

05.3;06.5;08.2;09.1

Фемтосекундный лазерный отжиг многослойных тонкопленочных структур на основе аморфных германия и кремния

© А.В. Колчин¹, Д.В. Шулейко¹, А.В. Павликов^{1,2}, С.В. Заботнов^{1,2}, Л.А. Головань¹, Д.Е. Преснов^{1,3,4}, В.А. Володин^{5,6}, Г.К. Кривякин^{5,6}, А.А. Попов⁷, П.К. Кашкаров^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

³ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Центр квантовых технологий Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

⁶ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

⁷ Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия

E-mail: avkolchin@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 9 января 2020 г.

В окончательной редакции 16 марта 2020 г.

Принято к публикации 16 марта 2020 г.

Исследованы процессы фемтосекундного лазерного отжига тонкопленочных многослойных структур на основе аморфных кремния и германия, изготовленных методом плазмохимического осаждения на стеклянную подложку. Методом растровой электронной микроскопии обнаружено формирование периодических структур на поверхности облученных пленок. Анализ спектров комбинационного рассеяния света показал, что в результате воздействия фемтосекундными лазерными импульсами происходит кристаллизация аморфного германия, а также зависящее от плотности энергии импульсов смешивание германиевых и кремниевых слоев при отсутствии кристаллизации слоев аморфного кремния.

Ключевые слова: импульсный лазерный отжиг, тонкопленочные кремниевые и германиевые структуры, растровая электронная микроскопия, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.11.49499.18201

Импульсный лазерный отжиг (ИЛО) является эффективным способом модификации аморфных полупроводников [1], в том числе тонких пленок аморфных гидрированных кремния ($a\text{-Si:H}$) [2] и германия ($a\text{-Ge:H}$) [3], поскольку в результате подобного воздействия формируются кристаллические включения в аморфной матрице, обуславливающие эффективное поглощение света и транспорт носителей заряда. В настоящее время актуальной задачей представляется поиск режимов ИЛО многослойных тонкопленочных структур $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$, при котором происходит кристаллизация только германиевых слоев. Такой подход позволяет увеличить эффективность фотодетекторов и солнечных элементов на основе $a\text{-Si:H}$ в ближнем инфракрасном диапазоне [4]. Поскольку последний материал является практически прозрачным в интервале длин волн 1.1–1.7 μm , наличие включений кристаллического германия ($c\text{-Ge}$) в аморфной матрице приводит к увеличению оптического поглощения в этой спектральной области [5]. Ранее был продемонстрирован наносекундный ИЛО многослойных структур $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ [6], в результате которого наблюдались кристаллизация $a\text{-Ge:H}$ и смешивание слоев кремния и германия, приводящее к образованию их твердого раствора. Этот эффект является нежелательным из-за крайне малого сечения поглощения фотонов в таком материале. Поэтому более перспективным

представляется использование режимов фемтосекундного ИЛО, отличающегося тем, что взаимодействие излучения с веществом и процессы термической диффузии происходят на различных временных шкалах. Также в результате взаимодействия лазерных импульсов с возбуждаемыми ими модами плазмон-поляритонов на поверхностях полупроводников возможно формирование лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур (ППС) [1]. Анизотропия формы, возникающая в результате формирования периодического рельефа на поверхности облученного образца, может быть использована как для создания элементов двулучепреломляющей оптики, так и для оптической записи информации [7]. Тем не менее, насколько нам известно, исследований на эту тему применительно к структурам типа $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ до сих пор не проводилось.

В настоящей работе поставлена задача определить при фемтосекундном ИЛО многослойных структур $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ оптимальную плотность энергии лазерных импульсов, при которой минимальна фракция формируемого твердого раствора Ge-Si , а также происходит образование ППС.

Исходные образцы были изготовлены на стеклянных подложках методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. При синтезе пленок $a\text{-Ge:H}$ и $a\text{-Si:H}$ использовались газы моногерман (GeH_4) и моносилан

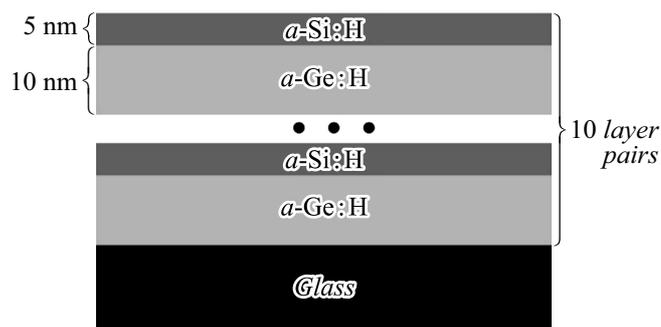


Рис. 1. Схематическое изображение многослойных тонкопленочных структур $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$.

(SiH_4). Осаждение производилось в плазменном разряде с частотой 55 kHz. Скорость роста пленок составила 0.22 nm/s. В результате была сформирована структура из десяти пар слоев $a\text{-Ge:H}$ и $a\text{-Si:H}$ с толщинами 10 и 5 nm соответственно (рис. 1).

ИЛО осуществлялся с помощью лазерной системы на основе кристалла хром-форстерита (1250 nm, 150 fs, 10 Hz, 0.1–1.1 J/cm²) в сканирующем режиме. Лазерное излучение с данной длиной волны практически не поглощается в $a\text{-Si:H}$, но эффективно поглощается в $a\text{-Ge:H}$, что способствует эффективной кристаллизации слоев германия с минимальной модификацией кремниевых слоев в облучаемой структуре. Во время обработки образец перемещался в плоскости, ортогональной лазерному пучку, в заданном направлении со скоростью 50 $\mu\text{m/s}$. Излучение фокусировалось на образец с помощью линзы с фокусным расстоянием 80 mm.

Структурные свойства многослойных структур до и после облучения были исследованы с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Carl Zeiss Supra 40 и спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Horiba Jobin Yvon HR800, в котором для возбуждения использовались непрерывные лазеры He–Ne (633 nm, 10 mW) и Ar^+ (488 nm, 10 mW). Для минимизации влияния нагрева на спектры КРС мощность возбуждающего излучения регулировалась оптическими фильтрами.

В результате воздействия фемтосекундными лазерными импульсами на исследуемой структуре формируются ППС с периодом 270 ± 80 nm и ориентацией, сонаправленной с поляризацией воздействующего излучения (рис. 2), а также частицы с диаметром 100–200 nm. Образование таких одномерных решеток, вероятнее всего, вызвано интерференцией падающего излучения и возбужденных плазмон-поляритонов, обуславливающей модулированную абляцию поверхности. Генерация поверхностных электромагнитных волн вызвана фотоиндуцированной генерацией свободных носителей заряда [8], их концентрация во время действия импульса превышает порог металлизации, составляющий $8.2 \cdot 10^{21}$ cm⁻³ [7].

Важно отметить, что при описанном плазмон-поляритонном механизме оказывается возможным формирование поверхностных одномерных решеток с периодом, существенно меньшим длины волны структурирующего излучения, за счет генерации поверхностных электромагнитных волн с соответствующими величинами волновых векторов, определяемыми значениями комплексной диэлектрической проницаемости поверхности непосредственно во время облучения [1]. В то же время наличие на облученной поверхности наночастиц, скорее всего, связано с осаждением продуктов абляции [9].

В спектрах КРС необлученных образцов при длине волны возбуждения 633 nm (рис. 3, a) наблюдается широкая полоса от 200 до 320 cm⁻¹ с максимумом вблизи 275 cm⁻¹, что подтверждает аморфную структуру исходных германиевых слоев [10]. При этом, как видно из рис. 3, a, в результате ИЛО многослойной структуры произошла полная кристаллизация слоев $a\text{-Ge:H}$, о чем свидетельствует трансформация полосы 200–320 cm⁻¹ в линию около 295 cm⁻¹. Вероятнее всего, формируемая германиевая структура является кристаллической: наблюдаемое различие с характерной для $c\text{-Ge}$ линией 300 cm⁻¹ может быть объяснено либо проявлением дисперсии фононов из-за возникновения в результате облучения нанокристаллов германия ($nc\text{-Ge}$) размером менее 10 nm, либо наличием механических напряжений в германиевых слоях [6].

Похожие изменения фазового состава обнаружены и при использовании длины волны возбуждения 488 nm (рис. 3, b). Однако в данном случае также удалось подтвердить аморфную структуру кремниевых слоев в исходных и облученных областях образцов, о чем свидетельствует широкая полоса в области от 440 до 510 cm⁻¹ с максимумом вблизи 480 cm⁻¹ [10]. Интенсивность пика $a\text{-Si:H}$ при возбуждении лазером с длиной волны 633 nm (рис. 3, a) значительно меньше, чем при возбуждении с длиной волны 488 nm (рис. 3, b). Это может быть объяснено большими изменениями ко-

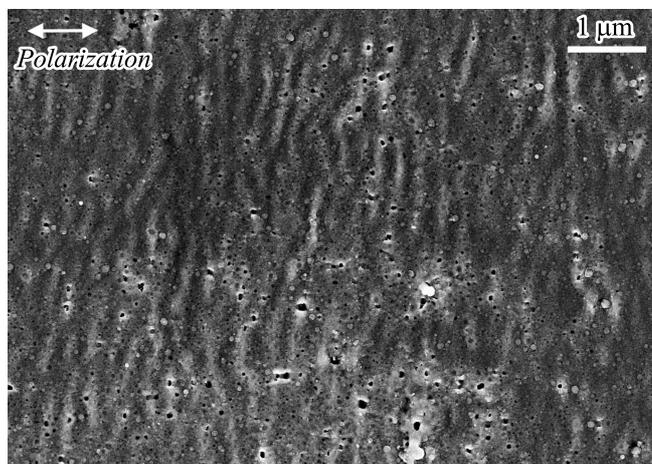


Рис. 2. РЭМ-изображение подвергшейся ИЛО области на поверхности многослойной структуры $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$.

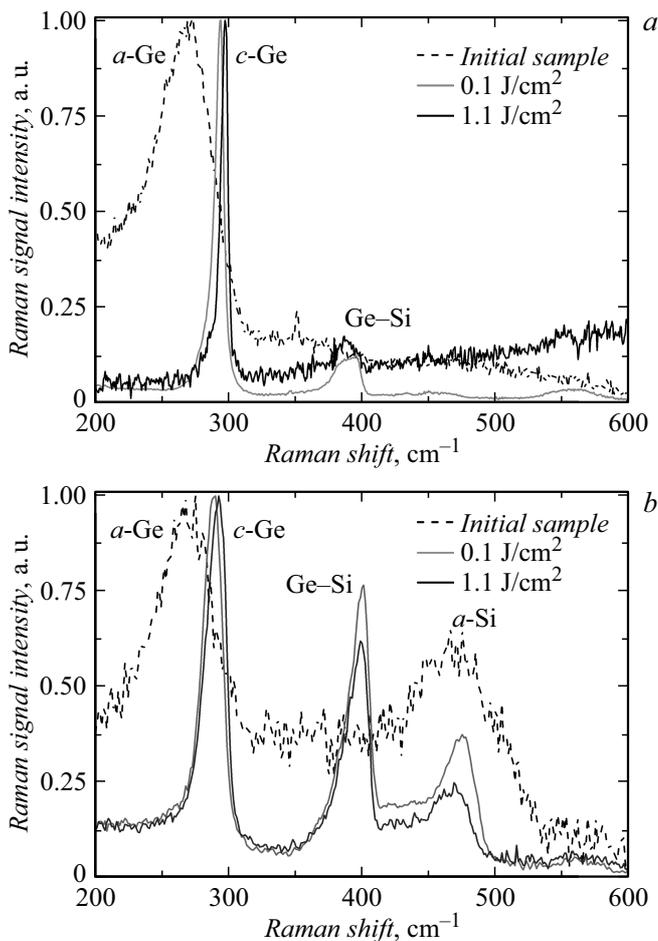


Рис. 3. Спектры КРС исходного образца $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$, а также облученных областей при различных плотностях энергии лазерных импульсов для длин волн возбуждения 633 (а) и 488 нм (b).

эффицента поглощения для слоя $a\text{-Si:H}$, чем для слоя $a\text{-Ge:H}$, при уменьшении длины волны излучения [11].

Следует также отметить возникновение в спектрах КРС после ИЛО полосы $370\text{--}425\text{ cm}^{-1}$, соответствующей твердому раствору Ge–Si [12]. Интенсивность данной полосы зависит от стехиометрического параметра x в твердом растворе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, который определяется по формуле

$$x = \frac{2I_{\text{Ge}}/I_{\text{Ge-Si}}}{B + 2I_{\text{Ge}}/I_{\text{Ge-Si}}}, \quad (1)$$

где I_{Ge} и $I_{\text{Ge-Si}}$ — интенсивности линий $c\text{-Ge}$ и Ge–Si соответственно, B — параметр, который, согласно ранее полученным данным [12], близок к 2. С увеличением плотности энергии лазерных импульсов наблюдаются уменьшение значения $I_{\text{Ge-Si}}$ и, следовательно, рост значения стехиометрического параметра x от 0.5 до 0.7.

Изменения фазового состава в результате воздействия фемтосекундного лазерного излучения могут быть объяснены эффективным поглощением света слоями $a\text{-Ge:H}$ и практически полным его отсутствием в слоях

$a\text{-Si:H}$ в диапазоне длин волн $1.1\text{--}1.7\text{ }\mu\text{m}$. Коэффициенты поглощения света $a\text{-Ge:H}$ и $a\text{-Si:H}$ для длины волны 1250 нм составляют около $16\,000$ [13] и 10 cm^{-1} [14] соответственно, а следовательно, увеличение интенсивности ИЛО на длине волны 1250 нм может привести как к абляции $a\text{-Ge:H}$, так и к недостаточному нагреву слоя $a\text{-Si:H}$ из-за низкого коэффициента поглощения, что не вызывает впоследствии роста сигнала КРС от твердого раствора Ge–Si. Ранее в работе [6] при наносекундном ИЛО на длине волны излучения 694 нм были зафиксированы кристаллизация слоев $a\text{-Ge:H}$ и отсутствие фазовых изменений в слоях $a\text{-Si:H}$, а также увеличение интенсивности сигнала КРС от твердого раствора Ge–Si с ростом плотности энергии лазерных импульсов. Это отличие можно объяснить тем, что для длины волны 694 нм коэффициенты поглощения $a\text{-Ge:H}$ и $a\text{-Si:H}$ составляют $88\,000$ [12] и $47\,400\text{ cm}^{-1}$ [13], что, напротив, может привести к значительному нагреву слоев с последующим их смешиванием.

Таким образом, проведенные исследования показывают формирование поверхностных структур с периодом $270 \pm 80\text{ nm}$ и ориентацией, перпендикулярной поляризации воздействующего излучения, в результате фемтосекундного ИЛО многослойных структур $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ при длине волны 1250 нм и плотности энергии лазерных импульсов от 0.1 до 1.1 J/cm^2 . В облученных областях обнаружены практически полная кристаллизация слоев $a\text{-Ge:H}$ при отсутствии кристаллизации слоев $a\text{-Si:H}$, а также возникновение твердого раствора Ge–Si. Однако в отличие от наносекундного ИЛО при длине волны излучения 694 нм с ростом плотности энергии лазерных импульсов происходит уменьшение доли твердого раствора Ge–Si. Данные различия могут быть объяснены применением длины волны излучения 1250 нм при фемтосекундном ИЛО многослойных структур $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$, для которой $a\text{-Si:H}$ является практически прозрачной, в то время как $a\text{-Ge:H}$ демонстрирует сильное поглощение для излучения с такой длиной волны.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований ЯФ ФТИ РАН № 0066-2019-0003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Либенсон М.Н., Яковлев Е.Б., Шандыбина Г.Д. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. СПб.: НИУ ИТМО, 2014. 181 с.
- [2] Амачев Д.В., Хенкин М.В., Drevinskas R., Kazansky P., Kazanskiy A.G. // ЖТФ. 2017. Т. 87. В. 6. С. 909–913.

- [3] *Макин В.С., Пестов Ю.И., Макин Р.С.* // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. В. 2. С. 264–268.
- [4] *Кривякин Г.К., Володин В.А., Шкляев А.А., Mortet V., More-Chevalier J., Ashcheulov P., Remes Z., Stuchlikova T.H., Stuchlik J.* // ФТП. 2017. Т. 51. В. 10. С. 1420–1425.
- [5] *Li C., Ni J., Sun X., Wang X., Li Z., Cai H., Li J., Zhang J.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 045108.
- [6] *Володин В.А., Кривякин Г.К., Ивлев Г.Д., Прокопьев С.Л., Гусакова С.В., Попов А.А.* // ФТП. 2019. Т. 53. В. 3. С. 423–429.
- [7] *Shuleiko D.V., Martyshov M.N., Presnov D.E., Zobotnov S.V., Kashkarov P.K.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. In press.
- [8] *Марциновский Г.А., Шандыбина Г.Д., Дементьева Ю.С., Дюкин Р.В., Заботнов С.В., Головань Л.А., Кашкаров П.К.* // ФТП. 2009. Т. 43. В. 10. С. 1339–1345.
- [9] *Заботнов С.В., Ежов А.А., Головань Л.А., Ластовкина М.А., Панов В.И., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К.* // ФТП. 2007. Т. 41. В. 8. С. 1017–1020.
- [10] *Bermejo D., Cardona M.* // J. Non-Cryst. Solids. 1979. V. 32. P. 405–419.
- [11] *Cardona M., Merlin R.* Light Scattering in Solids IX. Berlin: Springer-Verlag, 1985. 432 p.
- [12] *Володин В.А., Ефремов М.Д., Якимов А.И., Михалёв Г.Ю., Никифоров А.И., Двуреченский А.В.* // ФТП. 2007. Т. 41. В. 8. С. 950–954.
- [13] *Ciesielski A., Skowronski L., Pacuski W., Szoplik T.* // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2018 V. 81 P. 64–67.
- [14] *Ambrosone G., Coscia U., Lettieri S., Maddalena P., Minarini C.* // Mater. Sci. Eng. B. 2003. V. 101. P. 236–241.