

Фазовые переходы в пленках α -Si:H на стекле при воздействии мощных фемтосекундных импульсов: проявление нелинейных и нетермических эффектов

В. А. Володин^{+*1)}, М. Д. Ефремов⁺, Г. А. Качурин⁺, А. Г. Черков⁺, М. Deutschmann[∇], N. Baersch[∇]

⁺ Институт физики полупроводников Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

[∇] Laser Zentrum Hannover, 30419 Hannover, Germany

Поступила в редакцию 26 апреля 2007 г.

После переработки 28 мая 2007 г.

Кристаллизация пленок аморфного кремния толщиной 90 нм на стекле при воздействии лазерных импульсов (длина волны 800 нм, длительность импульса 120 фс) исследовалась с применением методик спектроскопии комбинационного рассеяния света и электронной микроскопии. Коэффициент поглощения света с длиной волны 800 нм пленкой α -Si:H пробного маломощного излучения мал, но может вырасти вследствие нелинейных эффектов при мощном импульсе. Согласно оценкам, поглощенной в пленке энергии недостаточно для ее нагрева и полного расплава, но достаточно для генерации свободных носителей заряда с концентрацией порядка 10^{22} см⁻³. Электронная и фононная температуры в этом случае сильно различаются, а кремний становится нестабильным. Таким образом, воздействие столь короткого лазерного импульса нельзя свести только к эффектам нагрева и последующим фазовым превращениям через жидкую или твердую фазу.

PACS: 61.46.+w, 78.30.-j

Исследования фазовых превращений при воздействии на твердые тела ультракоротких лазерных импульсов представляет собой важную задачу в рамках фундаментальной проблемы взаимодействия излучения с веществом. При большой мощности электромагнитной волны возможны эффекты нелинейности и эффекты, связанные с поляризацией волны. При временах импульса менее пикосекунды возможно проявление эффектов не термического воздействия. Крайне неравновесные условия таких обработок позволяют получать объекты, формирование которых невозможно в квази-равновесных условиях. Например, после пикосекундных обработок графита в нем обнаружена метастабильная фаза аморфного углерода [1], под действием фемтосекундных лазерных обработок обнаружено наноструктурирование поверхности полупроводников [2]. Исследование кристаллизации пленок аморфного кремния при наносекундных и фемтосекундных лазерных воздействиях интересно не только с фундаментальной точки зрения, но и актуально для создания высококачественных слоев поликремния для нужд широкоформатной микроэлектроники [3–5].

Исходные пленки аморфного кремния толщиной 90 нм были выращены с использованием метода плазмо-химического осаждения на стеклянных подложках Corning 7059 при температуре 230 °С и содержали до 20 атомарных процентов водорода. Толщина пленок контролировалась по данным эллипсометрии и спектроскопии пропускания света. Для обработок образцов применялся Ti:Al₂O₃ лазер Spitfire Pro (Spectra-Physics), длина волны излучения 800 нм. Длительность импульсов составляла 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 растр 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. Для анализа структуры обработанных образцов использовались методики спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и электронной микроскопии (использовался микроскоп JEOL-4000EX). Спектры КРС регистрировались с применением спектрометра ДФС-52 (ЛОМО, Санкт-Петербург) при комнатной температуре в геометрии квази-обратного рассеяния, для возбуждения использовалась линия Ar⁺-лазера с длиной волны 514.5 нм. Спектры пропускания света

¹⁾e-mail: volodin@isp.nsc.ru

регистрировались с помощью спектрофотометра СФ-20, а спектры отражения – с помощью микроскопа “Биолам” со спектральным устройством ФСН-10 (ЛОМО, Санкт-Петербург).

На рис.1 показаны спектры КРС исходной аморфной пленки и пленки, кристаллизованной импульса-

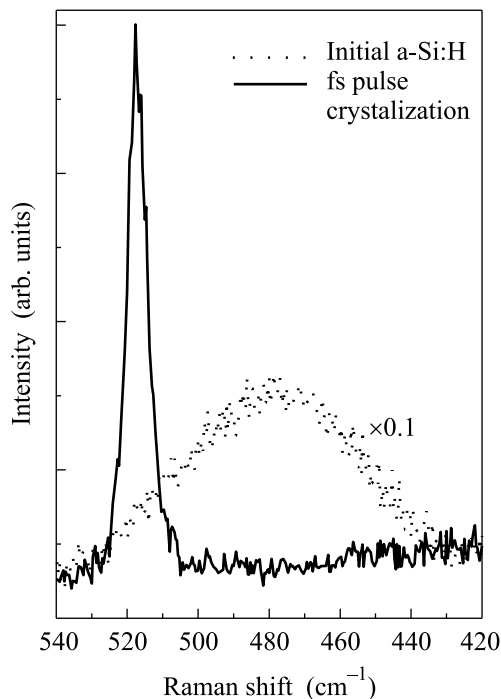


Рис.1. Спектры КРС исходной пленки $a\text{-Si:H}$ (линия из точек, для удобства восприятия спектр умножен на 10) и пленки, кристаллизованной фемтосекундными лазерными импульсами

ми лазера с плотностью 65 мДж/см². Перекрытие пучка при сканировании составляло около 98%, то есть каждая точка образца подвергалась воздействию приблизительно 50-ти импульсов. Видно, что в исходной пленке нет кристаллических включений, а обработанная лазером пленка практически полностью кристаллизована. Наблюдается пик с положением 517 см⁻¹, который обусловлен КРС от нанокристаллов кремния. Для нанокристаллов спектр КРС в оптической области характеризуется эффективной плотностью колебательных состояний и представляет собой пик с положением максимума, зависящим от их размеров [6]. По нашим оценкам, если учесть еще и сдвигку вследствие растяжения из-за разницы плотности аморфного и кристаллического кремния [3, 7], размеры нанокристаллов кремния составляют более 10 нм. Необходимо отметить, что при данной плотности энергии происходила частичная абляция пленки, при обработках с плотностью энер-

гии 100 мДж/см² и выше происходила полная абляция пленки, а при обработках с плотностью энергии менее 35 мДж/см² в пленках не обнаружено структурных изменений.

Для того чтобы определить, какая часть энергии импульса была поглощена в пленке, необходимо исследовать ее спектры пропускания и поглощения. К сожалению, непосредственно в процессе фемтосекундных лазерных обработок измерить, какая часть энергии импульса поглотилась пленкой, не представлялось возможным. Коэффициенты отражения и преломления были измерены для малой мощности падающего излучения – в линейном режиме (рис.2). Видно, что на длине волны 800 нм (энергия фото-

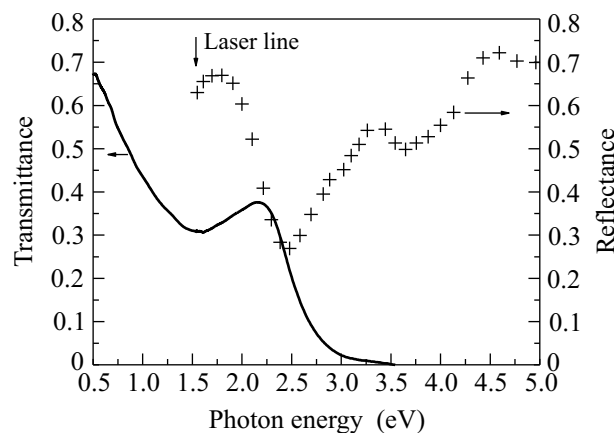


Рис.2. Спектры пропускания и отражения исходной пленки $a\text{-Si:H}$

на 1.55 эВ) пленка пропускает 30% света, а отражает 63% света. С учетом точности измерений в пленке (при малой интенсивности света) на данной длине волны поглощается $7 \pm 3\%$ энергии светового пучка. Край поглощения в данной пленке составляет около 2 эВ, что соответствует содержанию водорода около 20 атомарных процентов [8]. Слабое поглощение происходит на экспоненциальных “хвостах” в щели плотности состояний. Значит, при воздействии импульса 65 мДж/см² пленка должна поглотить около 5 мДж/см². Были проведены расчеты, какую плотность энергии необходимо затратить для нагрева пленки $a\text{-Si:H}$ толщиной 90 нм. Учитывалось изменение теплоемкости аморфного кремния от температуры, диссипацией энергии за счет теплопроводности пренебрегалось (так как длительность импульса мала). Результаты представлены на рис.3. Видно, что для того чтобы нагреть пленку до расплава, требуется 27 мДж/см², а поглощенной энергии 5 мДж/см² хватит лишь для нагрева пленки до 600 К. Даже при более высоких температурах (823 К) для полной крис-

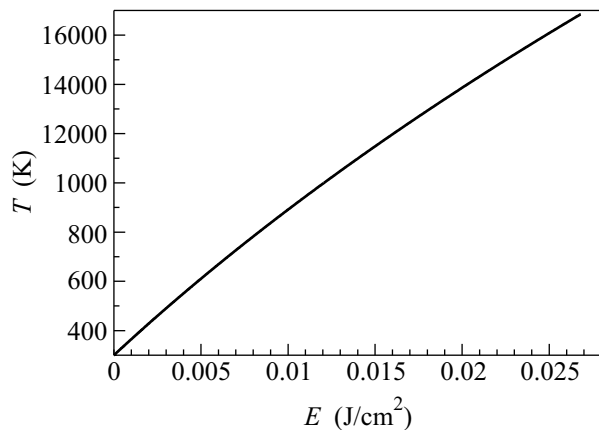


Рис.3. Рассчитанная температура пленки a -Si:H толщиной 90 нм в зависимости от поглощенной плотности энергии

таллизации пленок a -Si:H требуется время в десятки часов [3]. Значит, при сверхкоротких и мощных воздействиях коэффициент поглощения возрастает. Если из известной плотности потока мощности оценить напряженность электрического поля (в приближении линейно поляризованного излучения), то оно составит $5 \cdot 10^6$ В/см для импульса длительностью 120 фс и плотностью энергии 65 мДж/см². Оценить влияние сильного электрического поля на поглощение не представляется возможным, но, вероятно, более существенным является проявление эффекта дополнительного поглощения на свободных носителях в электрон-дырочной плазме, генерирующей мощным световым импульсом [9, 10]. Если оценить комплексный показатель преломления как

$$N = \sqrt{\varepsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}}, \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m_{\text{eff}}},$$

где e – элементарный заряд, n – концентрация электронов, m_{eff} – эффективная масса (около 0.2 для электронов в кремнии), то для концентрации 10^{22} см⁻³ (если предположить что $\omega \gg 1/\tau$) коэффициент поглощения возрастает более чем на порядок. При этом рост коэффициента отражения может быть компенсирован уменьшением влияния интерференции при росте поглощения. Как видно из рис.2, для нашей пленки вблизи энергии фотона 1.55 эВ (длина волны 800 нм) находится интерференционный максимум в отражении. Зависимость коэффициента отражения от концентрации электрон-дырочной плазмы можно рассчитать, как это сделано в работе [9]. Сложность заключается в том, что концентрация также зависит от времени, но, по оценкам, пленка может поглотить примерно треть энергии импульса, что составляет

примерно 22 мДж/см². Данной энергии все же недостаточно для нагрева пленки до точки плавления (см. рис.3), тем более для ее полного расплава. Для этого требуется плотность энергии около 53 мДж/см². Наши оценки хорошо совпадают с экспериментальными данными, по которым для наносекундных импульсов ультрафиолетового лазера пороговая плотность энергии для нелокального плавления аморфного кремния составляет 120–150 мДж/см² [11]. Здесь необходимо учесть, что коэффициент отражения ультрафиолетового излучения аморфным кремнием может достигать 70%.

Однако если считать, что вся энергия светового импульса идет на генерацию электронов и дырок, то для достижения концентрации свободных электронов в 10^{22} см⁻³ достаточно плотности энергии 22 мДж/см². Предположим, что даже при поглощении фотона на свободном электроне этот более горячий электрон способен передать свою энергию и сгенерировать еще одну электрон-дырочную пару (подобие оже-процесса). Согласно теоретическим расчетам, электронная и фононная температуры в этом случае сильно различаются, а кремний при концентрации свободных электронов около 10^{22} см⁻³ становится нестабильным (см. работу [12] и ссылки в ней). По-видимому, в таком нестабильном состоянии процессы кристаллизации могут идти “взрывным” способом, с выделением скрытой теплоты кристаллизации. Фронт кристаллизации в таком случае должен иметь форму звезд с многими лучами.

Данные электронной микроскопии подтверждают это, как видно из рис.4а. Видны крупные кристаллиты игольчатой формы, причем “иголки” собираются в “звезды” с многими лучами. На рисунке показана область края сканирования лазерным пучком. В непосредственной близости от области сканирования наблюдаются области более мелкодисперсных кристаллитов (рис.4б). Вероятно, в этой области кристаллизация инициировалась как лазерным пучком, так и нагревом выделявшейся в области “взрывной” кристаллизации скрытой теплотой кристаллизации. Следует отметить хорошую однородность полученной нано-кристаллической пленки и малую дисперсию кристаллитов по размерам в данной области.

Таким образом, пленки a -Si:H на нетугоплавкой стеклянной подложке были кристаллизованы фемтосекундными импульсами излучения лазера. Необходимо отметить, что в отличие от работы [5], в которой наблюдалась кристаллизация пленок a -Si:H на стеклянных подложках при подобных воздействиях, мы количественно определяли плотность энергии в импульсе. Был определен порог плотности энергии

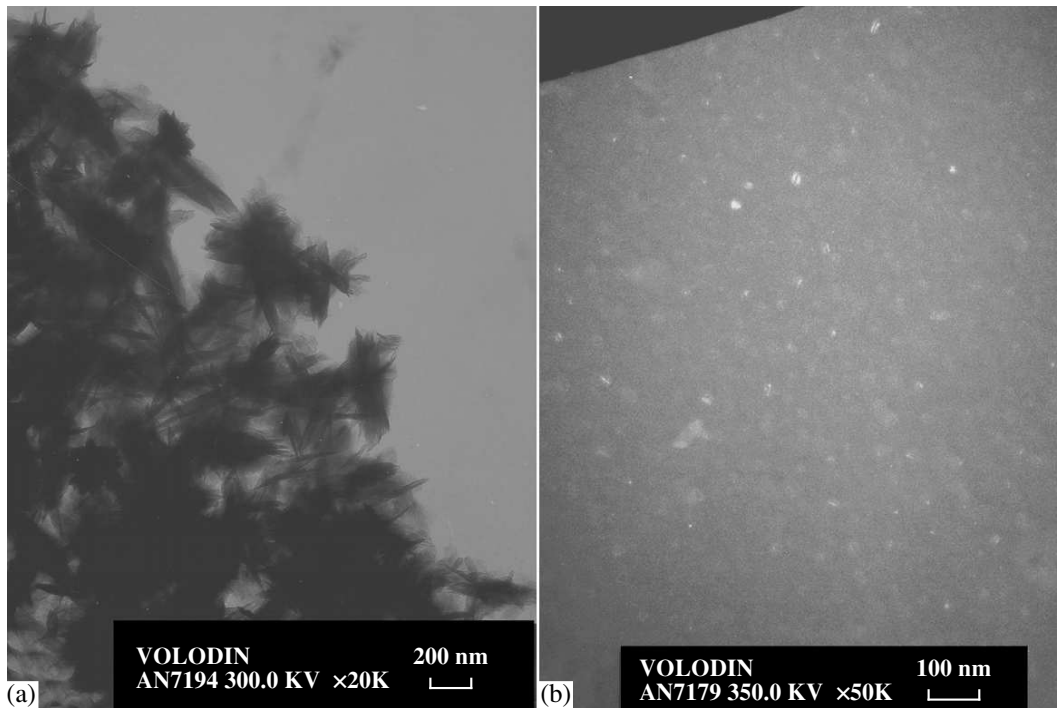


Рис.4. Электронно-микроскопическое изображение пленки кремния, кристаллизованной фемтосекундными лазерными импульсами: (a) – область фронта кристаллизации; b – область за фронтом “взрывной” кристаллизации (масштаб увеличен)

для абляции пленок. В росте коэффициента поглощения пленки α -Si:H, по-видимому, проявились эффекты нелинейности и ярко выраженной неравновесности мощных фемтосекундных лазерных импульсов. По-видимому, воздействие лазерного импульса в данном случае не является только тепловым, а фазовый переход кристаллизации идет “взрывным” способом посредством создания нестабильного материала, содержащего электрон-дырочную плазму с концентрацией порядка 10^{22} см $^{-3}$.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований (проект # 06-08-00178) и фонду ВМБФ # RUS-01/234 (Германия) за финансовую поддержку работ. Авторы благодарны студентам НГУ Бороданову С.Д., Шатскому Е.Н. и Семенову А.А. за помощь в проведении измерений и обработки данных.

1. М. Б. Агранат, С. И. Анисимов, С. И. Ашитков и др., Письма в ЖЭТФ **66**, 661 (1997).
2. С. В. Заботнов, Л. А. Головань, И. А. Остапенко и др., Письма в ЖЭТФ **86**, 76 (2006).

3. M. D. Efremov, V. V. Bolotov, V. A. Volodin et. al., J.Phys.:Condens. Matter **8**, 273 (1996).
4. J.-M. Shien, Z.-H. Chen, B.-T. Dai et. al., Appl. Phys. Lett. **85**, 1232 (2004).
5. G. J. Lee, S. H. Song, Y. P. Lee et. al., Appl. Phys. Lett. **89**, 151907-1 (2006).
6. V. Pailard and P. Puech, J. Appl. Phys. **86**, 1921 (1999).
7. М. Д. Ефремов, В. В. Болотов, В. А. Володин и др., Физика и техника полупроводников **36**, 109 (2002).
8. Дж. Джоунопулос и Дж. Люковски, *Физика гидрогенизированного аморфного кремния - 2*, М.: Мир, 1987, стр. 187. (J. D. Joannopoulos and G. Lucovsky, *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II*, Springer-Verlag, 1984).
9. С. И. Ашитков, А. В. Овчинников, М. Б. Агранат, Письма в ЖЭТФ **79**, 657 (2004).
10. М. Б. Агранат, Н. Е. Андреев, С. И. Ашитков и др., Письма в ЖЭТФ **85**, 328 (2007).
11. T. Sameshima and S. Usui, J. Appl. Phys. **70**, 1281 (1991).
12. T. Y. Choi, D. J. Hwang, and C. P. Grigoropoulos, Opt. Eng. **42**, 3383 (2003).