

03;06;07;11;12

Влияние внешней атмосферы и типа газа на генерацию дефектов и разрушение поверхности кремния при воздействии лазерных импульсов

© А.Ф. Банишев, В.С. Голубев, А.Ю. Кремнев

Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,
140700 Шатура, Московская область, Россия
e-mail: banishev@laser.nictl.msk.su

(Поступило в Редакцию 10 ноября 2003 г.)

Исследуется твердофазное разрушение поверхности кремния при импульсном воздействии субмикросекундных лазерных импульсов в атмосфере различных газов: активных — кислород, азот, углекислый газ и инертных — гелий, аргон, криптон. Установлено, что порог разрушения поверхности (порог образования неоднородностей рельефа поверхности) наименьший в атмосфере гелия и наибольший в атмосфере криптона. Предложен механизм роста и релаксации неоднородностей.

Известно, что воздействие достаточно мощного лазерного излучения на полупроводники приводит к значительному увеличению коэффициентов диффузии атомов [1]. Выделяют два аспекта лазерного влияния на диффузию: термический и нетермический. Термическое влияние связывается с возможностью создания огромных градиентов температуры и термонапряжений, что, по мнению ряда авторов (см., например, [2–7]), является причиной ускоренной диффузии. Нетермическое действие лазерного излучения связывается с возбуждением электронных состояний: экситонов и электронно-дырочной плазмы, локализация возбуждения которых на примеси может существенно увеличить скорость диффузии последней [8–12]. Имеются также работы, в которых высокие скорости диффузии при лазерном отжиге связывают с локальным плавлением поверхности [13].

Исследованию лазерно-стимулированной диффузии посвящено много работ, однако природа аномального увеличения диффузии до настоящего времени остается не до конца изученной. Недостаточно исследовано влияние лазерно-индуцированных неравновесных структурных дефектов на скорость диффузии примесей. Высокая концентрация лазерно-индуцированных вакансий и междоузлий ($\sim 10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), которая достигается в момент действия лазерного импульса, может существенно изменить диффузию примесных атомов, протекающую по вакансионному или междоузельному механизму. Известно также [14,15], что дислокации (границы зерен и фаз) являются путями ускоренной диффузии для собственных дефектов и примесных атомов. Коэффициенты диффузии по дислокациям D_d могут на несколько порядков превышать коэффициенты объемной диффузии.

В работе [16] исследовалось твердофазное разрушение поверхности кремния при воздействии субмикросекундных лазерных импульсов на воздухе. Было обнаружено, что воздействие лазерного импульса инициирует скачок интенсивности рассеянного излучения зондирующего

лазера. Длительность сигнала аномального рассеяния составляла $\sim 0.5 \text{ s}$ (на полувысоте), что почти на шесть порядков превышает длительность воздействующего лазерного импульса. Однако в работах [17] было показано, что если образец находится в вакууме, то воздействие одиночных импульсов не приводит к видимым (по результатам используемых методов диагностики) структурным изменениям поверхности. Процесс разрушения поверхности наблюдается только при многоимпульсном воздействии, носит накопительный характер и связан с генерацией и ростом дислокаций.

Результаты этих экспериментов однозначно указывают на то, что наличие атмосферы окружающего газа стимулирует образование рассеивающих неоднородностей в поверхностном слое кремния при воздействии лазерных импульсов.

В данной работе исследовано влияние внешней атмосферы и типа газа на порог интенсивного дефектообразования и разрушения поверхности кремния при воздействии лазерных импульсов. Наблюдаемые аномалии в рассеянии зондирующего излучения связываются с образованием локальных неоднородностей (рассеивающих центров) в поверхностном слое кремния, представляющих собой систему дислокация + облако примесных атомов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Эксперименты проводились на установке, приведенной на рис. 1. Образец из монокристаллического бездислокационного кремния с зеркально обработанной и ориентированной вдоль кристаллографического направления (100) поверхностью помещался в вакуумную камеру, давление в которой могло меняться в пределах от 10^{-2} Torr до 1 atm . Исследования проводились в вакууме и в атмосфере различных газов: активных (кислород, азот, углекислый газ) и инертных (гелий,

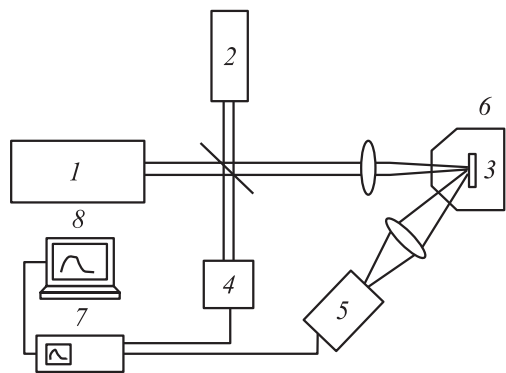


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — Nd:YAG лазер, 2 — зондирующий He-Ne лазер, 3 — образец, 4 — фотоприемник, 5 — монохроматор, 6 — вакуумная камера, 7 — осциллограф, 8 — компьютер.

аргон, криптон), давление газа $P_1 \approx 1 \text{ atm}$. Поверхность образца облучалась импульсами Nd:YAG лазера с энергией в импульсе $E \approx 0.5\text{--}1 \text{ mJ}$ и длительностью $\tau \approx 3 \cdot 10^{-7} \text{ s}$. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в пятно размером $d \approx 0.3\text{--}1 \text{ mm}$. Облучение проводилось импульсами с плотностью мощности ниже порога плавления поверхности. Зондирование облученного участка поверхности осуществлялось лучом пробного He-Ne лазера. Рассеянное излучение пробного лазера регистрировалось под углом $\alpha \approx 45^\circ$ к поверхности образца.

На рис. 2 в качестве примера показаны осциллограммы изменения интенсивности рассеянного излучения пробного He-Ne лазера поверхностью кремния, облучаемого импульсами Nd:YAG лазера в атмосфере гелия и криптона. Как видно из рисунка, в результате действия импульса лазера происходит скачкообразное увеличение рассеяния I_s , причем длительность сигнала рассеяния составляет $t \approx 0.2\text{--}0.5 \text{ s}$, что почти на шесть порядков

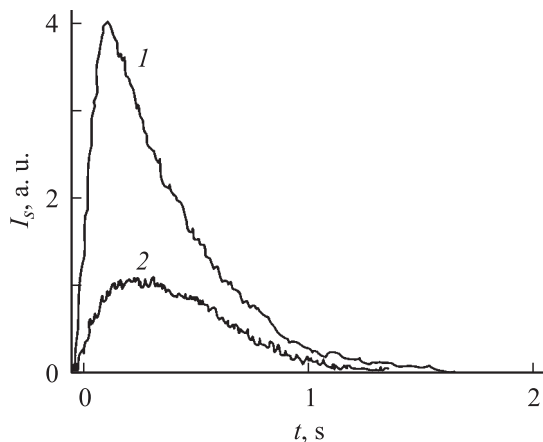


Рис. 2. Изменение рассеяния зондирующего луча He-Ne лазера на поверхности кремния, вызванное воздействием импульса Nd:YAG лазера ($I = 2.25 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, $P \approx 1 \text{ atm}$): 1 — в атмосфере гелия, 2 — в атмосфере криптона.

больше длительности воздействия импульса Nd:YAG лазера на поверхность. Максимум сигнала рассеяния достигается через $t^+ \approx 0.1\text{--}0.2 \text{ s}$ после окончания импульса Nd:YAG лазера. Длительность спада составляет $t^- \approx 0.2\text{--}0.3 \text{ s}$. Согласно [16], каждое последующее облучение одного и того же участка поверхности приводит к быстрому уменьшению амплитуды сигнала рассеянного излучения. При уменьшении давления в камере интенсивности рассеянного излучения также быстро падает и при $P \approx 10^{-1} \text{ Torr}$ сигнал практически полностью исчезает [16].

Увеличение рассеяния указывает на появление неоднородностей рельефа поверхности (первоначально плоской и зеркально гладкой) в результате действия импульса Nd:YAG лазера. Основными причинами изменения рельефа поверхности в твердой фазе могут быть термодформация и деформация за счет генерации значительной концентрации структурных дефектов в поверхностном слое. Термодформация обусловлена нагревом поверхностного слоя, а поскольку температура поверхности быстро падает (время остывания $t_1 \sim \alpha^{-2} \chi^{-1} \approx 10^{-7} \text{ s}$, что значительно меньше длительности сигнала рассеяния) после окончания лазерного импульса, то также быстро должны исчезать и термодформации. Поэтому существование такого продолжительного по времени сигнала рассеяния трудно объяснить термодформациями поверхности. Изменения рельефа поверхности, связанные с генерацией дефектов и их последующей медленной рекомбинацией, вероятно, также не могут быть причиной наблюдаемого явления, так как в вакууме скачка рассеяния не наблюдается, в то время как нагрев и генерация дефектов имеет место. В работе [17] отмечалось, что рост рассеянного излучения от поверхности кремния в вакууме наблюдается только при многократном воздействии лазерных импульсов и связан с генерацией и ростом дислокаций. Следовательно, скачок интенсивности рассеяния при воздействии одиночного импульса в атмосфере воздуха связан с влиянием окружающего газа, предположительно с диффузией атомов газа в поверхностный слой. Поэтому представляет интерес проведение исследования влияния различных газов, таких как кислород, азот, углекислый газ, содержащихся в воздухе и способных образовывать химические соединения с кремнием при высоких температурах, и инертных газов, таких как гелий, аргон, криптон, которые не образуют соединений.

На рис. 3 показаны изменения амплитуды рассеянного излучения при облучении поверхности кремния субмикросекундными лазерными импульсами в атмосфере различных газов. Согласно литературным данным, все выбранные газы (кроме азота) занимают в кремнии междоузельное положение и диффундируют по прямому междоузельному механизму. Известно, что междоузельные атомы в кремнии характеризуются достаточно высокой подвижностью.

Видно, что при одинаковых условиях облучения поверхности амплитуда рассеяния в атмосфере гелия

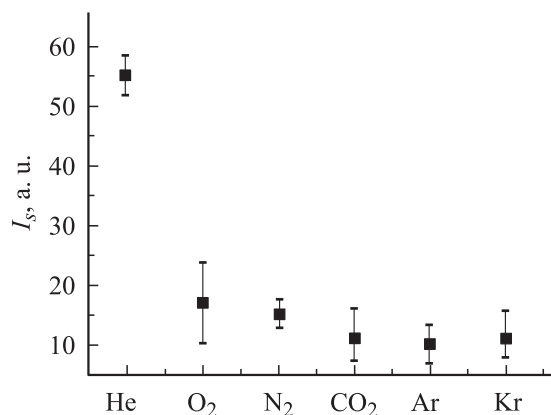


Рис. 3. Изменение амплитуды рассеянного излучения в атмосфере различных газов при постоянной плотности мощности Nd:YAG лазерного импульса.

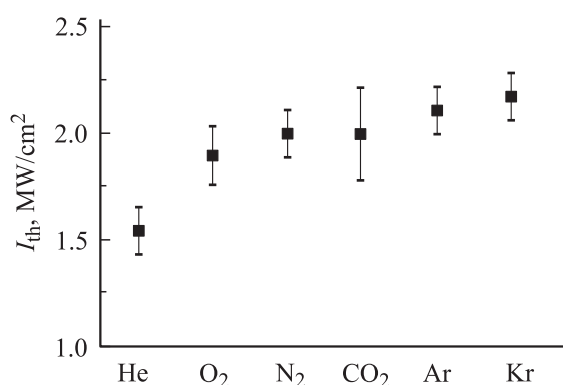


Рис. 4. Изменение порога появления рассеянного излучения луча зондирующего He-Ne лазера от поверхности кремния в атмосфере различных газов.

в 3–4 раза выше, чем в остальных газах. Для остальных газов наблюдается тенденция к уменьшению амплитуды рассеяния в следующей последовательности: O₂, N₂, CO₂, Ar, Kr. На рис. 4 приведены в порядке возрастания пороги по $I_{th,las}$ появления сигнала рассеяния в выбранных газах. Из рисунка следует, что в атмосфере гелия $I_{th,las}$ заметно ниже (на 25–35%), чем в остальных газах. Напомним, что выбранные газы существенно отличаются друг от друга атомными размерами (в несколько раз), химической активностью, растворимостью (на несколько порядков) и коэффициентами диффузии (на несколько порядков).

Из приведенных результатов следует, что порог образования неоднородностей рельефа поверхности и их „рассеивающие“ свойства зависят от типа окружающего газа. Наиболее вероятной причиной роста неоднородностей может быть диффузия окружающего газа в обогащенный дефектами поверхностный слой. Можно предложить следующую модель для объяснения наблюдаемого явления. Действие лазерного импульса приводит к разогреву поверхностного слоя. Одновременно

активируются диффузия газа в поверхностный слой и интенсивная генерация структурных дефектов: (вакансий, междоузлий), а также начинается зарождение и рост дислокаций и диффузия газа вдоль дислокационных трубок в глубь кристалла. Таким образом, в процессе действия лазерного излучения в поверхностном слое Δz образуется повышенная концентрация дефектов (примесей, вакансий, междоузлий) и соответствующие градиенты температуры и концентрации в глубь материала.

Нагрев и высокая концентрация точечных дефектов приводят к деформации (к выпучиванию) поверхности. Кроме того, возможны образование и рост макродефектов: пор, дислокаций и микротрещин. Следовательно, причиной рассеяния зондирующего излучения в этом случае может быть как „выпучивания“ поверхности за счет совместного действия нагрева и накопления точечных дефектов, так и рост в поверхностном слое локальных неоднородностей — макродефектов размером $d \sim \lambda$, где $\lambda = 0.63 \mu m$ — длина волны зондирующего лазера. Однако при используемой геометрии регистрации ($\alpha \approx 45^\circ$), рассеянное излучение от „выпученной“ поверхности не регистрируется, так как углы рассеяния $\varphi_s \sim \alpha h(t)\Delta T/r_0$ (где α — коэффициент термического расширения, ΔT — температура поверхности, h и r_0 — соответственно толщина и радиус прогреваемой области, $h \ll r_0$) намного меньше угла регистрации, т.е. $\varphi_s \ll \alpha \approx 45^\circ$. Важно отметить, что независимо от того, на чем происходит рассеяние зондирующего луча, скачок рассеяния наблюдается только при наличии внешней атмосферы, что указывает на определяющую роль диффузии атомов газа в поверхностный слой. Повышенная концентрация собственных дефектов в поверхностном слое, как нам представляется, является принципиально важным фактором, способствующим возрастанию потока диффундирующего газа (примесей) в поверхностный слой.

После окончания лазерного импульса температура поверхности быстро падает, в результате поверхностный слой оказывается пересыщенным атомами примеси (атомами газа) и структурными дефектами. Начинается релаксация плотности дефектов, обусловленная их взаимной аннигиляцией, стоком на дислокации и на поверхность. Как видно из рис. 2, сигнал рассеяния продолжает расти некоторое время после лазерного импульса, а затем падает. Подобное увеличение рассеяния говорит в пользу того, что имеет место рост локальных неоднородностей и рассеяние происходит на этих неоднородностях. Центрами зарождения неоднородностей могут являться дислокации, а рост неоднородностей может быть связан со стоком на них примесных атомов и дефектов. Известно, что дислокация обладает дальнедействующими силами и взаимодействует с примесными атомами и дефектами, расположенными в ее окрестности. Поэтому концентрация примеси, а следовательно, и локальные деформации выше в окрестности дислокации, особенно в той части дислокации, которая расположена ближе

к поверхности (или выходит на поверхность). Повышение концентрации примесных атомов приводит к росту упругих напряжений, которые могут релаксировать либо путем образования новых дислокаций, либо стимулировать рост исходной дислокации. Можно предположить, что именно систем дислокация + примесная атмосфера определяет локальную неоднородность (локальную деформацию) в поверхностном слое, где происходит рассеяние зондирующего лазерного излучения. Условно можно считать, что локальная неоднородность есть результат деформации среды, вызванной дислокацией и атомами примеси, т.е. $\varepsilon = \varepsilon_d + \varepsilon_{\text{им}}$.

Если принять, что рассеяние происходит на вышеописанных локальных неоднородностях, то тогда падение интенсивности рассеяния указывает на релаксацию этих неоднородностей. Следует отметить, что вышеуказанные релаксационные процессы протекают в остывшем практически до комнатной температуры поверхностном слое, в котором коэффициенты диффузии примесей, вакансий и междоузлий пренебрежимо малы, поэтому наблюдаемые изменения интенсивности рассеяния трудно объяснить релаксацией плотности дефектов за счет обычной диффузии. Это дает основания полагать, что в рассматриваемом дефектонасыщенном слое кремния существуют низкого порога каналы диффузии. Как отмечалось выше, такими каналами могут быть дислокации. Установлено [14], что энергия миграции E_{md} примесных атомов по дислокациям в полупроводниках составляет $E_{md} \approx (0.4-0.6)E_v$, где E_v — энергия миграции вакансий, а коэффициент диффузии на 3–5 порядков больше, чем в объеме кристалла. Тогда в результате диффузии примесных атомов по дислокациям уменьшаются размеры неоднородностей, что в свою очередь должно проявиться в уменьшении амплитуды рассеянного излучения. Наблюдаемые на эксперименте изменения интенсивности рассеянного излучения полностью согласуются с предложенной выше моделью образования, роста и релаксации рассеивающих неоднородностей. Так как на поверхности изначально содержится значительное количество разного рода дефектов и к тому же поверхность испытывает наибольшие нагрузки при действии лазерного импульса, то, вероятнее всего, зарождение дислокаций начинается на поверхности и далее происходит их рост в глубь кристалла и таким образом по дислокациям происходит низкого порога, ускоренная диффузия примесных атомов. В момент действия лазерного излучения по дислокационным трубкам идет диффузия примесных атомов в глубь кристалла. Доля диффундировавшей таким образом примеси может достигать до 10–15% от общей массы диффундировавшей примеси [14,15].

После окончания лазерного импульса начинается обратный поток их по дислокационной трубке на поверхность, одновременно происходит сток примеси на дислокации. В начальный момент после лазерного импульса сток J_{Σ}^{+} примесных атомов на дислокацию превышает их отток на поверхность J_{Σ}^{-} по ядрам дислокаций, в результате происходят скопление примесей в верхней

части дислокации и рост локальной неоднородности. По мере уменьшения концентрации примеси в окружающей неоднородность области, отток примесей начинает превалировать над притоком, т.е. $J_{\Sigma}^{-} > J_{\Sigma}^{+}$, и размеры неоднородности уменьшаются.

Падение амплитуды рассеянного излучения при многократном облучении тогда можно объяснить тем, что после каждого импульса в поверхностном слое рождаются новые дислокации, которые за счет стока на них примесей по механизму, рассмотренному выше, также становятся рассеивающими центрами. Кроме этого, после каждого импульса часть примесных атомов накапливается в поверхностном слое. Таким образом, в поверхностном слое после нескольких импульсов облучения образуется высокая плотность дислокаций, приводящая к усреднению амплитуды локальных неоднородностей, т.е. к „гомогенизации“ поверхностного слоя и, таким образом, к уменьшению диффузного рассеяния. В результате при воздействии лазерного импульса происходит однородное вспучивание поверхности, рассеяние от которой идет под небольшими углами и в принятой в эксперименте схеме регистрации рассеянного излучения не регистрируется.

Согласно экспериментальным результатам, рост интенсивности диффузного рассеяния луча пробного лазера наблюдается в течение $t^{+} \approx 0.1-0.2$ s после окончания воздействия основного (греющего) лазерного импульса, а спад — в течение $t^{-} \approx 0.2-0.3$ s. В работе [17] оценивалось характерное время релаксации дислокаций $\tau_r \approx 1.2$ s, которое было получено как подгоночный параметр при сравнении экспериментальных результатов с проведенными оценками роста размера дислокационной петли в процессе лазерного воздействия. Как видно $t^{-} < \tau_r$, т.е. время спада аномального рассеяния меньше времени релаксации дислокаций. Это указывает на то, что релаксация рассеивающих неоднородностей в этом случае, врятнее всего, определяется выходом по ядрам дислокаций примесных атомов на поверхность, а не уменьшением размера дислокаций.

Выводы

1. Обнаружено, что воздействие субмикросекундного лазерного импульса на кремний в атмосфере окружающего газа инициирует появление аномально длительного по времени всплеска рассеяния зондирующего луча поверхностью. Длительность аномального рассеяния составляет ~ 0.5 с, что почти на шесть порядков превышает длительность воздействующего лазерного импульса.

2. Показано, что порог (по I) появления аномального пика рассеяния на кремнии зависит от типа окружающего газа: наименьший порог наблюдается в атмосфере гелия, а максимальный — в атмосфере криптона. Наблюдаемые аномалии в рассеянии зондирующего излучения связываются с лазерно-стимулированной, ускоренной диффузией атомов окружающего газа (примесных

атомов) в поверхностный слой и образованием нестабильных локальных неоднородностей (рассеивающих центров) в поверхностном слое представляющих собой систему дислокация + облако примесных атомов, которые медленно релаксируют после окончания лазерного импульса за счет выхода (низкопороговой диффузии) примесных атомов по ядрам дислокаций на поверхность.

Список литературы

- [1] Хайбуллин И.Б., Смирнов Л.С. // ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 4. С. 569–591.
- [2] *Laser Annealing of Semiconductors* / Ed. J.M. Poate, J.W. Mayer. New York: Academic Press, 1982. 564 p.
- [3] Chaplanov A.M., Tochitsky E.L. // *Thin Solid Films*. 1984. Vol. 116. P. 117–128.
- [4] Бушуев В.А., Петраков А.П. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 92–96.
- [5] Петраков А.П., Голубев Е.А. // ФТТ. 1998. Т. 40. № 1. С. 156–160.
- [6] Бушуев В.А., Петраков А.П. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 2. С. 355–364.
- [7] Фистуль В.И., Павлов А.М. // ФТП. 1983. Т. 17. Вып. 5. С. 854–857.
- [8] Комолов В.Л. // ЖТФ. 1994. Т. 64. № 7. С. 64–70.
- [9] Клингер М.И., Луцкич Ч.Б., Мошавец Т.В. и др. // УФН. 1985. Т. 147. Вып. 3. С. 523–540.
- [10] Стрекалов В.Н. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 2. С. 361–363.
- [11] Стрекалов В.Н. // ЖТФ. 1997. Т. 67. № 2. С. 59–64.
- [12] Винецкий В.Л., Чайка Г.Е. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 7. С. 2170–2176.
- [13] Пристрем А.М., Демчук А.В., Данилов Н.И. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 6. С. 1220–1227.
- [14] Шоу Д. Атомная диффузия в полупроводниках. М.: Мир, 1975. 688 с.
- [15] Каур И., Густ В. Диффузия по границам зерен. М.: Машиностроение, 1991. 445 с.
- [16] Банишев А.Ф., Голубев В.С., Кремнев А.Ю. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 2. С. 8–12.
- [17] Банишев А.Ф., Голубев В.С., Кремнев А.Ю. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 33–40.