

УДК 537.9, 536.4

Т. Т. Корчагина¹, В. А. Володин^{1,2}, А. А. Попов³, Б. Н. Чичков⁴

¹ Институт физики полупроводников СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

³ Ярославский филиал физико-технологического института РАН
ул. Университетская, 21, Ярославль, 150007, Россия

⁴ Lazer Zentrum Hannover
Hannover, Germany

E-mail: Taisiya999@mail.ru

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КЛАСТЕРОВ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ В ПЛЕНКАХ SiN_x НА СТЕКЛЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ ОБРАБОТОК ИЗЛУЧЕНИЕМ KrF-ЛАЗЕРА

Интерес к полупроводниковым нанокристаллам в диэлектрической матрице вызван проявлением в них квантово-размерного эффекта уже при комнатной температуре. Был предложен и реализован способ кристаллизации кластеров аморфного кремния, содержащихся в пленках SiN_x ($0,6 < x < 1,3$), осажденных на стеклянных подложках. Способ основан на применении наносекундных импульсных обработок излучением KrF-лазера. Большая энергия кванта излучения (5 электрон-вольт) приводит к эффективному поглощению лазерного излучения в пленках SiN_x , вызывая импульсный нагрев и кристаллизацию аморфных кластеров кремния. Анализ фазового состава кластеров проводился с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: лазерная кристаллизация, нанокристаллы, нанокластеры, кремний, нитрид кремния.

Введение

Современная микроэлектроника на рубеже веков трансформировалась в нанoeлектронику. В ближайшем будущем размеры элементов электроники достигнут предела, при котором будут существенными квантово-размерные эффекты. Поэтому исследование кристаллов кремния наноразмерного масштаба является актуальным.

Интерес к полупроводниковым кластерам в диэлектрической матрице вызван проявлением в подобных гетероструктурах квантово-размерного эффекта уже при комнатной температуре. Нанокластеры кремния в пленках SiO_x и SiN_x – весьма подходящий объект для «band gap engineering» [1], а поскольку в спектрах фотолюминесценции отдельных нанокристаллов кремния были обнаружены очень узкие пики, подобные объектам можно назвать квантовыми точками [2].

В настоящее время существует много перспективных областей применения для полупроводниковых кластеров в диэлектрической матрице: от оптоэлектронных устройств и новых солнечных элементов большой площади до элементов энергонезависимой памяти. При этом для практического использования важно, чтобы широкоформатные подложки, на которые осаждаются диэлектрические пленки с полупроводниковыми нанокластерами, не были дорогими, а значит, не являлись тугоплавкими, – обычно это не дорогие марки стекла, либо пластик. Существуют низкотемпературные технологии получения подобных структур. Это плазмо-химические методы, которые позволяют получить пленки SiN_x и SiO_x с аморфными кластерами кремния при температуре роста от 100 °C и выше. Для кристаллизации этих кластеров необходима высокая температура. Печные отжиги не приемлемы – они требуют температуры от 550 °C и времени

до сотен часов. За это время даже относительно тугоплавкие стеклянные подложки покоробятся. Решение проблемы – применение лазерного отжига. Во-первых, почти все излучение поглощается в пленке и не доходит до подложки, а то, что доходит, не поглощается в подложке и соответственно не перегревает ее. Во-вторых, за малое время лазерного импульса и последующего остывания пленки (по оценкам, десятки наносекунд), подложка также не успевает заметно перегреться вследствие диффузии тепла из пленки.

Таким образом, лазерная кристаллизация имеет несколько преимуществ [3]. Во-первых, при импульсных лазерных отжигах можно использовать нетугоплавкие подложки (нагрева подложки не происходит, так как все излучение поглощается в пленке). Во-вторых, при импульсной обработке подавлена диффузия примеси, что важно для создания *p-n*-переходов с контролируемыми параметрами. В-третьих, низкий температурный бюджет отжигов экономит время и электроэнергию.

Эксперимент

Пленки $\text{SiN}_x:\text{H}$ различного состава ($0,6 < x < 1,3$) были получены методом стимулированного плазмой низкочастотного (55 кГц) разряда осаждения из газовой фазы (НЧ СПГФО) смеси силана (SiH_4) и аммиака (NH_3). Отличительными чертами этого метода является высокая энергия ионов, бомбардирующих поверхность роста, при достаточно высокой интенсивности ионного потока. Формированию материала со встроенными кремниевыми кластерами способствует природа низкочастотного разряда.

В газовой фазе энергия электронов в среднем существенно превышает порог диссоциации для силана, что приводит к образованию радикалов SiH_n с $n < 3$, склонных к полимеризации. От соотношения потоков моносилана и аммиака зависит состав пленки SiN_x ($0 < x < \frac{4}{3}$), для получения нитрида кремния, близкого к стехиометрическому, используется смесь с избытком аммиака. Для улучшения равномерности пленок по подложке применялся пульсирующий режим горения газового разряда. Для получения пленок различного стехиометрического состава варьировался состав газовой смеси (см. табл. ниже). Время роста всех пленок составляло 22 мин 30 с, давление газовой смеси в реакторе – 240 Па, мощность плазменного разряда – 400 Вт, температура роста – 380 °С. Исходные пленки были выращены в ИМИ РАН (Ярославль). Толщина всех пленок, по данным эллипсометрии, составляла приблизительно 0,5 мкм.

Для кристаллизации аморфных кластеров проводились наносекундные лазерные обработки, использовался лазер KrF с длиной волны $\lambda = 248$ нм, длительность импульса $t = 25$ нс. Работа проводилась совместно с Лазерным центром Ганновера (Германия).

Свойства исходных и обработанных импульсами лазерного излучения пленок были исследованы методом комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались при комнатной температуре в геометрии квазиобратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия Ag^+ -лазера с длиной волны 514,5 нм. Использовалось оборудование научно-образовательного комплекса «Наносистемы» НГУ: спектрометр с тройным монохроматором Т64000 производства

Состав газовой смеси при росте пленок SiN_x

Номер образца	Отношение потоков силан / аммиак
YN101	1 : 10
YN102	1 : 5
YN103	1 : 3
YN104	1 : 2
YN105	1 : 1,5
YN106	1 : 1
YN107	1 : 0,5

«Horiba Jobin Yvon». В качестве детектора использовалась кремниевая матрица фотоприемников, охлаждаемая жидким азотом.

Применялась приставка для микроскопических исследований комбинационного рассеяния света. Латеральное разрешение определялось размерами лазерного пучка в фокусе (до 1 микрона). Для того чтобы избежать нагрева и кристаллизации структур под лазерным пучком, образец помещался чуть ниже фокуса, и размер пятна составлял 2–4 микрона.

Результаты и выводы

На рис. 1 представлены спектры комбинационного рассеяния света исходных пленок SiN_x . Вследствие отсутствия трансляционной симметрии оптические переходы в аморфном кремнии не ограничены законом сохранения квазиимпульса, поэтому его спектр комбинационного рассеяния света в оптической области характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний, и представляет собой широкий пик с максимумом в районе $475\text{--}480\text{ см}^{-1}$. Так как поперечных фононных мод в 2 раза больше, чем продольных, а дисперсия их гораздо уже, пики обусловлены рассеянием именно на этих модах. В области оптических колебательных мод пик помечен стрелкой как поперечный оптический (ТО), в области акустических колебательных мод – как поперечный акустический (ТА). Широкая подкладка, обусловленная рассеянием на продольных оптических (ЛО) колебательных модах, также помечена стрелкой. Узкие пики в акустической области (до 120 см^{-1}) вызваны рассеянием на молекулах азота и кислорода, содержащихся в атмосфере. Для того чтобы избавиться от этих пиков, надо при снятии спектра помещать образец в вакуум.

Как видно из рис. 1, в спектрах пленок, содержащих много избыточного кремния присутствуют пики, характерные для рассеяния на локальных колебаниях связей кремний – кремний ТА и ТО типов. Такие же характерные пики наблюдаются от пленок аморфного кремния. При этом в аморфном кремнии длина корреляции локальных колебаний составляет $1\text{--}1,5\text{ нм}$ [4]. Таким образом, из анализа спектров (см. рис. 1) можно сделать вывод, что пленки, содержащие много избыточного кремния,

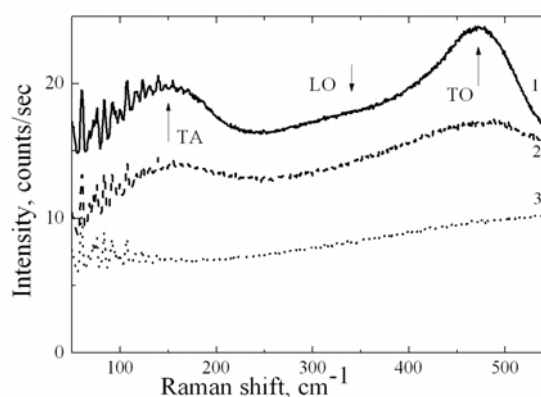


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света исходных пленок SiN_x : 1 – YN107; 2 – YN103; 3 – YN102

содержат кластеры аморфного кремния с размерами, как минимум превышающими $1\text{--}1,5\text{ нм}$. Прямые данные электронной микроскопии для образцов, полученных в похожих условиях, подтверждают, что в пленках SiN_x ($x < 1,1$) присутствуют кластеры аморфного кремния [5]. В спектрах образцов YN102 (кривая 3) и YN101 (не показан на рисунке) не было обнаружено пиков, соответствующих комбинационному рассеянию света на колебаниях связей кремний–кремний: либо в этих пленках нет кластеров аморфного кремния, либо их меньше чем, предел обнаружения. В спектрах образцов YN102 и YN103 (кривые 2 и 3) присутствует люминесцентный фон (отметим, что кривая 1 просто сдвинута вверх для удобства восприятия). Необходимо подчеркнуть, что во всех исходных пленках был обнаружен интенсивный сигнал фотолюминесценции в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Был также обнаружен сдвиг линий фотолюминесценции в область меньших длин волн при уменьшении количества избыточного кремния в пленках SiN_x . Но исследование фотолюминесцентных свойств данных пленок представляет собой отдельную тему и выходит за рамки данной работы.

Стехиометрический параметр x пленок SiN_x определялся из коэффициента преломления пленок на длине волны гелий-неонового лазера ($632,8\text{ нм}$) из эллипсометрических измерений и сдвига края поглощения [6]. Зависимость коэффициента преломления от состава пленок SiN_x приведена в работе [7]. Согласно данным оптических измерений, параметр состава x в пленках изменялся от $0,6$ до $1,3$ при уменьшении до-

ли силана к аммиаку от двух до одной десятой (см. табл. выше). В пленке YN103 коэффициент преломления составлял 2,3, что соответствует составу $\text{SiN}_{0,9}$. Таким образом, в пленках SiN_x с параметром x , примерно равным и большим единицы, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, не присутствует заметного количества аморфных кластеров кремния (либо их количество меньше предела обнаружения нашим методом).

Исходные пленки подвергались воздействию импульсов излучения KrF-лазера (параметры описаны выше). В работе [3] для кристаллизации кластеров аморфного кремния использовался XeCl-лазер с длиной волны 308 нм (энергия фотонов 4 эВ). Применение лазера с большей энергией кванта излучения (5 эВ) приводит к более эф-

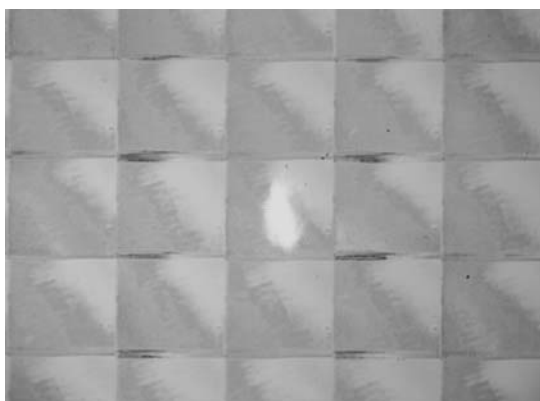


Рис. 2. Изображение пленки YN107 после сканирующей лазерной обработки. Размер области сканирования 150×200 мкм. В центре видно отражение лазерного пучка

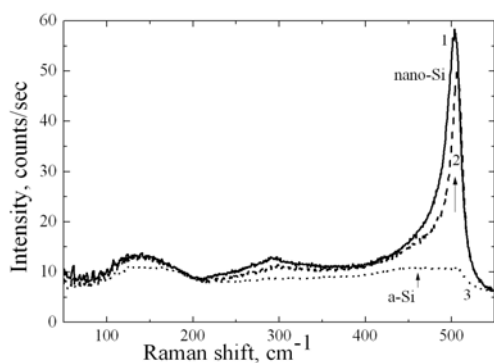


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света пленок SiN_x после лазерной обработки с плотностью энергии 170 мДж/см^2 : 1 – YN107; 2 – YN106; 3 – YN104

фективному поглощению лазерного излучения в пленках SiN_x . Это позволило уменьшить плотность энергии в импульсе до $0,17 \text{ Дж/см}^2$. Оценки показывают, что для пленок с большим избытком кремния этот параметр можно даже снизить приблизительно до $0,1 \text{ Дж/см}^2$. Предполагалось, что поглощение излучения приведет к импульсному нагреву и кристаллизации аморфных кластеров кремния. Применялись сканирующие обработки (рис. 2). Как видно из рисунка, для улучшения однородностей обработки надо применять специальную гомогенизирующую оптику.

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния света пленок после лазерной обработки. Собственные колебательные моды нанокристаллов являются пространственно локализованными, поэтому спектр комбинационного рассеяния света нанокристаллов характеризуется пиком, положение которого сильно зависит от их размеров и при увеличении размеров более 50 нм почти не отличается по положению от пика комбинационного рассеяния света монокристаллического кремния – $520\text{--}521 \text{ см}^{-1}$. Ширина пика определяется дисперсией нанокристаллов по размерам, а также временем жизни фононов. Интенсивность пика пропорциональна доле нанокристаллической фазы. Как видно из спектров комбинационного рассеяния света, в пленках SiN_x с параметром $x < 0,9$ присутствуют нанокристаллические включения.

Доля нанокристаллических включений по отношению к аморфным включениям уменьшается при уменьшении количества избыточного кремния в пленках. Это видно из соотношения «нанокристаллического» (nano-Si) и «аморфного» (a-Si) пиков (см. рис. 3). По соотношению этих пиков можно вычислить фазовый состав кластеров кремния [8]. В образцах YN107 и YN106 доля кристаллической фазы близка к единице, а в образце YN104 составляет примерно одну десятую. Особенность в районе 300 см^{-1} связана с двухфононным рассеянием на ТА фононах в нанокристаллах кремния.

Из положения «нанокристаллического» пика можно вычислить средний размер нанокристаллов кремния [8]. Положение данного пика определяется частотой локализованных оптических фононов, зависимость которой от размеров нанокристалла кремния изображена на рис. 4 (литературные данные

приведены для нанокристаллов кремния в окружающих матрицах оксида кремния или аморфного кремния). Как было показано в работе [8], положение данного пика не зависит от окружающей матрицы (оксид кремния, нитрид кремния либо аморфный кремний), так как во всех этих матрицах затухание фононов достаточно сильное. Наиболее адекватной является модель, результаты которой приведены сплошной линией. Эта модель лучше всего соотносится с экспериментом. Так как положение пика находится в области $505\text{--}510\text{ см}^{-1}$, то размеры нанокристаллов кремния составляют примерно 2 нм. Необходимо отметить, что на положение данного пика сильно влияют механические напряжения. По-видимому, сдвиг пика в сторону больших волновых чисел в пленке YN106 по сравнению с пленкой YN107 связан именно с этим. Так как в последней пленке избыточного кремния должно быть больше, то и размеры нанокристаллов в ней должны быть больше, а значит, сдвиг пика должен быть в противоположную сторону.

По нашим предположениям, кристаллизация кластеров аморфного кремния происходила вследствие их импульсного нагрева до температур выше плавления аморфного кремния. К сожалению, не было экспериментальных возможностей исследовать структуру кластеров в процессе лазерного воздействия *in situ*, поэтому нет прямой информации о механизме кристаллизации. Это мог быть процесс как в твердой фазе, так и с образованием промежуточной фазы расплава.

Таким образом, в результате исследования можно сделать вывод, что применение импульсного лазерного отжига привело к кристаллизации аморфных кластеров кремния в пленках SiN_x . Из известной в литературе модели были определены размеры нанокристаллов кремния, образовавшихся в пленках SiN_x , с применением лазерной кристаллизации. Примененный подход создания нанокристаллов можно использовать в низкотемпературных технологиях получения диэлектрических пленок с нанокристаллическими включениями.

Список литературы

1. Nae-Man Park, Tae-Soo Kim, Seong-Ju Park. Band Gap Engineering of Amorphous

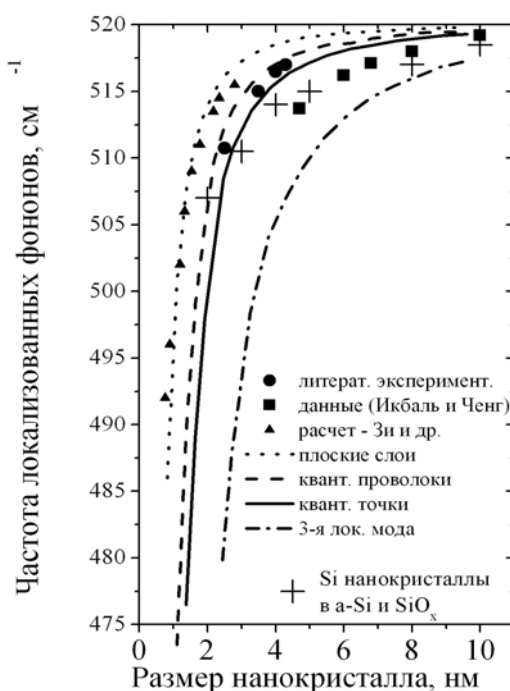


Рис. 4. Частоты локализованных оптических фононов: ●, ■ — экспериментальные данные Икбаль и др. [9], Ченга и др. [10]; ▲ — расчеты Зи и др. [11] для шарообразных кристаллитов; линии — результаты оригинальных расчетов (····— плоские слои; ····— квантовые проволоки; — — квантовые точки; --- — 3-я локальная мода); + — экспериментальные данные для Si нанокристаллов в *a*-Si и SiO_x [8]

Silicon Quantum Dots for Light-Emitting Diodes // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 78. No. 17. P. 2575–2577.

2. Sychugov I., Juhasz R., Valenta J. et al. Narrow Luminescence Linewidth of a Silicon Quantum Dot // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94. P. 087405(01-04).

3. Volodin V. A., Efremov M. D., Gritsenko V. A. et al. Raman Study of Silicon Nanocrystals Formed in SiN_x Films by Excimer Laser or Thermal Annealing // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. No. 9. P. 1212–1214.

4. Рассеяние света в твердых телах: проблемы прикладной физики / Под ред. М. Кардоны. М.: Мир, 1979. 392 с.

5. Zerga A., Carrada M., Amann M., Slaoui A. Si-Nanostructures Formation in Amorphous Silicon Nitride SiN_x : H Deposited by Remote PECVD // Physica E. 2007. Vol. 38. P. 21–25.

6. Ефремов М. Д., Володин В. А., Марин Д. В., Аржанникова С. А., Камаев Г. Н., Кочубей С. А., Понов А. А. Вариация края поглощения света в пленках SiN_x с класте-

рами кремния // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. С. 202–207.

7. Гриценко В. А. Атомная структура аморфных нестехометрических оксидов и нитридов кремния // УФН. 2008. Т. 178, № 7. С. 727–737.

8. Володин В. А. Комбинационное рассеяние света в массивах нанообъектов кремния и арсенида галлия: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 1999.

9. Iqbal Z., Veptek S., Webb A. P., Capezzuto P. Raman Scattering from Small Particle

Size Polycrystalline Silicon // Solid State Communications. 1981. Vol. 37. P. 993.

10. Cheng G.-X., Xia H., Chen K.-J., Zhang W., Zhang X.-K. Raman Measurement of the Grain Size for Silicon Crystallites // Phys. Stat. Sol. (A). 1990. Vol. 118. P. K51–54.

11. Zi J., Büscher H., Falter C., Ludwig W., Zhang K., Xie X. Raman Shifts in Si Nanocrystals // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. No. 2. P. 200–202.

Материал поступил в редколлегию 15.01.2009

T. T. Korchagina, V. A. Volodin, A. A. Popov, B. N. Chichkov

CRYSTALLIZATION OF CLUSTERS OF AMORPHOUS SILICON IN SiN_x FILMS ON GLASS SUBSTRATES USING NANOSECOND PULSE IMPACTS OF EXCIMER KrF LASER

Interest to semiconductor nanocrystals in dielectric matrix is raised by observation of quantum-size effects in such structures even at room temperature. The approach for crystallization of clusters of amorphous silicon in SiN_x (0.6 < x < 1.3) films deposited on glass substrates was supposed and developed. The approach is based on nanosecond pulse treatments by excimer KrF laser irradiation. Relatively big energy of photon (5 eV) leads to effective absorbance of the laser irradiation in the SiN_x films, causing pulse heating and consequent crystallization of amorphous silicon clusters. The analysis of phase composition of the clusters has been carried out using Raman scattering spectroscopy.

Keywords: Laser crystallization, nanocrystals, nanoclusters, silicon, silicon nitride.