

Дефектно-деформационная нанометровая самоорганизация при лазерной перекристаллизации тонких аморфных пленок на субстратах

В.И.Емельянов*, К.И.Еремин*, А.А.Сумбатов**

Экспериментально обнаружен скрытый гексагональный порядок в расположении нанометровых кристаллических зерен, образующихся при лазерной перекристаллизации тонких пленок аморфного кремния на субстрате. Гексагональное упорядочение зерен, а также экстремальная зависимость размера зерна от плотности энергии лазерного импульса описываются в рамках кооперативного дефектно-деформационного механизма лазерной перекристаллизации.

Ключевые слова: дефектно-деформационная самоорганизация, лазерная перекристаллизация, аморфные пленки.

1. Перекристаллизация тонких (10–100 нм) пленок α -Si на субстратах эксимерным лазером интенсивно изучается как возможная технология изготовления тонкопленочных транзисторов и интегральных схем [1]. Для этого процесса характерна экстремальная зависимость размера кристаллического зерна d от плотности энергии лазерного импульса F с тремя качественно различными участками (рис.1). Существующие модели [2–4], основанные на представлении об индивидуальном зарождении и росте каждого зерна, качественно объясняют лишь отдельные участки экспериментальной кривой на рис.1. Пространственное расположение зерен во всех этих моделях считается совершенно случайным. В настоящей работе впервые экспериментально установлено, что в расположении кристаллических зерен имеется скрытый дальний квазигексагональный порядок (рис.2). Для объяснения этого факта нами предложен новый (кооперативный) дефектно-деформационный (ДД) механизм нуклеации кристаллических зерен при лазерной перекристаллизации, в рамках которого с единой позиции описываются также все три участка кривой на рис.1.

2. Лазерному облучению подвергалась поверхность $z = 0$ трехслойного образца, состоящая из пленки α -Si: H ($0 \leq z \leq h$, $h = 0.04$ мкм), буферного слоя Si_3N_4 ($h \leq z \leq h + H$, $H = 0.15$ мкм) и стеклянной подложки толщиной 0.5 мм ($z \geq h + H$). Размер кристаллического зерна α -Si до облучения составлял около 7 нм. Облучение осуществлялось в нормальных атмосферных условиях одиночными импульсами эксимерного лазера с $\lambda = 248$ нм, длительностью 7 нс на полувысоте и плотностью энергии в диапазоне 50–700 мДж/см². Поперечное сечение лазерного пучка имело размер 5×10 мм.

Полученная экстремальная зависимость размера зерна от плотности энергии лазерного излучения представлена на рис.1. Она описывается в рамках ДД механизма

лазерной перекристаллизации тонких аморфных пленок, состоящего в следующем. Рассмотрим мелкозернистую (аморфную) полупроводниковую пленку на субстрате, межзеренные границы в которой образованы дислокационными стенками [5]. При действии лазерного импульса с длительностью τ_p и плотностью энергии F происходит плавление поверхностного слоя толщиной

$$h_m = l_T \ln \left[\frac{T(0) - L_m/C}{T_m} \right] < h,$$

где $l_T = (\chi_{\text{eff}} \tau_p)^{1/2}$ – длина тепловой диффузии; χ_{eff} – эффективная температуропроводность трехслойного субстрата; T_m – температура плавления пленки α -Si; L_m и C – соответственно удельные теплота плавления и теплоемкость α -Si; $T(0) = BF$ – температура на поверхности $z = 0$; B – некоторый коэффициент.

Плавление дислокационных стенок приводит к образованию локальных скоплений избыточных подвижных атомов, которые, перераспределяясь вдоль пленки, создают после отвердевания пространственно-однородную концентрацию междоузлий n_{i0} , которая не зависит от F .

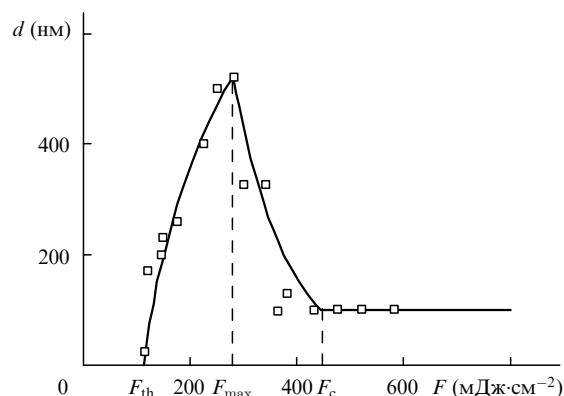


Рис.1. Экспериментальная (точки) и теоретическая (кривая) зависимости размера кристаллического зерна d от плотности энергии в лазерном импульсе F при $B = 40$ К·см²·мДж⁻¹, $C = 20$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, $L_m = 5 \times 10^4$ Дж·моль⁻¹, $C_1 = 350$ нм, $C_2 = 520$ нм, $T_{max} = 2.7 \times 10^3$ К (определение этих и других параметров дано в тексте).

*Международный учебно-научный лазерный центр МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: emel@em.msk.ru

**Научно-исследовательский институт им. Л.Я.Карпова, Россия, 103064 Москва, ул. Воробьево поле, 10

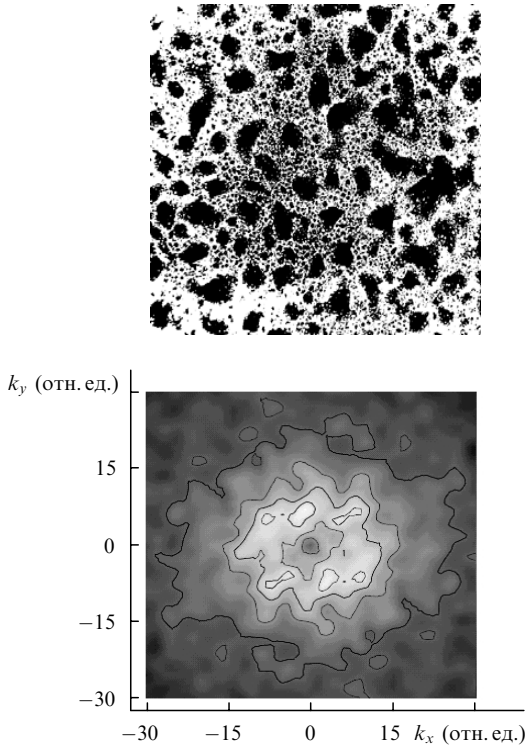


Рис.2. ТЕМ-снимок фрагмента пленки α -Si после облучения при наклонном падении лазерного импульса (когда на поверхности возникает эллипсоидальное пятно облучения) и плотности энергии $F = 580$ мДж·см $^{-2}$ (а), а также сглаженная амплитудная часть $|F(k_x, k_y)|$ фурье-спектра этого ТЕМ-снимка (б). Более яркие области соответствуют большим значениям $|F(k_x, k_y)|$. Для снимков, сделанных при других плотностях энергии лазерного импульса, фурье-спектры имеют аналогичный вид.

Междоузельно-обогащенный приповерхностный слой можно рассматривать как «пленку» толщиной h_m , жестко соединенную с расположенной ниже частью образца. В [6] показано, что при превышении концентрации междуузлий n_{i0} критической концентрации n_c в пленке развивается ДД неустойчивость с образованием решетки модуляции рельефа $\zeta(\mathbf{r}, t) = \zeta_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_q t)$ + компл. сопр. (где $\zeta(\mathbf{r}, t)$ – локальное смещение поверхности вдоль оси z , причем $\zeta > 0$ соответствует впадине рельефа; \mathbf{q} – вектор решетки; λ_q – инкремент решетки) и скопления междоузлий в выступах этого рельефа, а также возникает решетка деформации

$$\xi(\mathbf{r}, t) = [z - (h/2)]q^2 \zeta_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_q t) + \text{компл. сопр.} \quad (1)$$

3. Зависимость инкремента ДД решетки λ_q от ее волнового числа достигает максимума при [6]

$$q = q_m = 3v\beta h_m^{-1} n_{i0} / n_c. \quad (2)$$

Здесь $v = (1 - 2\sigma)/(1 - \sigma)$; σ – коэффициент Пуассона; $\beta = c_t^2/c_l^2$; c_l , c_t – соответственно продольная и поперечная скорости звука; $n_c = \rho c_l^2 k_B T / \theta_i^2$; ρ и T – плотность и температура пленки α -Si; θ_i – дилатационный потенциал междоузлий в пленке. При этом период доминирующей ДД решетки $\Lambda = 2\pi/q_m$.

Поскольку локальная скорость кристаллизации α -Si экспоненциально зависит от локальной деформации [7], то с учетом (1) получаем, что в пленке толщиной h_m

образуется пространственно-периодическое распределение кристаллических зерен с периодом $\Lambda/2$. Альтернативно такое распределение зерен может образоваться благодаря тому, что периодические скопления дефектов в ДД решетке служат центрами нуклеации кристаллических зерен. Размер кристаллического зерна при этом $d = \varepsilon\Lambda/2$, где коэффициент $\varepsilon \leq 1$. Подставляя выражение (2) в формулу для периода доминирующей ДД решетки, получаем зависимость размера зерна от F :

$$d = l_T \frac{\varepsilon\pi n_c}{3v\beta n_{i0}} \ln \left[\frac{BF - L_m/C}{T_m} \right] \equiv C_1 \ln \left[\frac{BF - L_m/C}{T_m} \right],$$

где $C_1 \approx \text{const}$. Эта зависимость хорошо воспроизводит экспериментальную в области $F_{th} \leq F \leq F_{max}$, где $F_{th} = B^{-1}(T_m + L_m/C)$ – пороговая плотность энергии плавления пленки α -Si; F_{max} – плотность энергии, при которой достигается максимум зависимости $d(F)$ (рис.1).

При $F = F_{max}$ происходит резкая смена режима образования периодической ДД структуры в трехслойном образце. Это связано с достижением на поверхности буферной пленки $z = h$ температуры термического разложения Si_3N_4 ($T = 1900$ К). Поскольку пленка α -Si к этому моменту расплавлена на всю толщину, то при таком разложении имеет место эффективная инжекция примеси с поверхности Si_3N_4 ($z = h$) в пленку α -Si. Волновое число q_m при $F > F_{max}$ по-прежнему задается формулой (2), где теперь $h_m = h + H = \text{const}$, а средняя концентрация дефектов (инжектируемой примеси) – формулой $n_{i0} = n_{i0}(T) = \alpha n \exp(-E/k_B T)$, где n – концентрация атомов в Si_3N_4 ; E – энергия активации терморазложения поверхности Si_3N_4 ; $\alpha < 1$ – коэффициент, учитывающий уменьшение средней концентрации примеси по сравнению с ее значением при $z = h$. Представляя температуру на поверхности $z = h$ в виде $T = T_{max} + B(F - F_{max})$ и разлагая показатель экспоненты в выражении для n_{i0} в ряд по степеням $F - F_{max}$, находим следующую формулу для зависимости размера кристаллического зерна от плотности энергии в импульсе:

$$d = \frac{\varepsilon\pi n_c (H + h)}{3v\beta n_{i0}(T_{max})} \exp \left[-\frac{EB(F - F_{max})}{k_B T_{max}^2} \right] \\ \simeq C_2 \exp \left[-\frac{EB(F - F_{max})}{k_B T_{max}^2} \right],$$

где $C_2 = \text{const}$. Последнее равенство имеет место в приближении $n_c = \text{const}$. Полученная зависимость $d(F)$ при значении $E/k_B = 1900$ К, соответствующем энергии активации сублимации Si_3N_4 [8], хорошо воспроизводит экспериментальную зависимость в области $F_{max} \leq F \leq F_c$, где F_c – плотность энергии, при которой происходит переход в режим образования зерен с постоянным, не зависящим от F размером d (см. рис.1).

При $F = F_c$ волновое число q_m доминирующей ДД решетки достигает в спектре изгибных мод предельного значения $q_c = \pi/(h + H)$ [6]. При $F > F_c$ максимум инкремента ДД решетки λ_q сдвигается в область $q_m > q_c$, но при всех $F > F_c$ реализуется одна и та же ДД решетка с $q = q_c$, период которой $2\pi/q_c = \pi/(h + H)$. Размер зерна d в области $F > F_c$ в соответствии с ДД моделью должен оставаться постоянным и равным $\varepsilon\Lambda/2 = \varepsilon(h + H)$. Это предсказание соответствует при $\varepsilon = 0.5$ экспериментальной зависимости $d(F)$ в области $F > F_c$ (рис.1).

4. Как показал нелинейный компьютерный анализ [9] пленочной ДД модели [6], на изотропной поверхности в результате ДД неустойчивости образуется стационарная гексагональная периодическая ДД структура, которая должна навязывать свою симметрию и периодичность пространственному расположению кристаллических зерен в пленке.

Для проверки предсказания дальнего гексагонального порядка в расположении зерен нами было проведено компьютерное двумерное фурье-преобразование оцифрованного снимка морфологии облученной пленки, сделанного в просвечивающем электронном микроскопе (рис.2,а). Сглаженная амплитудная часть фурье-спектра $|F(k_x, k_y)|$ представлена на рис.2,б. Наиболее интересной особенностью спектра является наличие трех пар интенсивных максимумов. Каждая пара, лежащая симметрично относительно центра эллипсоида на линии, проходящей через его центр, соответствует решетке локальной поверхностной яркости снимка пленки, т. е. решетке зерен. Таким образом, наблюдаемая на рис.2,а картина

образована тремя группами решеток зерен с приблизительно равными друг другу по модулю волновыми векторами q , направленными под определенными углами друг к другу, что соответствует наличию скрытого дальнего гексагонального порядка в расположении зерен.

1. Yamauchi N., Reif R. *Appl. Phys.*, **75**, 3235 (1994).
2. Im J.S., Kim H.J., Thompson M.O. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1969 (1993).
3. Im J.S., Crowder M.A., Sposili R.S., Leonard J.P., Kim H.J., Yoon J.H., Gupta V.V., Jin H., Song H.J., Cho H.S. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **166**, 603 (1998).
4. Лиманов А.Б., Гиваргизов Е.И. *Микроэлектроника*, **23**, 69 (1994).
5. Бурре А. В сб. *Полукристаллические полупроводники* (М.: Мир, 1989).
6. Emel'yanov V.I. *Laser Phys.*, **2**, 389 (1992); Емельянов В.И. *Квантовая электроника*, **28**, 2 (1999).
7. Emel'yanov V.I., Soumbatov A.A. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **158**, 493 (1996).
8. *Физические величины. Справочник*. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991, с. 297).
9. Walgraef D., Ghoniem N.M., Lauzeral J. *Phys. Rev. B*, **56**, 15361 (1997).