеяния света в различных поляризационных геометриях, что позволило определить объемную долю ориентированных нанокристаллов. Эффект ориентации предположительно обусловлен влиянием как макроскопических полей упругих напряжений в пленке, так и локальных полей упругих напряжений вокруг нанокристаллов.

## 1. Введение

Создание нанокристаллов в аморфных пленках кремния и исследование их свойств является актуальной проблемой. Фундаментальный интерес представляет обнаружение эффектов, обусловленных локализацией электронов и фононов в нанокристаллах. Поскольку ширина запрещенной зоны кристаллического Si (1.1 эВ) меньше, чем величина щели подвижности для *a*-Si:H (может достигать 1.9 эВ [1]), можно ожидать влияния размерного квантования носителей заряда в нанокристаллах на оптические и электрофизические свойства получаемых пленок. С прикладной точки зрения представляет интерес возможность управляемого формирования зародышей кристаллической фазы с целью получения поликристаллических пленок Si с заданными параметрами. Так как для производства жидкокристаллических дисплеев необходимо создание матриц тонкопленочных транзисторов на недорогих (а значит, не тугоплавких) стеклянных подложках, кристаллизация аморфных пленок должна проходить в режиме, исключающем перегрев подложки выше точки размягчения. В связи с этим перспективно использование импульсных воздействий ультрафиолетового излучения [2]. При этом излучение поглощается в пленке и не нагревает подложку, а за время импульса подложка не успевает нагреться выше точки размягчения. Основным недостатком поликремниевых пленок, полученных в режиме жидкофазной кристаллизации, является их непланарность [3], связанная с необходимостью сканирующих обработок для получения пленок большой площади. В связи с этим одним из перспективных

способов кристаллизации аморфных пленок Si является образование зародышей кристаллической фазы (нанокристаллов) импульсными лазерными воздействиями и их дальнейший рост в условиях твердофазной кристаллизации [4–7]. В плане создания текстурированных пленок поликремния с улучшенными электрофизическими характеристиками и с высокой однородностью параметров особый интерес вызывает возможность создания системы нанокристаллов, одинаково ориентированных за счет эффектов самоорганизации в неравновесных условиях наносекундных лазерных воздействий [8]. В данной работе предпринята попытка выявить механизмы возникновения выделенной ориентации нанокристаллов Si и исследовать поляризационные особенности комбинационного рассеяния света в системе ориентированных нанокристаллов.

## 2. Эксперимент

Исследуемые образцы представляли собой пленки аморфного кремния толщиной 100 нм на стеклянной подложке Corning 7059, полученные методом плазмохимического осаждения (ПХО) при температуре 230°С. Для проведения лазерных обработок использовался эксимерный лазер XeCl с длиной волны излучения 308 нм. Длительность импульса составляла 5 нс. Коэффициент поглощения света в аморфном кремнии для этой длины волны равен  $1.5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ , что приводит к поглощению энергии лазерного излучения только в пленке аморфного кремния; температура подложки, измеряемая с обратной стороны, оставалась комнатной при использованных режимах лазерной обработки. Использовались режимы обработок с плотностями энергии лазерного излуче-

<sup>¶</sup> E-mail: efremov@isp.nsc.ru

ния в импульсе как больше, так и меньше пороговой плотности, необходимой для возникновения макроскопических областей расплава пленки аморфного кремния. Определенное из эксперимента по отражению света с наносекундным временным разрешением значение порога плавления по литературным данным составляет  $120\text{--}150\text{ мДж/см}^2$  [9]. Были приготовлены экспериментальные образцы, обработанные как одиночным импульсом, так и сериями до тысячи импульсов лазерного излучения с малой плотностью энергии, с целью создать большую концентрацию нанокристаллов Si. Частота следования импульсов составляла 2 Гц, что исключало возможность нагрева подложки. Апертура лазерного луча была прямоугольной формы, с соотношением сторон 3:1. Временная стабильность энергии импульса составляла 3%. Излучение было неполяризованным.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света регистрировались при комнатной температуре в геометрии квазиобратного рассеяния. Использовалась автоматизированная в стандарте КАМАК установка на базе монохроматора ДФС-52 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Для возбуждения КР использовалась линия аргонового лазера с длиной волны 488 нм. Для реализации различных поляризационных геометрий КР использовались пластина  $\lambda/2$ , вращающая плоскость поляризации света, призма Глана и деполаризующий клин.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

#### 3.1. Формирование нанокристаллов в пленках $a\text{-Si:H}$ под воздействием импульсного ультрафиолетового излучения

Вследствие отсутствия трансляционной симметрии оптические переходы в аморфном кремнии не ограничены законом сохранения квазиимпульса, поэтому его спектр КР в оптической области характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний и представляет собой широкий пик с максимумом в районе  $480\text{ см}^{-1}$  [10]. Собственные колебательные моды нанокристаллов являются пространственно локализованными, поэтому спектр КР нанокристаллов характеризуется пиком, положение которого сильно зависит от их размеров, и при увеличении размеров более 50 нм почти не отличается по положению от пика КР света монокристаллическим Si —  $520\text{ см}^{-1}$  [11,12]. Ширина пика определяется дисперсией нанокристаллов по размерам, а также временем жизни фононов. Интенсивность пика пропорциональна доле нанокристаллической фазы. На рис. 1 представлены спектры КР как исходной пленки аморфного кремния, так и образцов, прошедших различные обработки излучением эксимерного лазера. Как видно из спектра КР исходной пленки (кривая 1), в ней отсутствуют нанокристаллические включения. Это подтвердилось также в результате исследования исходных пленок методом электронной микроскопии.

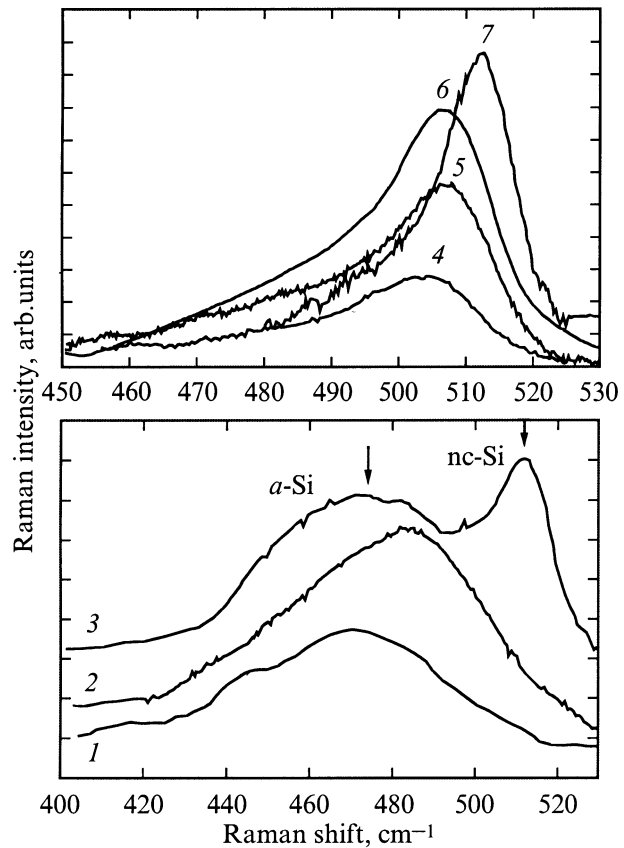
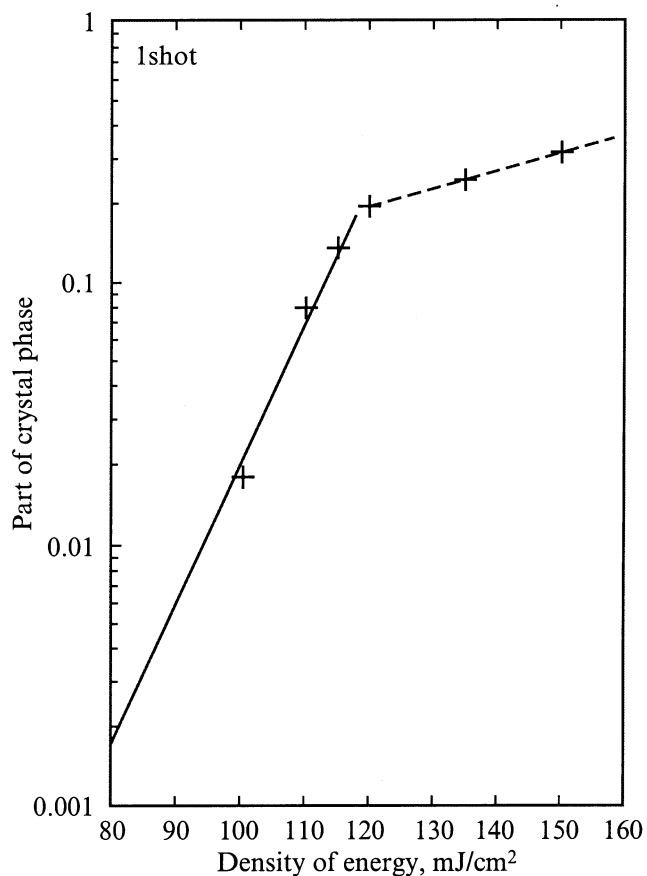


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света для пленок  $a\text{-Si:H}$ , полученных методом плазмохимического осаждения (1 — исходная пленка), после лазерных воздействий с режимами (плотность энергии в импульсе и количество импульсов): 2 —  $80\text{ мДж/см}^2$ , 1 имп.; 3 —  $110\text{ мДж/см}^2$ , 1 имп.; 4 —  $75\text{ мДж/см}^2$ , 1000 имп.; 5 —  $80\text{ мДж/см}^2$ , 1000 имп.; 6 —  $90\text{ мДж/см}^2$ , 500 имп.; 7 —  $100\text{ мДж/см}^2$ , 500 имп.

На рис. 1 (кривые 2–7) представлены также спектры КР пленок  $a\text{-Si:H}$ , прошедших импульсные обработки излучением эксимерного лазера с плотностью энергии от  $75$  до  $110\text{ мДж/см}^2$  с количеством импульсов от 1 до 1000. Проведено исследование концентрации нанокристаллов Si в зависимости от режима лазерного излучения. Видно, что одного импульса с плотностью энергии  $80\text{ мДж/см}^2$  недостаточно для того, чтобы сформировать заметное количество нанокристаллов в пленке (кривая 2). Видна лишь некоторая модификация “аморфного” пика КР; интенсивность его увеличилась, а максимум сместился в сторону больших частот. В спектре КР образца, прошедшего обработку излучением эксимерного лазера с плотностью энергии  $110\text{ мДж/см}^2$ , виден пик, обусловленный рассеянием на оптических фононах, локализованных в нанокристаллах кремния (nc-Si). Этот “нанокристаллический” пик имеет положение  $512\text{ см}^{-1}$ , что соответствует среднему размеру кристаллитов  $4\text{--}5\text{ нм}$  [12]. Долю нанокристаллической фазы  $\alpha$  можно определить из соотношений интегральных



**Рис. 2.** Содержание кристаллической фазы в пленках кремния после воздействия 1 импульсом излучения эксимерного лазера в зависимости от плотности энергии в импульсе.

интенсивностей "аморфного" и "нанокристаллического" пиков ( $I_a$  и  $I_{nc}$  соответственно), используя следующее соотношение:

$$\alpha = I_{nc}/(\sigma I_a + I_{nc}), \quad (1)$$

где  $\sigma$  — отношение интегральных сечений рассеяния от nc-Si и a-Si ( $\Sigma_{nc}/\Sigma_a$ ), равное 0.88 [13]. Согласно расчетам, доля кристаллической фазы в данном образце составляла 0.08. Для того чтобы сформировать заметное количество нанокристаллов при импульсных обработках с меньшими плотностями энергии, необходимо использовать обработку серией импульсов. Спектры КР образцов, прошедших обработку серией импульсов, также представлены на рис. 1 (кривые 4–7), параметры обработок представлены в подписи к рисунку. Во всех этих образцах доля нанокристаллической фазы  $\alpha$  составляла более половины. Как видно, с изменением плотности энергии лазерных обработок меняется положение максимума "нанокристаллического" пика, которое, как известно, определяется средним размером нанокристаллов. Средний размер нанокристаллов можно определить, используя метод свертки эффективной плотности колебательных состояний [14,15]. Согласно расчетам, средний размер нанокристаллов для образца 4

составлял 1.8 нм, для образцов 5 и 6 составлял 2.0 нм, а для образца 7 — 3.0 нм (номера образцов соответствуют номерам кривых на рис. 1). Общая тенденция следующая: увеличение плотности энергии в импульсе приводит к увеличению среднего размера формирующихся зародышей кристаллической фазы (нанокристаллов). Данные высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) подтвердили данные спектроскопии КР [7,8]. Данные электронной микроскопии свидетельствуют также о том, что зародышеобразование при импульсных обработках ультрафиолетовым излучением происходит гомогенно. Технология приготовления пленок для ВРЭМ предполагает снятие пленок кремния со стеклянных подложек путем химического травления. При этом происходит утоньшение пленок от 1000 до 200–300 Å, причем как со стороны поверхности, так и со стороны гетерограницы. Так как нанокристаллы окружены аморфной матрицей, значит, они возникали не при гетерогенном зародышеобразовании от поверхности или гетерограницы, а формировались в толще самой пленки [7,8].

Для образцов, обработанных одиночным импульсом, была исследована зависимость доли нанокристаллической фазы от плотности энергии в импульсе. Результаты обобщены на рис. 2. Если аппроксимировать полученные экспериментальные данные прямыми линиями, то видно, что в области плотностей энергий 120 мДж/см<sup>2</sup> происходит излом наклона прямых. По-видимому, выше этой плотности энергии происходит переход к жидкофазной кристаллизации, что хорошо соответствует уже упоминавшимся литературным данным [9]. Таким образом, можно предположить, что обработки с плотностью энергии 120 мДж/см<sup>2</sup> и ниже протекают без образования макроскопических областей расплава.

### 3.2. Комбинационное рассеяние света в системе ориентированных нанокристаллов

Известно, что свет, неупруго рассеянный на колебаниях кристаллической решетки, является поляризованным, а его поляризация определяется тензором КР и поляризацией исходного излучения. Тензоры квазиобратного КР в главных кристаллических осях  $X = (001)$ ,  $Y = (010)$ ,  $Z = (100)$  в условиях, далеких от резонансного КР (рассеяние по механизму деформационного потенциала либо аддитивной поляризуемости связей Волькенштейна [16,17]), являются следующими:

$$R'(X) = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad R'(Y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & 0 \\ a & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$R'(Z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a \\ 0 & a & 0 \end{pmatrix},$$

где оси  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  — направление деформационных смещений, индуцированных фононами [16]. В случае

квазиобратного рассеяния от поверхности (110) и выбора осей  $X = (001)$ ,  $Y = (1\bar{1}0)$  и  $Z = (110)$  тензоры КР преобразуются к виду

$$R(X) = \begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad R(Y) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -a \\ 0 & 0 & a \\ -a & a & 0 \end{pmatrix},$$

$$R(Z) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & a \\ a & a & 0 \end{pmatrix}.$$

Согласно правилам отбора КР по симметрии, интенсивность рассеяния пропорциональна  $I_{CS} \propto (E_i RE_s)^2$ , где  $E_i$  и  $E_s$  — векторы поляризации падающего и рассеянного света соответственно. В геометрии квазиобратного рассеяния векторы  $E_i$  и  $E_s$  лежат в плоскости, перпендикулярной направлению падения света, в нашем случае это направление обозначено  $Z = (110)$ , и геометрия обозначается как  $Z(E_i E_s) \bar{Z}$ . В этой геометрии рассеяние на продольных фононах запрещено для любой поляризации  $E_i$  и  $E_s$ , поперечный фонон  $TO_X$  (атомы смещаются вдоль направления  $X$ ) активен в геометрии  $Z(Y Y) \bar{Z}$ , а поперечный фонон  $TO_Y$  (атомы смещаются вдоль направления  $Y$ ) активен в геометрии  $Z(X Y) \bar{Z}$  [16]. Если повернуть образец на угол  $\varphi$ , то в системе координат, связанной с главными осями образца, векторы базиса лабораторной системы координат будут следующими:

$$X' = (\sin \varphi / \sqrt{2}, \quad -\sin \varphi / \sqrt{2}, \quad \cos \varphi),$$

$$Y' = (\cos \varphi / \sqrt{2}, \quad -\cos \varphi / \sqrt{2}, \quad -\sin \varphi).$$

Тогда интенсивность КР для фонона  $TO_X$  в геометриях  $X'X'$ ,  $Y'Y'$  и  $X'Y'$  будет пропорциональна

$$\sin^4 \varphi, \quad \cos^4 \varphi, \quad \text{и} \quad \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi,$$

а для фонона  $TO_Y$  в тех же геометриях будет пропорциональна

$$4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi, \quad 4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \quad \text{и} \quad (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)^2$$

соответственно. Суммарная интенсивность КР для поперечных фононов ( $TO_X + TO_Y$ ) в зависимости от угла поворота образца вокруг оси  $Z$  будет пропорциональна в геометрии  $X'X'$ :

$$I_{X'X'} = \sin^4 \varphi + 4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi,$$

в геометрии  $Y'Y'$ :

$$I_{Y'Y'} = \cos^4 \varphi + 4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi,$$

а в геометрии  $X'Y'$ :

$$I_{X'Y'} = \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi)^2.$$

Таким образом, если бы все нанокристаллы кремния были ориентированы своим кристаллографическим направлением (110) вдоль нормали к пленке и вдобавок

взаимно ориентированы в планарном направлении, то, вращая либо образец, либо плоскость поляризации падающего и анализатор для рассеянного света, можно было бы наблюдать модуляцию интенсивности КР в различных геометриях от нуля до максимального значения.

Предположим теперь, что часть нанокристаллов  $\gamma$  имеют ориентацию (110) вдоль нормали к пленке, а остальные нанокристаллы ориентированы хаотически. Часть из (110)-ориентированных нанокристаллов взаимно ориентированы в планарном направлении, а остальные в планарном направлении ориентированы хаотически. Обозначив  $\rho$  взаимно ориентированную часть кристаллических зародышей, усредним интенсивность КР от оставшихся разориентированными в планарном направлении нанокристаллов, что даст следующие поляризационные зависимости интенсивности КР:

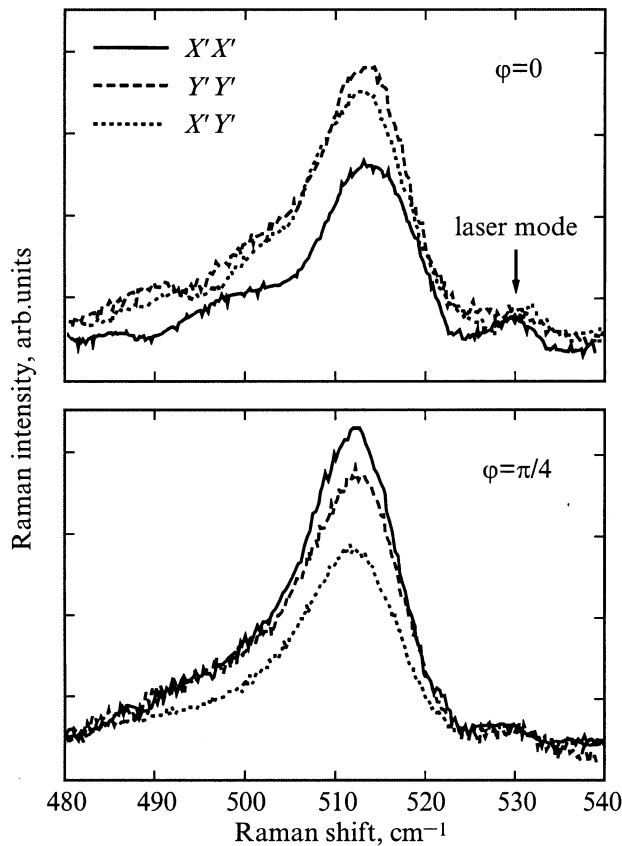
$$I_{X'X'} \propto \gamma \left[ \rho \left( \sin^4 \varphi + 4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \right) + (7/8)(1 - \rho) \right] + (1 - \gamma),$$

$$I_{Y'Y'} \propto \gamma \left[ \rho \left( \cos^4 \varphi + 4 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \right) + (7/8)(1 - \rho) \right] + (1 - \gamma), \quad (2)$$

$$I_{X'Y'} \propto \gamma \left\{ \rho \left( \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + \left[ \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi \right]^2 \right) + (5/8)(1 - \rho) \right\} + (3/4)(1 - \gamma),$$

где  $0 \leq \rho \leq 1$  и  $0 \leq \gamma \leq 1$ . Заметим, что в случае полностью хаотической ориентации соотношение между интенсивностями КР в поперечной и продольных геометриях равняется 3/4 [18]. Вклад разориентированных нанокристаллов кремния определяется изотропным вторым членом в выражениях (2), тогда как взаимно ориентированные нанокристаллы определяют анизотропную (зависящую от угла  $\varphi$ ) составляющую интенсивности КР.

На рис. 3 приведены спектры КР, полученные при вращении образца относительно вектора поляризации падающего света. В зависимости от угла вращения вокруг оси  $Z$  наблюдалось изменение соотношений интенсивности КР в геометриях  $X'X'$ ,  $Y'Y'$  и  $X'Y'$ . Когда соотношение между интенсивностями КР в геометриях  $X'Y'$  и  $X'X'$  ( $I_{X'Y'}/I_{X'X'}$ ) максимально, то согласно формулам (2), это соответствует условию  $\varphi = 0^\circ$ , т.е. ось  $X'$  параллельна кристаллографическому направлению ориентированных нанокристаллов (001). Наименьшее отношение интенсивности  $I_{X'Y'}/I_{X'X'}$  наблюдалось для угла поворота  $\varphi = 45^\circ$  (рис. 3). Анализируя спектры, приведенные на рис. 3, можно отметить, что наблюдается различная интенсивность КР в различных поляризационных геометриях, причем при повороте образца существенно изменяется соотношение между интенсивностями, что демонстрирует анизотропное поведение сечения КР.

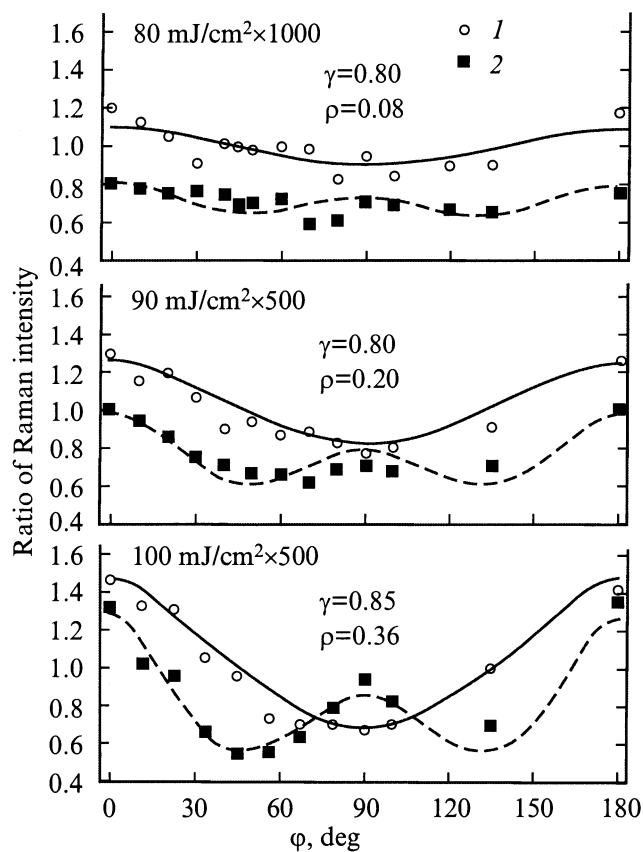


**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния света, зарегистрированные в различных поляризационных геометриях при различных положениях образца относительно направления поляризации падающего света (обозначены на рисунке). Образец — пленка  $a$ -Si/nc-Si после лазерной обработки  $100 \text{ мДж/см}^2$ , 500 имп.

Таким образом, анизотропное поведение интенсивности КР можно объяснить эффектом появления в системе нанокристаллов выделенной ориентации и корреляцией их ориентации в планарном направлении [19]. Исследуемый образец прошел обработку импульсным излучением эксимерного лазера — 500 импульсов с плотностью энергии  $100 \text{ мДж/см}^2$ . Судя по положению пика КР ( $512 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующего рассеянию на оптических модах, локализованных в нанокристаллах кремния, размер нанокристаллов составляет примерно  $3 \text{ нм}$  [12], причем достаточно малая ширина пиков ( $14 \text{ см}^{-1}$ ) в сравнении с данными других авторов [11,20] свидетельствует о том, что дисперсия их размеров мала. Некоторая асимметрия пика и низкоэнергетическое крыло пиков в области  $490\text{--}500 \text{ см}^{-1}$  могут быть связаны с вкладом разупорядоченного Si между ориентированными нанокристаллами Si либо с рассеянием на локализованных в нанокристаллах модах продольного типа. Особенности, наблюдаемые при  $530 \text{ см}^{-1}$ , связаны с плазменной модой лазерного излучения на этой длине волны, не полностью подавляемой интерференционным фильтром. Как уже от-

мечалось, из анализа соотношения интенсивности КР от нанокристаллов и от аморфной фазы (формула (1)) можно сделать вывод, что содержание кристаллической фазы составляет более 50%.

Спектры КР различных образцов, содержащих нанокристаллы кремния, были получены в зависимости от значений угла  $\varphi$ . Все пики, соответствующие рассеянию на локализованных оптических фононах в нанокристаллах, аппроксимировались кривыми Лоренца с компьютерной подгонкой методом наименьшего квадратичного отклонения. Для всех спектров была рассчитана интегральная интенсивность КР, затем все интенсивности были отнормированы на интенсивность в геометрии  $X'X'$ . На рис. 4 приведены расчетные кривые в сравнении с экспериментально полученными поляризационными зависимостями интенсивностей КР от угла  $\varphi$  для трех различных образцов. Из сравнения расчетов по формулам (2) с экспериментальными данными были



**Рис. 4.** Экспериментально измеренные соотношения интенсивностей комбинационного рассеяния света в различных геометриях  $I_{Y'Y'}/I_{X'X'}$  (1),  $I_{X'Y'}/I_{X'X'}$  (2) в сравнении с рассчитанными по формулам (2) значениями,  $\varphi$  — угол между кристаллографическим направлением (001) взаимно-ориентированных нанокристаллов и направлением поляризации падающего света  $X'$ . Сплошные линии — расчет для геометрии  $I_{Y'Y'}/I_{X'X'}$ , штриховые — для  $I_{X'Y'}/I_{X'X'}$ . На рисунке указаны режимы лазерного воздействия (плотность энергии в импульсе и количество импульсов), а также параметры расчета  $\gamma$  и  $\rho$ .

определены доли (110)-ориентированных нанокристаллов  $\gamma$  и взаимно ориентированных в планарном направлении нанокристаллов  $\rho$ . Значения  $\rho$  и  $\gamma$  приведены на рисунке. Наблюдается количественное совпадение теоретических расчетов и экспериментальных угловых зависимостей отношений интенсивностей КР в различных поляризационных геометриях. Для сравнения были исследованы поляризационные зависимости интенсивности КР в различных геометриях от поликристаллической пленки кремния, в которой кристаллические зерна, по данным электронной микроскопии, были ориентированы хаотически. В данном случае не наблюдалось модуляции интенсивности КР от угла  $\varphi$  и интенсивности КР в геометриях  $X'X'$ ,  $Y'Y'$  и  $X'Y'$  совпадали с точностью до экспериментальной погрешности.

### 3.3. Возможные механизмы появления выделенной ориентации нанокристаллов

Эффект появления выделенной ориентации кристаллических зерен на неориентирующих подложках наблюдался ранее в поликристаллических пленках, полученных методом ПХО. Большая часть кристаллитов в этом случае ориентирована так, что их кристаллографические плоскости (110), (100) и (311) параллельны плоскости роста [21], причем наиболее распространенной выделенной ориентацией является (110). Появление выделенных ориентаций предположительно обусловлено тем, что некоторые поверхности энергетически более выгодны для роста, и именно они "выживают" в процессе осаждения пленок. Это связано с различием в свободной поверхностной энергии для разных ориентаций поверхностей [21]. Возникновение выделенной ориентации кристаллитов не только относительно нормали к структуре, но и в некотором планарном направлении, приводящее к формированию текстурированных поликремниевых пленок, связывалось с существованием в системе выделенного направления — направления потока газовой смеси [22]. Однако существующие механизмы, основанные на предположении о различной скорости кристаллизации для различных кристаллографических направлений, применимы для объяснения эффекта текстурирования пленок лишь в процессах осаждения и в процессах жидкофазной кристаллизации [3,23], а не в процессе твердофазной кристаллизации.

В наших экспериментах, кроме ориентации (110), никаких других выделенных ориентаций нанокристаллов по отношению к нормали к пленке обнаружено не было, как по данным электронной микроскопии, так и по данным спектроскопии КР. Возникновение выделенной ориентации (110) вдоль нормали к пленке можно объяснить влиянием механических напряжений, как существующих в системе (аморфная пленка)–подложка, так и возникающих вокруг формирующегося нанокристалла вследствие различия плотности аморфной и кристаллической фаз. Учет фактора механических напряжений

в системе пленка–подложка дает добавку к разнице химического потенциала между кристаллической и аморфной фазой на 0.27 мэВ/кбар на каждый атом [6,7]. Еще больший вклад в разницу химического потенциала дает учет механических напряжений в системе нанокристалл–(аморфная среда). При рассмотрении шарообразного нанокристалла как центра дилатации в аморфной среде эта добавка составила 11.4 мэВ на атом [6,7], что может оказывать существенное влияние на динамику зародышеобразования. Когда концентрация зародышей уже достаточно велика, то, по-видимому, необходимо учитывать дополнительный вклад в свободную энергию системы, возникающий из-за взаимодействия зародышей посредством поля механических напряжений. Поскольку формирование кристаллического зародыша в аморфной фазе приводит к появлению в системе дополнительной симметрии в планарном направлении, то при формировании взаимодействующих нанокристаллов можно ожидать появления выделенной ориентации в планарном направлении. Известно также, что для кубических кристаллов с высокой степенью симметрии (каковым является Si) упругий вклад в свободную энергию Гиббса зависит от ориентации кристалла в полях как одноосных, так и дуосных напряжений [24]. Поэтому одним из возможных объяснений корреляции ориентации нанокристаллов является их ориентация в полях термоупругих напряжений, возникающих при импульсном лазерном нагреве.

Необходимо отметить также зависимость доли ориентированных нанокристаллов от плотности энергии в лазерном импульсе (рис. 4). Уменьшение плотности энергии и, как следствие, уменьшение средних размеров нанокристаллов приводило к уменьшению корреляции их взаимной ориентации. Этот факт также подтверждает гипотезу о том, что взаимная ориентация происходит из-за влияния механических напряжений, так как чем меньше размер нанокристалла, то, во-первых, тем меньше механические напряжения он создает вокруг себя как центр дилатации, а во-вторых, тем меньше вклад упругой компоненты в свободную энергию Гиббса для критического зародыша.

### 3.4. Формирование текстурированных пленок поликремния на неориентирующих подложках. Оптические свойства аморфных пленок с нанокристаллами

Как уже отмечалось, с прикладной точки зрения интерес к процессам самоорганизации и взаимной ориентации нанокристаллов обусловлен возможностью создания пленок поликремния с улучшенными структурными и электрофизическими параметрами, а также новыми оптическими свойствами системы nc-Si/a-Si:H. Твердофазная кристаллизация в процессе печного отжига при температуре 550°C пленок, содержащих нанокристаллы кремния, сформированные предварительной лазерной обработкой, привела к формированию (110)-ориентированной текстуры поликремния на неориентирующей

ших стеклянных подложках. При оптимальных режимах предварительных обработок аморфных пленок Si наносекундными импульсами эксимерного лазера с малой плотностью энергии и с последующим термическим отжигом площадь текстурированных областей достигала 80%, а латеральные размеры текстурированных областей достигали 20–30 мкм [6]. В этом случае наблюдалась корреляция (с расхождением направления соседних кристаллитов менее  $6^\circ$ ) ориентации зерен не только в направлении нормали структуры, но и в планарных направлениях, что приводило к наблюдению системы точечных рефлексов на электронограммах, аналогичных картине рефлексов монокристаллического кремния с ориентацией (110) [6]. Оценка снизу для подвижности носителей заряда в подобной структуре, полученная из экспериментов по стационарной фотопроводимости и времени спада нестационарной фотопроводимости, дала значение  $70 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , тогда как в пленках без предварительной лазерной обработки подвижность была в несколько раз меньше. В пленках a-Si:H, содержащих нанокристаллы со средним размером примерно 2 нм, сформированные в процессе импульсной лазерной обработки, был обнаружен пик в сигнале фотопроводимости с положением максимума 1.15 эВ. В этих образцах содержание нанокристаллической фазы составляло менее 1%, а при увеличении объема нанокристаллической фазы (в случае обработок с большими плотностями энергии) величина фотоотклика уменьшалась, что может быть связано с частичной дегидрогенизацией пленок. В литературе известны данные по наблюдению фотолюминесценции в видимом диапазоне, эффективной при комнатной температуре, от пленок a-Si:H с нанокристаллами Si. Нанокристаллы формировались как непосредственно при ПХО, так и в случае импульсных лазерных воздействий большой мощности, приводящих к частичному испарению пленки Si с формированием nanoостровков [25]. В нашем случае при возбуждении твердотельным лазером с длиной волны 1.06 мкм наблюдался сигнал фотолюминесценции с максимумом в районе 1.5 мкм. Нанокристаллы в исследуемом образце также были сформированы импульсными лазерными воздействиями, их средний размер составлял 4 нм, а доля нанокристаллической фазы составляла 70%. В исходных пленках аморфного кремния не было обнаружено фотолюминесценции в данном диапазоне длин волн, что позволяет утверждать, что наблюдаемый эффект связан с формированием нанокристаллов.

#### 4. Заключение

Импульсные обработки пленок a-Si:H ультрафиолетовым лазерным излучением с плотностями энергии ниже порога плавления пленок приводят к формированию в них нанокристаллов с размерами от 2 нм и более, в зависимости от плотности энергии в импульсе. Было обнаружено, что нанокристаллы кремния имеют

выделенную ориентацию (110) по нормали к структуре. В системе ориентированных нанокристаллов наблюдается анизотропное поведение сечения КР. Анализ зависимостей интенсивности КР в разных поляризационных геометриях в рамках предложенной модели позволяет определить долю взаимно ориентированных нанокристаллов. Возникновение корреляции ориентации нанокристаллов в планарном направлении в исходноизотропной аморфной пленке кремния на неориентирующей подложке можно связать с их ориентацией в полях упругих напряжений, а также с явлением самоорганизации вследствие взаимодействия нанокристаллов по деформационному механизму.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 00-02-17946.

#### Список литературы

- [1] Х. Фришце. *Аморфный кремний и родственные материалы* (М., Мир, 1991) с. 214. [Пер. с англ.: H. Fritzsche *Amorphous Silicon and Related Materials* (Singapore–N. Y.–London–Hong Kong, World, 1989)].
- [2] J.E. Fair. *Sol. St. Technol.*, **8**, 47 (1992).
- [3] А.Б. Лиманов, В.А. Чубаренко, В.М. Борисов, А.Ю. Виноходов, А.И. Демин, О.Б. Христофоров, А.В. Ельцов, Ю.Б. Кирюхин. *Микроэлектроника*, **28**, 30 (1999).
- [4] V.V. Bolotov, M.D. Efremov, L.I. Fedina, E.A. Lipatnikov, V.A. Volodin, I.G. Neizvestnii. *Abstracts of Spring Meeting of Material Reseach Society* (San Francisco, USA, 1993) p. A9.54.
- [5] M.D. Efremov, V.V. Bolotov, V.A. Volodin, L.I. Fedina, E.A. Lipatnikov, I.G. Neizvestnii. *Proc. 15<sup>th</sup> Int. Conf. on Coherent and Nonlinear Optics* (St. Petersburg, Russia, 1995).
- [6] M.D. Efremov, V.V. Bolotov, V.A. Volodin, L.I. Fedina, E.A. Lipatnikov. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **8**, 273 (1996).
- [7] M.D. Efremov, V.V. Bolotov, V.A. Volodin, L.I. Fedina, A.A. Gutakovskii, S.A. Kochubei. *Sol. St. Phenomena*, **57–58**, 507 (1997).
- [8] M.D. Efremov, V.A. Volodin, V.V. Bolotov, A.V. Vishnyakov, O.K. Shabanova, D.I. Bragin, L.I. Fedina, S.A. Kochubei. *Sol. St. Phenomena*, **69–70**, 557 (1999).
- [9] T. Sameshima, S. Usui. *J. Appl. Phys.*, **70**, 1281 (1991).
- [10] J.E. Smith, Jr., M.H. Brodsky, B.L. Crowder, M.I. Nathan. *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 642 (1971).
- [11] Z. Iqbal, S. Veptek, A.P. Webb, P. Capezzuto. *Sol. St. Commun.*, **37**, 993 (1981).
- [12] Jian Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, X. Xie. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 200 (1996).
- [13] R. Tsu, J. G.-Hernandes, S.S. Chao, S.C. Lee, K. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 534 (1982).
- [14] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Sol. St. Commun.*, **39**, 625 (1981).
- [15] V. Paillard, P. Puech. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1921 (1999).
- [16] G. Bauer, W. Richter. *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers* (Springer, 1996) p. 138.
- [17] М.В. Волькенштейн. *ДАН*, **32**, 185 (1941).
- [18] D. Bermejo, M. Cardona. *J. Non-Cryst. Sol.*, **32**, 405 (1978).

- [19] M.D. Efremov, V.V. Bolotov, V.A. Volodin, S.A. Kochubei. Sol. St. Commun., **108**, 645 (1998).
- [20] E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel. Appl. Phys. Lett., **52**, 1675 (1988).
- [21] Yong Sun, T. Miyasato, J.K. Wigmore. Appl. Phys. Lett., **70**, 508 (1997).
- [22] G.Q. Di, H. Lin, N. Uchida, Y. Kurata, K. Kuomoto, S. Hasegawa. Appl. Phys. Lett., **68**, 69 (1996).
- [23] Н.М. Игонина. Автореф. канд. дис. (Новосибирск, 1985).
- [24] D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek. J. Appl. Phys., **86**, 230 (1999).
- [25] K.M.A. El-Kader, J. Oswald, J. Kocha, V. Chab. Appl. Phys. Lett., **64**, 2555 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

### **Formation of Si nanocrystals with preferable (110) orientation in $a$ -Si:H films on glass substrates by nanosecond pulse ultraviolet radiation impact**

M.D. Efremov, V.V. Bolotov\*, V.A. Volodin, S.A. Kochubei, A.V. Kretinin<sup>+</sup>

Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

\* Institute of Sensor Microelectronics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
644077 Omsk, Russia

<sup>+</sup> Novosibirsk State University,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** With the use of Raman spectroscopy technique it has been found that nanosecond pulse ultraviolet laser radiation impact leads to formation of silicon nanocrystals in the interior of  $a$ -Si:H films with preferential (110) orientation and sizes from 2 nm and bigger. Polarization anisotropy of the Raman scattering was observed in the system of mutually oriented silicon nanocrystals. It is proposed, that preferential orientation is the result of both the elastic stresses in the films and local fields of elastic stresses about the nanocrystals.