

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ИОННО-АМОРФИЗИРОВАННОМ КРЕМНИИ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ ИМПУЛЬСНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ЭКСИМЕРНОГО ЛАЗЕРА

Г. Д. Ивлев, Е. И. Гацкевич

Институт электроники НАНБ, 220090 Минск, Логойский тракт 22,
Тел. (+375 17) 265 35 14, факс (+375 17) 265 25 41, e-mail: ivlev@inel.bas-net.by

Методом оптического зондирования *in situ* на $\lambda=632$ нм с детектированием отраженного от образца зондирующего пучка изучались фазовые превращения, происходящие в ионно-аморфизированном кремнии (P^+ , 75 кэВ, $2 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$) под действием 10-наносекундных импульсов УФ-излучения ArF эксимерного лазера ($\lambda=193$ нм).

Установлено, что эпистаксиальная кристаллизация расплавленного слоя кремния происходит при плотностях энергии облучения $W > 0,75$ Дж/см 2 . При значениях $0,2 < W < 0,6$ Дж/см 2 наблюдается реаморфизация на стадии отвердевания, причем начальное и конечное состояния аморфной фазы не адекватны. Аморфизация кремния из расплава сопровождается зарождением удаленных друг от друга кристаллических центров. Их присутствие изменяет кинетику фазовых превращений при повторном воздействии лазерного излучения, приводит к формированию поликристаллической структуры и обуславливает возможность промежуточной кристаллизации кремния в последовательности лазерно-индуцированных фазовых превращений.

Введение

Как известно, в системах a-Si/c-Si – аморфный кремний на монокристалле [1,2] и a-Si на кварце или стекле (a-Si/GL) [3-5] возможны разные типы фазовых превращений, происходящих под действием одиночных лазерных импульсов наносекундной длительности τ с плотностью энергии облучения W выше порога плавления $W_{\text{пл}}$ тонкого ($\sim 10^{-5}$ см) слоя a-Si. На стадии отвердевания расплава (l-Si) возможны формирование мелко (FG) и (или) крупнозернистого (LG) поликремния (pc-Si) со средним размером зерна 5-10 нм и порядка 0,1 мкм, соответственно. Если при лазерном нагреве (система a-Si/c-Si) фронт плавления перешел границу раздела a-Si и монокристалла, что достигается при превышении величины W над пороговым значением $W_{\text{ес}} > W_{\text{ма}}$, реализуется эпистаксиальный процесс l-Si \rightarrow c-Si. Возможны также фазовые переходы a-Si \rightarrow l-Si \rightarrow a-Si, наблюдавшиеся при воздействии на ионно-аморфизированные слои Si [1] коротких ($\tau < 10$ нс) импульсов излучения второй гармоники Nd:YAG или рубинового лазеров, а также при облучении слоев a-Si/GL импульсами УФ-излучения эксимерных лазеров [3-5].

В отмеченной сфере исследований накоплен значительный объем научной информации. Однако имеются и пробелы в знаниях, прежде всего, относительно кинетики быстрых фазовых превращений, происходящих в существенно неравновесных условиях импульсного воздействия излучения. Кроме того, имеющиеся в литературе данные иногда не соответствуют или противоречат друг другу. Например (см. [1] и цит. лит.), фазовый переход l-Si \rightarrow a-Si не наблюдался при лазерном плавлении чистого a-Si, что по мнению авторов есть свидетельство роли примеси в указанном превращении. Но этот вывод не согласуется с данными другого эксперимента, в котором фазовый переход l-Si \rightarrow a-Si имел место на образцах чистого a-Si, полученного аморфизацией поверхности монокристалла ионами Si^+ . Также отметим, что пока не совсем ясно насколько адекватны исходное (a_1) и вторичное (a_2) структурные состояния аморфной фазы Si, т.е. до и после

иницирования превращений $a_1\text{-Si} \rightarrow \text{l-Si} \rightarrow a_2\text{-Si}$. Все это мотивировало постановку данной работы, цель которой состоит в изучении динамики воздействия излучения эксимерного лазера на ионно-аморфизированные слои кремния.

I. Эксперимент

Исследование проводилось в экспериментальных условиях [5] при длительности импульса излучения 10 нс ArF эксимерного лазера EMG-100 ($\lambda=0,193$ мкм). Облучаемые образцы – пластины кремния КДБ-10 (111) – были имплантированы ионами P^+ (75 кэВ) до набора дозы $2 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$, приводящей к образованию аморфизированного слоя толщиной $\sim 0,1$ мкм. Плотность энергии W изменялась перемещением фокусирующей линзы вдоль оси лазерного пучка, при этом непосредственно перед образцом, удаленным от линзы на расстояние больше фокусного, помещалась диафрагма диаметром 0,5 мм, определяющая размер облучаемой зоны, в центр которой в пятно $\sim 0,05$ мм фокусировался зондирующий пучок He-Ne лазера ($\lambda=0,63$ мкм), поляризованный в плоскости падения; угол падения 30°. Отраженный от образца поток зондирующего излучения воспринимался кремниевым фотодиодом. Сигнал с фотоприемника подавался на вход запоминающего осциллографа TS-8123, соединенного с компьютером. Время нарастания переходной характеристики регистрирующего тракта составляло около 4 нс.

II. Обсуждение результатов

Проведенное нами исследование [2] динамики отжига аналогичных образцов имплантированного Si под действием излучения рубинового лазера ($\tau \approx 70$ нс, $\lambda=0,69$ мкм) показало, что восстановление структуры монокристалла (или образование LG-Si) происходит в результате сложной последовательности фазовых переходов: a-Si \rightarrow l $_1$ -Si \rightarrow FG-Si \rightarrow l $_2$ -Si \rightarrow c-Si (LG-Si), то есть через промежуточную кристаллизацию, в процессе которой возникает FG-Si. С понижением энергии облучения до $\sim 0,5$ Дж/см 2 ($W_{\text{ма}}$) последующее плавление FG-Si предотвращается, т.е. воздей-

ствии лазерного импульса приводит только к превращениям $a\text{-Si} \rightarrow l\text{-Si} \rightarrow \text{FG-Si}$. FG-Si формируется

тановленной конечной величины R. Этот эф наиболее выражен с приближением W к эпит

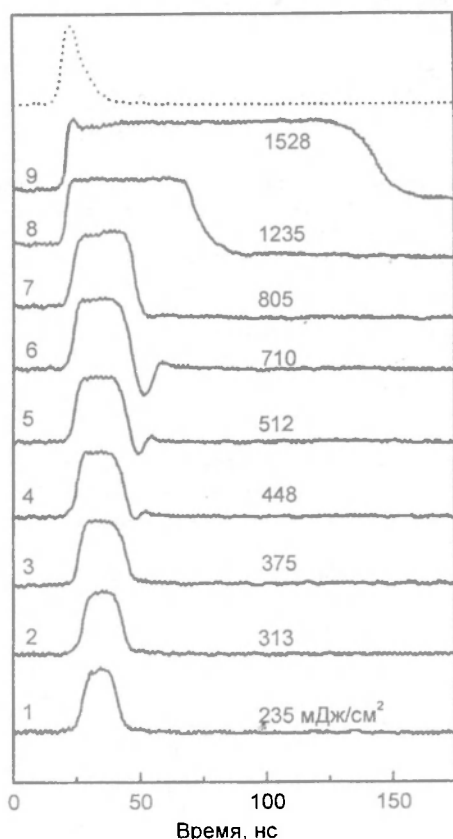


Рис.1. Осциллограммы воздействующего импульса (пунктир) и отражения зондирующего излучения при облучении $a\text{-Si}$.

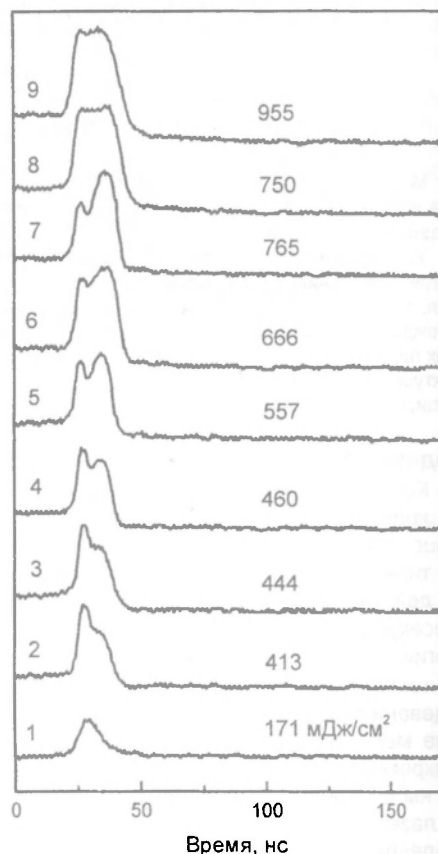


Рис.2. Осциллограммы отражения зондирующего излучения при повторном лазерном облучении $a\text{-Si}$.

по механизму взрывной кристаллизации [1] в условиях значительного переохлаждения жидкой фазы в связи с пониженной на ~ 200 K температурой плавления $a\text{-Si}$ $T_{\text{ма}}$ относительно равновесной точки $T_{\text{мс}} = 1685$ K фазовых переходов кристалл \leftrightarrow расплав. Образование поликремния при энергиях облучения $W_{\text{ма}} \leq W < W_{\text{ес}} \approx 1,6$ Дж/см², подтверждаемое данными электронной микроскопии [6], легко идентифицируется визуально по специфическому цветовому оттенку облученной зоны. Аналогичное изучение воздействия излучения эксимерного лазера и анализ данных о динамике отражения зондирующего пучка от поверхности исследуемых образцов показали, что при энергии облучения $W_{\text{ма}} < W < W_{\text{ес}} \approx 0,75$ Дж/см² поликристаллическая структура не образуется, а происходят фазовые превращения $a_1\text{-Si} \rightarrow l\text{-Si} \rightarrow a_2\text{-Si}$ ($W_{\text{ма}} \approx 0,16$ Дж/см²).

В этой ситуации (рис.1, 1-6) конечная величина R не отличается от исходного значения, а время существования жидкой фазы, возникновение которой приводит к увеличению коэффициента отражения составляет менее 50 нс. По мере повышения W в указанном интервале зависимость R(t) качественно меняется: при $W > 0,4$ Дж/см² наблюдается немонотонность ус-

сиальному порогу и объясняется тем, что реформизация кремния происходит не только со стороны подложки, но и с поверхности расплавленного слоя, вследствие чего коэффициент R падает ниже исходного значения, затем, пройдя через слабый максимум, приближается к конечной величине. Такой характер изменения R следует из расчетов и обусловлен интерференцией зондирующего излучения при отражении от сложной системы $a\text{-Si}/l\text{-Si}/a\text{-Si}$ в условиях встречного движения межфазных границ. При воздействии лазерного импульса с энергией $W > 0,8$ Дж/см² расплавленный слой кристаллизуется эпитаксиально, в результате чего отражательная способность образца Si падает ниже исходной; до величины, соответствующей $c\text{-Si}$ (рис.1, 7-9). С повышением плотности энергии до $1,5$ Дж/см² продолжительность фазовых переходов возрастает до 0,1 мкс, причем на стадии установления квазистационарной величины R – отражательной способности $l\text{-Si}$ – наблюдается обратимое уменьшение отражения зондирующего излучения, связанное [7] со значительным нагревом поверхности расплава.

Динамика отражательной способности при повторном облучении кремния (рис.2) может существенно отличаться от временной зависимости R(t) в условиях воздействия первого лазерного

импульса, т.е. предварительное облучение ($W=W_1$) способно повлиять на кинетику фазовых превращений, инициируемых вторым импульсом ($W=W_2$). Это влияние незаметно, если энергия облучения мало отличается от W_{ma} (осциллограмма 1). Однако при более высоких значениях W_2 ($W_1=0,2-0,3$ Дж/см²) наблюдаемые зависимости $R(t)$ (осциллограммы 2-7) не такие, как при первом облучении образца (осциллограммы 3-6, рис.1) примерно в том же интервале изменения $W=0,4...0,7$ Дж/см². Объясняется это тем, что, во-первых, воздействие второго импульса приводит в результате к образованию поликристаллической структуры и, соответственно, к падению R ниже исходного значения, а во-вторых, в инициируемой последовательности фазовых превращений возможна промежуточная кристаллизация кремния, вследствие которой коэффициент отражения испытывает немонотонности роста или уменьшения.

Для примера обратимся к осциллограмме 5. Плавление a-Si приводит к росту R , но затем наблюдается уменьшение коэффициента отражения вследствие неориентированной кристаллизации сильно переохлажденного l₁-Si, приводящей вероятнее всего к образованию FG-Si. Образовавшийся поликристалл далее плавится и коэффициент R вновь возрастает до второго максимума, после чего падает ниже исходной величины в связи с кристаллизацией вторичного расплава l₂-Si. Уменьшение плотности энергии W_2 снижает роль повторного плавления кремния (см. осциллограммы 2-5), которое при $W<0,4$ Дж/см² не достигается, а имеют место только фазовые переходы a-Si→l-Si→FG-Si. Повышение величины W_2 смещает промежуточную кристаллизацию по времени к началу роста R (см. осциллограмму 7). Или она вообще не развивается (осциллограммы 8,9) из-за высокого темпа нагрева l-Si и распада в нем кристаллических зародышей (их рост при меньших энергиях облучения приводит к формированию FG-Si), что характерно для плотностей энергий облучения $W_2>W_{ec}$. При $W_2\approx W_{ec}$ инициирование промежуточной кристаллизации носит вероятностный характер, т.е. она происходит не всегда (сравни осциллограммы 7 и 8).

Исследование [8] показало, что в отмеченных выше экспериментах с рубиновым лазером ($\tau=70$ нс) кристаллические зародыши, рост которых приводит к формированию FG-Si, вероятнее

всего образуются в аморфной фазе на стадии предплавления, т.е. при $T\rightarrow T_{ma}$. Их размер по оценке ~ 2 нм, а время роста в метастабильной (переохлажденной на ~ 200 K) жидкой фазе до среднего размера зерен FG-Si составляет менее 10 нс. В ситуации с ArF лазером темп нагрева a-Si примерно в 10 раз выше, соответственно, значительно короче и стадия предплавления, в связи с чем кристаллические центры в a-Si не успевают зародиться. Вместе с тем при переходе l-Si→a-Si (первичное облучение) такие центры образуются, доказательством чего является факт образования поликристалла при повторном облучении кремния, причем с возможностью промежуточной кристаллизации.

Заключение

В результате проведенного исследования лазерно-индуцированных фазовых переходов в ионно-аморфизированном кремнии установлено, что первичное (a_1) и вторичное (a_2) структурные состояния аморфной фазы не адекватны. Амorfизация кремния из расплава сопровождается зарождением удаленных друг от друга кристаллических центров. Их содержание в аморфной матрице по объему, вероятно, не превышает нескольких процентов или еще меньше, но их присутствие существенно изменяет кинетику фазовых превращений при повторном воздействии лазерного излучения, так же как и в аналогичном эксперименте [5] с тонкими пленками гидрогенизированного a-Si, осажденными на стеклянные подложки из плазмы тлеющего разряда.

Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ по проекту Ф99-184.

Список литературы

1. *Sinke W.C., Polman A., Stolk P.A. // Physical research. Vol.13.EPM'89.-Akademie Verlag Berlin, 1990.-P.94.*
2. *Ивлев Г.Д. // ЖТФ.-1991.-Т.61, №1.-С.195*
3. *Sameshima T., Usui S. // J. Appl. Phys.-1991.-V.70, No.3.-P.1281.*
4. *Mathe E.L., Nandon A., Elliq M. et al. // Appl. Surf. Sci. - 1992.-V.54.-P.392.*
5. *Ivlev G., Gatskevich E. et al. // Appl. Phys. Lett. -1990.-V.75, No.4.-P.498.*
6. *Ивлев Г.Д., Романова Н.А. // Поверхность. -1989.-№4.-С.145.*
7. *Ивлев Г.Д., Гацкевич Е.И. // ФТП.-2000.-Т.34, №7. -С.787.*
8. *Авакянц Л.П., Ивлев Г.Д., Образцова Е.Д. // ФТП.-1992.-Т.34, №11.-С.3334.*

PHASE TRANSFORMATIONS INDUCED IN ION-AMORPHIZED Si BY EXCIMER LASER PULSED IRRADIATION

G.D.Ivlev, E.I.Gatskevich

Institute of Electronics of NASB, 22 Logoiskii Trakt, 220090 Minsk, tel. (+375 17) 265 35 14, fax (+375 17) 265 25 41, e-mail:ivlev@inel.bas-net.by

Time-resolved reflectivity (TRR) measurements at $\lambda=632$ nm have been carried out under the conditions of ArF laser irradiation of an amorphous layer (a-Si) produced by P⁺ ions implantation (75 keV, $2\cdot 10^{15}$ cm⁻²). The laser wavelength and pulse duration were 193 nm and 10 ns(FWHM) respectively. The melting threshold of a-Si is determined to be 0,16 J/cm². The epitaxial crystallization of the laser melted layer takes place at the energy densities $W>0,75$ J/cm². At the values $0,2<W<0,6$ J/cm², a reamorphization of Si is observed during the solidification stage. Under these conditions of laser irradiation the solid-liquid phase transitions do not change the final reflectivity of Si respective to the initial value. There are crystal nuclei in reamorphization layers. It follows from the fact that a polycrystalline phase is formed from the melt as a result of two pulse irradiation of the implanted layer. Due to the presence of these nuclei the intermediate crystallization of Si is possible in the sequence of laser-induced phase transformations.