Действие мощных нано- и фемтосекундных лазерных импульсов на кремниевые наноструктуры

© Г.А. Качурин[¶], С.Г. Черкова, В.А. Володин, Д.В. Марин, М. Deutschmann[†]

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия [†] Laser Zentrum Hannover, 30419 Hannover, Germany

(Получена 14 мая 2007 г. Принята к печати 24 мая 2007 г.)

Изучено действие мощных наносекундных (20 нс) и фемтосекундных (120 фс) лазерных импульсов на кремниевые наноструктуры, создаваемые ионно-лучевым синтезом в слоях SiO₂ или осаждением на стеклянные подложки. Наносекундные отжиги приводят к появлению полосы фотолюминесценции вблизи 500 нм, ее интенсивность растет с энергией и числом импульсов. Источниками излучения считаются кластеры атомов Si, сегрегированных из окисла. Наносекундные импульсы позволяют также кристаллизовать аморфные кремниевые нанопреципитаты в SiO₂. Сильное легирование способствует кристаллизации. Длительности фемтосекундных импульсов недостаточно для сегрегации избыточного Si из SiO₂. Вместе с тем они кристаллизуют тонкие пленки *a*-Si на стекле. Диапазон энергий обоих типов импульсов, при которых наблюдалась кристаллизация, допускал кратковременное плавление поверхности.

PACS: 61.46.Df, 61.46.Hk, 64.70.Nd, 78.67.Bf, 82.50.Hp

1. Введение

Действие на полупроводники коротких мощных лазерных импульсов исследуется с середины 70-х годов [1,2]. С уменьшением размеров приборов и усложнением интегральных схем все бо́льшую практическую ценность приобретает локальный характер импульсных обработок, позволяющих модифицировать определенные микроучастки, не затрагивая смежных областей и нижележащих слоев. Импульсные отжиги используют и для предотвращения диффузии примесей. На ранних этапах исследований предполагалось, что кристаллизация аморфного Si под действием наносекундных импульсов происходит при таких плотностях мощности (1-10 MBт/см²), что благодаря сильной ионизации и ослаблению межатомных связей она имеет атермическую природу [3]. Впоследствии все же возобладала точка зрения, что наносекундный лазерный отжиг объясняется кратковременным плавлением поверхности полупроводника. Вклад вносит и выделяющаяся при кристаллизации латентная теплота, обеспечивающая в определенных условиях самоподдерживающийся фазовый переход [4,5]. Тем не менее возможности фотостимулирования при кристаллизации аморфного Si продолжают исследоваться [6].

Характерная длительность импульсов фемтосекундных лазеров сопоставима с периодом атомного колебания, а выделяемая плотность мощности достигает $10^8 - 10^9$ MBT/cm². По оценкам [7] под действием фемтосекундных импульсов внутри мишени могут развиваться давления до ~ 10 тПа и температуры ~ 5 · 10⁵ K. Действие фемтосекундных импульсов на объемный Si изучалось в [8]. При плотности энергии ~ 0.1 Дж/см² кристалличность терялась менее чем за 10^{-12} с, т.е. за время, недостаточное для нагрева решетки Si до точки плавления. Уровень ионизации достигал $\sim 5 \cdot 10^{21}$ см⁻³, поэтому были основания предполагать атермический механизм фазового перехода. Позднее этот вопрос был исследован в работе [9] на примере объемных Si и GaAs. Фазовый переход за время < 1 пс наблюдался, только если плотность энергии импульса была в 2-3 раза выше порога плавления. Был сделан вывод, что обычному нагреву здесь предшествовал атермический фазовый переход, вызванный ионизацией до уровня $\sim 10^{22} \, {\rm cm}^{-3}$. Согласно [10], под действием фемтосекундных импульсов объемный Si терял кубическую структуру на глубину до 13 нм за время < 150 фс, а электронные свойства, присущие расплаву Si, наблюдались только спустя > 300 фс. Моделирование *ab initio* методом молекулярной динамики показало, что облучение объемного Si фемтосекундными импульсами способно нарушить его кристалличность, причем такое состояние отличается от обычного расплава Si [11]. Таким образом, протекание атермических процессов представляется здесь вполне реальным.

Цель данной работы заключалась в изучении действия мощных наносекундных и фемтосекундных лазерных импульсов на Si-наноструктуры. Были взяты два типа образцов — квантово-размерные светоизлучающие нанокристаллы Si, синтезированные в слоях SiO₂, и пленки a-Si толщиной ~ 90 нм, напыленные на стекло. Первые перспективны как элементы кремниевой оптоэлектроники и энергонезависимой памяти, вторые — для создания матриц тонкопленочных транзисторов на нетермостойких диэлектриках, что необходимо для массового производства жидкокристаллических дисплеев [12,13].

[¶] E-mail: kachurin@isp.nsc.ru

2. Эксперимент

Нанокристаллы Si (нк-Si) формировались имплантацией $(1-2) \cdot 10^{17}$ см⁻² ионов Si с энергиями 100–150 кэВ в термически выращенные на Si слои SiO₂ с последующим отжигом в печи при 1000–1100°C в атмосфере азота. Лазерным воздействиям подвергались также образцы, где заранее сформированные нк-Si были затем разупорядочены ионной бомбардировкой. Пленки аморфного кремния *a*-Si толщиной 90 нм были получены методом плазмохимического осаждения на стекло Corning 7059 при температуре 230°C.

Источником наносекундных импульсов был эксимерный лазер LPX 325і на KrF. Длительность импульсов была ~ 20 нс при длине волны 248 нм. За счет применения микролинзового гомогенизатора однородность освещения рабочей площадки 4×4 мм была не хуже $\pm 5\%$. Стабильность энергии от импульса к импульсу была около ±3%. Фемтосекундная обработка проводилась с помощью лазера Spitfire Pro (Spectra-Physics) на Ti:Al₂O₃ на длине волны 800 нм. Длительность импульсов была 120 фс, частота следования 1 кГц. Диаметр светового пятна на поверхности пленки составлял 0.28 мм, и оно сканировалось со скоростью 5 мм/с в прямоугольный растр с размерами 3-5 мм и расстоянием между соседними строками 0.11 мм. После однократного завершения развертки экспонирование прекращалось. Все лазерные облучения проводились в комнатных условиях.

В ряде случаев после лазерных обработок использовались отжиги в H_2 при 500°C в течение 1 ч, пассивирующие центры безызлучательной рекомбинации.

Для исследований использовались спектроскопия фотолюминесценции (ФЛ) и рамановского рассеяния, возбуждаемых при 20°С азотным лазером (длина волны $\lambda = 337$ нм) и аргоновым лазером (длина волны $\lambda = 514$ нм) соответственно.

3. Результаты

Наносекундные лазерные отжиги (нс-ЛО) слоев SiO₂ с избытком Si проводили при плотностях энергии в импульсе от 0.1 до 0.5 Дж/см². Реальные изменения в спектрах ФЛ отмечались в интервале 0.2–0.3 Дж/см², а плотностям ~ 0.4 Дж/см² соответствовала эрозия поверхности.

На рис. 1 показаны спектры ФЛ нк-Si, сформированных в SiO₂ имплантацией ионов Si с последующим отжигом в печи при 1000°С, а затем подвергнутых нс-ЛО. Печной отжиг при 1000°С частично обеспечивает сегрегацию Si, диффузионно-контролируемый рост нанопреципитатов и их кристаллизацию с появлением ФЛ. Дополнительное лазерное облучение ослабило ФЛ и сместило его максимум в длинноволновую сторо-



Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (PL) до (1, после имплантации ионов Si в слои SiO₂ и отжига при 1000°C в течение 2 ч) и после наносекундного лазерного отжига (2–6). Плотности энергии лазерных импульсов, Дж/см²: 2 — 0.2, $3 - 0.2, 4 - 0.25, 5 - 0.3, 6 - 0.3 \times 3$ импульса. (3–6) — отжиг в H₂.



Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (PL) после разупорядочения нк-Si бомбардировкой ионами фтора (1-4), бора (5) и последующего наносекундного лазерного отжига с плотностями энергий, Дж/см²: 1 - 0.2, 2 - 0.25, 3 и 5 - 0.3, $4 - 0.3 \times 3$ импульса.

Физика и техника полупроводников, 2008, том 42, вып. 2



Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния в слоях SiO₂ с нк-Si сразу после имплантации ионов В (1) и после нс-ЛО с плотностью энергии 0.3 Дж/см² образцов, имплантированных ионами В (2) и Р (3). Дозы ионов 10^{16} см⁻². 4 — спектр нелегированных нк-Si после нс-ЛО с плотностью энергии 0.3 Дж/см².

ну. Длинноволновому смещению соответствует увеличение в ФЛ процентной доли более крупных квантоворазмерных кристаллов.

Следует заметить, что после нс-ЛО в спектре Φ Л появлялась еще и широкая полоса с максимумом вблизи 500 нм (рис. 1). Ее интенсивность росла с увеличением энергии и числа импульсов, а также в результате пассивирующих отжигов в H₂.

В следующем эксперименте имплантированные слои были отожжены в печи при 1100° С в течение 30 мин, т. е. в условиях, близких к оптимальным для формирования люминесцирующих нк-Si. Затем нк-Si были разупорядочены бомбардировкой ионами F с энергией 200 кэВ дозой 10^{14} см⁻², что приводило к гашению ФЛ. Последующий лазерный отжиг восстанавливал ФЛ в области 700–900 нм (рис. 2), но интенсивность свечения была много ниже исходной. С увеличением энергии и числа импульсов интенсивность ФЛ увеличивалась. Таким образом, нс-ЛО в принципе позволяет кристаллизовать разупорядоченные нановключения в SiO₂ и даже в какой-то мере обеспечить их ФЛ. Интересно, что лучший результат был получен, когда разупорядочение заранее созданных нк-Si производилось большими дозами ($\sim 10^{16} \, {\rm cm}^{-2}$) ионов В и Р, основными и хорошо растворимыми легирующими примесями в Si. Из рис. 2 видно, что интенсивность ФЛ после нс-ЛО слоев, имплантированных большой дозой ионов В, оказалась выше, чем после облучения ионами F. На рис. 3 приведены данные рамановского рассеяния после нс-ЛО слоев, облучавшихся большими дозами ионов В и Р. Сразу после бомбардировки ионами В в спектре видна широкая полоса в области 490-480 см⁻¹, характерная для рассеяния аморфным кремнием. После нс-ЛО вместо нее появляется полоса рассеяния в области $\sim 515 \, {\rm cm}^{-1}$, свидетельствующая о формировании нк-Si (интенсивный пик 520 см⁻¹ обусловлен кристаллической кремниевой подложкой). Восстановление нк-Si под действием нс-ЛО наблюдалось и в случае их аморфизации ионами Р (рис. 3, кривая 3). На рис. 3 приведен также спектр рассеяния нелегированного нк-Si, подвергнутого нс-ЛО. Несмотря на гашение ФЛ под действием нс-ЛО, рамановские спектры свидетельствуют о сохранении нк-Si (рис. 3, кривая 4). Отметим, что интенсивность рассе-



Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния исходных слоев *a*-Si (1), а также после нс-ЛО (2, 3) и фс-ЛО (4). Плотности энергии импульсов, Дж/см²: 2 — 0.13, 3 — 0.17, 4 — 0.06.

яния нк-Si после нс-ЛО в случае легирования оказывается больше, чем для нелегированных нанокристаллов. Особенно это заметно в случае имплантации бора.

Кристаллизация под действием нс-ЛО наблюдалась также в тонких слоях a-Si на стекле. На рис. 4 показаны спектры рамановского рассеяния исходной пленки и после облучения лазером с плотностью энергии 0.13 и 0.17 Дж/см². Видно, что импульсы меньшей энергии приводят к появлению слабого пика в области $\sim 510 \, {\rm cm}^{-1}$ на фоне широкой полосы вблизи $\sim 480 \, {\rm cm}^{-1}$, характерной для рассения аморфным Si. Это свидетельствует о зарождении мелких нанокристаллов. После импульсов 0.17 Дж/см² появляется интенсивный пик при 518 см⁻¹, что уже близко к рассеянию объемным Si (520 см^{-1}) , т.е. нк-Si уже достаточно крупные. В случае использования фемтосекундных лазерных отжигов (фс-ЛО) также наблюдается кристаллизация напыленных на стекло слоев a-Si (рис. 4). Оптимальными были плотности энергии вблизи $\sim 0.06\,\mathrm{Д}$ ж/см², а при плотностях выше $\sim 0.1\,\mathrm{Д}$ ж/см² слои испарялись. Энергии импульсов при кристаллизации близки к данным [14], хотя там использовались непрозрачные подложки из Si, что меняет условия нагрева. Что касается фс-ЛО слоев SiO₂, имплантированных ионами Si, то он, так же как и нс-ЛО, не приводил к появлению признаков нк-Si. В отличие от нс-ЛО, после фс-ЛО не была обнаружена полоса ФЛ в видимой части спектра вблизи 500 нм вплоть до энергии в импульсе 0.2 Дж/см². Импульсы более высоких энергий приводили к эрозии облучаемой поверхности.

4. Обсуждение результатов

Из полученных результатов следует, что характерными плотностями энергий наносекундных импульсов, при которых в слоях SiO2 с избытком Si наблюдаются структурные перестройки, являются 0.2-0.3 Дж/см². Расчетные оценки и данные работы [15] показывают, что такие энергии достаточны для плавления и кремния, и окисла. Для фс-ЛО требуются несколько меньшие плотности (0.2 Дж/см²). Близкая величина следует из данных [16], хотя там трудно точно оценить облучаемую поверхность. Различие между энергиями наносекундных и фемтосекундных импульсов связано с тем, что использованы разные длины волн и за 20 нс тепло успевает частично уйти в подложку. Дополнительным аргументом в пользу достижения очень высоких температур является эрозия поверхности при использовании плотностей энергии выше указанных. Отмечавшаяся в [8,10] потеря кристалличности Si при фс-ЛО до реально возможного времени нагрева решетки требует примерно тех же плотностей энергии, что и плавление. Поэтому даже при наличии атермической стадии отжига наноструктур последующий сильный нагрев поверхности неизбежен. Исключением явлется случай абляции, когда энергия импульса уносится разлетающимися атомами мишени, но для этого нужны импульсы с более высокими плотностями энергий.

Длительности использовавшихся нами импульсов недостаточны для диффузионно-контролируемого роста размеров нк-Si. Поэтому наблюдавшееся длинноволновое смещение максимума ФЛ после нс-ЛО (рис. 1), скорее, связано с улучшением структуры переходного поверхностного слоя нк-Si [17,18], что эквивалентно росту размеров их кристаллического ядра. Вместе с тем быстрые нагрев и остывание вводят центры безызлучательной рекомбинации, что приводит к падению интенсивности ФЛ. Отметим большое различие термических коэффициентов расширения Si и SiO₂ $(2.6 \cdot 10^{-6})$ и $5 \cdot 10^{-7} \, \text{K}^{-1}$ соответственно). Из полученных данных следует, что за время нс-ЛО происходит образование центров, люминесцирующих в видимой области (рис. 1). Подчеркнем, что формирование центров видимой ФЛ управляемо как энергией лазерного импульса, так и числом импульсов. Подобную полосу ФЛ наблюдали в тех случаях, когда температура отжига, его время или концентрация избыточного кремния были недостаточны для формирования нк-Si и имела место только частичная сегрегация Si из SiO₂ с образованием кремниевых атомных кластеров [19-22]. Кратковременный, но высокотемпературный нс-ЛО обеспечивает, таким образом, кластеризацию избыточного кремния.

Данные, представленные на рис. 2 и 3, говорят о том, что образование нк-Si под действием нс-ЛО возможно, если избыточный Si был предварительно собран в некристаллические нанопреципитаты необходимых размеров. Кристаллизация, как и сегрегация Si, зависит от энергии и числа импульсов, т.е. в течение одного импульса кристаллизуются не все нанопреципитаты. Поскольку нк-Si восстанавливались лучше, если содержали легирующую примесь, можно предположить, что она способствовала кристаллизации. Известно, что хорошо растворимые примеси в больших концентрациях действительно ускоряют твердотельную кристаллизацию Si [23,24]. Эффект объясняют тем, что примесные атомы обеспечивают более высокую подвижность атомам кремния. В нашем же случае, по-видимому, основную роль сыграло большее поглощение света легированным слоем и, как следствие, более сильный нагрев.

В отличие от нс-ЛО, применение фс-ЛО не приводит к формированию центров видимой ФЛ в диапазоне длин волн 400-600 нм. Как уже было сказано, такие центры появляются в результате сегрегации избыточного Si из слоя окисла с образованием кластеров атомов кремния. Таким образом, даже при нагреве до очень высоких температур длительность фс-ЛО слишком мала для обеспечения массопереноса, необходимого для формирования в SiO₂ кремниевых кластеров. В то же самое время фс-ЛО способен кристаллизовать аморфные кремниевые наноструктуры, когда массоперенос не требуется.

5. Заключение

Для исследования возможности модификации кремниевых наноструктур в тонких слоях SiO₂ с избытком Si и в слоях *a*-Si (толщина 90 нм) изучено действие на них мощных наносекундных и фемтосекундных лазерных импульсов. Диапазон энергий импульсов, при которых наблюдались изменения свойств наноструктур, по оценкам, допускал кратковременное плавление поверхностных слоев и был близок к энергетическому порогу визуально наблюдаемой эрозии поверхности. В интервале плотностей энергий наносекундных импульсов 0.2-0.3 Дж/см² лазерное облучение формирует в тонких слоях SiO₂ источники ФЛ видимого диапазона. Интенсивность ФЛ растет с энергией и числом импульсов. Источниками света считаются кластеры атомов Si, образовавшиеся внутри окисной пленки. Квантоворазмерные нк-Si за время действия импульсов образоваться не успевают. Если же нк-Si сформировать в SiO₂ заранее с помощью длительного высокотемпературного отжига, а затем их разупорядочить ионной имплантацией, то нс-ЛО позволяет восстановить кристаллическую структуру. ФЛ восстанавливаемых нк-Si увеличивается с энергией и числом импульсов. Хорошо растворимые примеси способствуют кристаллизации наноструктур. В отличие от известного эффекта примесного ускорения твердофазной кристаллизации Si здесь могло сыграть роль повышенное поглощение лазерного излучения сильно легированными слоями. Наблюдавшиеся после нс-ЛО центры видимой ФЛ (кластеры атомов Si) после фс-ЛО не образуются. Таким образом, даже при нагреве до очень высоких температур длительность фс-ЛО слишком мала для обеспечения массопереноса, необходимого для формирования кластеров. В то же самое время фс-ЛО способен кристаллизовать аморфные кремниевые наноструктуры, когда массоперенос не требуется.

Авторы признательны Г.Н. Камаеву за полезное обсуждение статьи, В.Г. Серяпину и сотрудникам Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского за проведенные имплантации ионов, а также N. Baersch (Laser Zentrum Hannover, Germany) за помощь при проведении фс-ЛО.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-02-16455, 06-08-00178, 06-02-72003, МНТИ (Россия-Израиль) и грантом RUS 01/234 Федерального министерства образования и науки Германии.

Список литературы

- Е.И. Штырков, И.Б. Хайбуллин, М.Ф. Галяутдинов, М.М. Зарипов. Опт. и спектр., № 5, 1031 (1975).
- [2] Г.А. Качурин, Н.Б. Придачин, Л.С. Смирнов. ФТП, 9, 1428 (1975).

- [3] J.A. Van Vechten, R. Tsu, W.F. Saris. Phys. Lett., **74A**, 422 (1979).
- [4] J. Grun, R.P. Fischer, M. Peckerar, C.L. Felix, B.C. Covington, W.J. DeSisto, D.W. Donnelly, A. Ting, C.K. Manka. Appl. Phys. Lett., 77, 13 (2000).
- [5] T. Takamori, R. Messier, R. Roy. Appl. Phys. Lett., 20, 201 (1972).
- [6] Yu.L. Khait, R. Beserman, A. Chack, W. Beyer. J. Appl. Phys., 97, 123 508 (2005).
- [7] S. Juodkazis, K. Nishimura, S. Tanaka, H. Misawa, E.G. Gamaly, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai, V.T. Tikhonchuk. Phys. Rev. Lett., 96, 166 101 (2006).
- [8] C.V. Shank, P. Yen, C. Hirlimann. Phys. Rev. Lett., 50 (16), 454 (2006).
- [9] K. Sokolovski-Tinten, J. Bialkowski, D. von der Linde. Phys. Rev. B, **51** (20), 14186 (1995).
- [10] H.W.K. Tom, G.D. Aumiller, C.H. Brito-Cruz. Phys. Rev. Lett., 60 (14), 1438 (1998).
- [11] P.L. Silvestrelli, A. Alavi, M. Parrinello, D. Frenkel. Phys. Rev. Lett., 77 (15), 3149 (1996).
- [12] М.Д. Ефремов, В.В. Болотов, В.В. Володин, С.А. Кочубей, А.В. Кретинин. ФТП, **36**, 109 (2002).
- [13] T.Y. Choi, D.J. Hwang. Opt. Eng., 42, 3383 (2003).
- [14] J.-M. Shieh, Z.-H. Chen, B.-T. Dai, Y.-C. Wang, A. Zaitsev, C.-L. Pan. Appl. Phys. Lett., 85 (7), 1232 (2004).
- [15] A. Janotta, Y. Dikce, M. Schmidt, C. Eisele, M. Stutzmann, M. Luysberg, L. Houben. J. Appl. Phys., 95, 4060 (2004).
- [16] G.L. Lee, S.H. Song, Y.P. Lee, H. Cheong, C.S. Yoon, Y.D. Son, J. Jang. Appl. Phys. Lett., 89, 151 907 (2006).
- [17] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.-О. Ruault. ФТП, 36, 685 (2002).
- [18] A. Zimina, S. Eisebitt, W. Eberhardt, J. Heitmann, M. Zacharias. Appl. Phys. Lett., 88, 163 103 (2006).
- [19] P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni, L. Bonoldi, G.F. Cerofolini, L. Meda, E. Grilli, M. Guzzi. Appl. Phys. Lett., 66, 851 (1995).
- [20] G. Ghislotti, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar, K.G. Lynn, A. Gambhir, L.F. Di Mauro, C.E. Bottani. J. Appl. Phys., 79, 8660 (1996).
- [21] S.P. Withrow, C.W. White, A. Meldrum, J.D. Budai, D.M. Hembree, jr., J.C. Barbour. J. Appl. Phys., 86, 396 (1999).
- [22] Zh. Ma, P. Han, Y. Sui, S. Chen, B. Qian, W. Li, J. Xu, L. Xu, K. Chen, D. Feng. Thin Sol. Films, 515, 2322 (2006).
- [23] L. Csepregi, E.F. Kennedy, T.J. Gallaher, J.W. Mayer, T.W. Sigmon. J. Appl. Phys., 48, 4234 (1977).
- [24] J.R.A. Carlsson, S.F. Gong, X.-H. Li, H.T.G. Hentzell. J. Appl. Phys., 70, 4857 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of strong nano- and femtosecond laser pulses on silicon nanostructures

G.A. Kachurin, S.G. Cherkova, V.A. Volodin, D.V. Marin, M. Deutschmann^{\dagger}

A.V. Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, 630090 Novosibirsk, Russia † Laser Zentrum Hannover, 30419 Hannover, Germany

Abstract Effect of strong nanosecond (20 ns) and femtosecond (120 fs) laser pulses on silicon nanostructures formed by ion-beam synthesis in SiO₂ layers or by depositition on glass substrates has been examined. Appearance of photoluminescence band near 500 nm has been observed after nanosecond pulses. Its intensity grows with increase in energy and number of the pulses. The sources of light are supposed to be clusters of Si atoms segregated from the oxide. Heavy doping favors the crystallization. Nanosecond pulses are able to crystallize amorphous silicon nanoprecipitates in SiO₂. Femtosecond pulses are found to be insufficient for segregation of excess Si from SiO₂. However, they crystallize thin *a*-Si films on glass. The energy range of both types of the pulses where crystallization has been observed allows a short-time melting of the surface.