

ТЕМПЕРАТУРНИЙ ТА ЛАЗЕРНИЙ ВІДПАЛ НЕСТЕХІОМЕТРИЧНИХ ПЛІВОК SiO_x

О.О. Гаврилюк, О.Ю. Семчук

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, oleksandr_gavrylyuk@mail.ru*

За літературними даними розглянуто останні досягнення в області створення технологій отримання кремнієвих нанокристалів і нанокомпозитних плівок, що містять нанокристали кремнію в діелектричній матриці. Особливу увагу приділено двом найбільш перспективним методам – температурному та лазерному відпалу нестехіометричних плівок SiO_x .

Проведено теоретичне дослідження теплофізичних властивостей нестехіометричних плівок SiO_x . Розрахований розподіл температури на поверхні плівок SiO_x , опромінених лазерним променем з різною інтенсивністю. Показано, що при лазерному відпалі з інтенсивністю лазерного променя 59 MW/m^2 температура на поверхні плівок SiO_x може досягати 2100 K .

Вступ

Одним з актуальних напрямків сучасної фізики твердого тіла є вивчення наноструктурованих середовищ, одержуваних впровадженням наночастинок в пористі матриці. Як матриці найчастіше використовуються пористі напівпровідники і діелектрики, утворені шляхом видалення частини матеріалу з об'єму або отримані внаслідок спеціальних умов зростання. Електрооптичні властивості наноструктурованих середовищ, одержаних на основі таких матриць, можуть змінюватись в залежності від розмірів і топології пор (які є факторами, що визначають значною мірою розміри, форму та структуру формованих в матриці додаткових наноутворень). Тому дослідження фізичних механізмів, що визначають формування одержуваної структури в процесі компактування, становить значний інтерес.

На процесі формування нанооб'єктів в пористій матриці впливає низка чинників, обумовлених прагненням до мінімуму вільної енергії всієї системи і її складових (це середовище, в якому відбувається синтез або формування наноутворень, у тому числі сукупність іонів, молекул і реактивів). В першу чергу, таким чинником є властивості середовища, з якого здійснюється транспорт нанооб'єктів або компонент для їх формування. Так, крім дії на зародкоутворення об'єктів осадження, властивості суміжних з поверхнею середовищ впливають і на стан поверхні, визначаючи її адсорбційну ємність, електростатичну поляризацію та ін.

Структури з кремнієвими наночастинами (nc-Si – нанокристалічний кремній), вирощеними всередині SiO_2 , привертають увагу дослідників перспективами створення на їх основі функціонально нових пристроїв наноелектроніки. На основі структур $\text{SiO}_2/\text{Si-nc}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, сформованих іонним осадженням кремнію в SiO_2 , створені і успішно досліджені світлодіоди (LED) [1]. Аналогічні структури, отримані за допомогою високотемпературного відпалу, який поліпшує шари SiO_x ($x < 2$), описані в [2, 3]. Останнім часом для створення структур з кремнієвими нанокластерами використовується лазерне випромінювання. З його допомогою можна як наноструктурувати кристалічний кремній, так і проводити лазерний відпал нестехіометричних плівок SiO_x .

Відомі роботи, в яких отримані діючі світловипромінюючі прилади на основі структур з нанокристалічним кремнієм. Для виробництва дисплеїв з великою площею світіння на основі кремнію досить перспективною є технологія вакуумного термічного

розпилення SiO на різні підкладки. У цьому випадку формується нестехіометричний шар SiO_x (x < 2). Це нестабільна фаза, яка довгий час може зберігатися при кімнатній температурі. Для опису структури плівок SiO_x було запропоновано дві моделі: модель суміші (Si + SiO₂) і модель випадкового зв'язування, в якій кожен атом кремнію тетраедрично координований з у атомами кремнію і з (4-у) атомами кисню. В моделі випадкового зв'язування добре описуються результати оптичних вимірювань, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії і електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) аморфних шарів SiO_x. Нагрівання плівок SiO_x може призвести до виділення фази високодисперсних частинок Si, які при подальшому нагріванні формують кристаліти кремнію [4].

Розробка технології отримання кремнієвих наночастинок і нанокомпозитних плівок, які містять нанокристали кремнію в діелектричній матриці, є важливим і актуальним завданням наноелектроніки. Для ефективного використання наноструктур в кремнієвій електроніці необхідне всебічне дослідження фізичних властивостей плівок SiO_x.

Температурний відпал плівок SiO_x

Високотемпературний відпал плівок SiO_x розглядається як фактичний і перспективний метод для майбутнього [5]. У більшості праць, де вивчалась люмінесценція в структурі SiO₂/nc-Si/SiO₂/Si, головна увага приділялась впливу розмірного для кроку квантування рівня кремнієвих наночастинок на появу електролюмінесценції в області високих енергій (блакитній або ультрафіолетовій частині спектра). В той же час квантові стани, що завжди з'являються на межі Si і SiO₂, і рівні енергії, пов'язані з існуванням окремих додаткових атомів кремнію в SiO₂, вивчені мало [6]. Вивчались також кінетичні процеси створення кремнієвих наночастинок в SiO₂. Відносно більша кількість кремнію, ніж це необхідно для стехіометричної фази SiO₂, може викликати появу додаткових атомів Si і утворення Si-наночастинок. Швидкість міграції атомів Si в діелектричній матриці істотно впливає на процес утворення граничного стану між Si наночастинами і SiO₂, що робить можливим формування множинних вставок окремих атомів Si в матриці SiO₂. Експериментально встановлено [7], що структури SiO₂/nc-Si/SiO₂/Si з тунельним діелектричним шаром виявляють ефект пам'яті (рис. 1, 2). Наночастинки кремнію (аморфні і кристалічні) формуються в процесі термостимульованого розкладу SiO_x на фази кремнію і SiO₂.

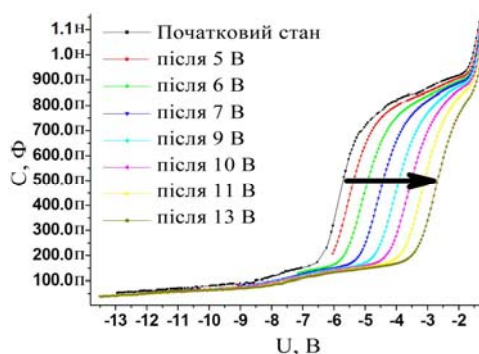


Рис. 1. С–U-характеристики структури з тунельним діелектриком після значного зсуву назад (зсув С–U-характеристики пов'язаний із запам'ятовуванням процесу) [7].

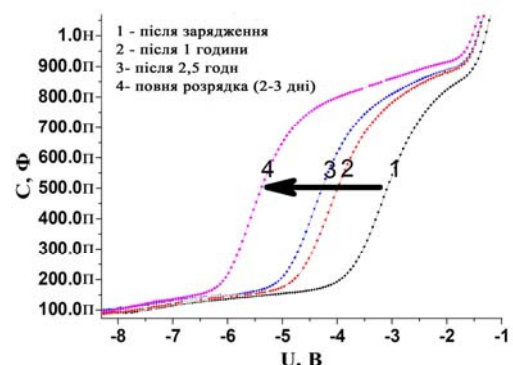


Рис. 2. Динаміка процесу в структурі з тонким шаром тунельного діелектрика (відновлення С–U-характеристики структури при кімнатній температурі 293 К) [7].

Виділення фази кремнію супроводжується відновленням стехіометрії навколишньої оксидної матриці. Температура відпалу визначає структуру наночастинок [8]. Дифузійно-лімітоване зростання аморфних включень Si починається при температурі 800 °С, при більших температурах відпалу зростання включень супроводжується кристалізацією. При цьому кристалічна фаза Si вкрай нестійка, а стабільні нанокристали Si формуються лише при 1100 °С (рис. 3), що узгоджується з припущенням про сильну залежність температури кристалізації Si від розміру включення [9]. При відпалі тривалістю 1 хв при 1250 °С відбувається повний розклад SiO_x на фази Si і SiO_2 .

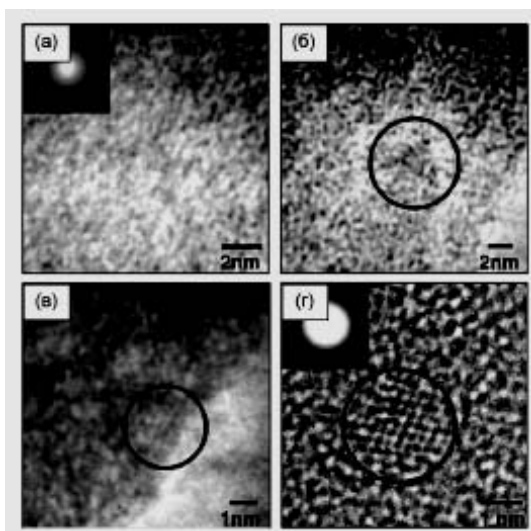


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення високої роздільної здатності однієї і тієї ж ділянки зразка SiO_x : а – зразу після осадження, б – після відпалу при 700 °С, в – при 900 °С, г – при 1100 °С. Продемонстровано процес зародження і росту нанокристалів Si [10].

Найбільш вивчений метод, повністю сумісний з планарною кремнієвою технологією, полягає у формуванні наночастинок кремнію з розмірами менше 10 нм, занурених у широкозонну діелектричну матрицю (у простому випадку – SiO_2). В рамках даного підходу реалізується сильне просторове обмеження носіїв, квантово-розмірний ефект, який збільшує ймовірність міжзонної випромінювальної рекомбінації. Технологічні рішення, що лежать в основі цього методу, включають окиснення осаджених шарів нанокристалічного кремнію або створення збагачених кремнієм шарів SiO_x (найчастіше методами осадження і іонної імплантації) з подальшим високотемпературним відпалом, що призводить до преципітації кремнію у вигляді нанокристалів (рис. 4) [11].

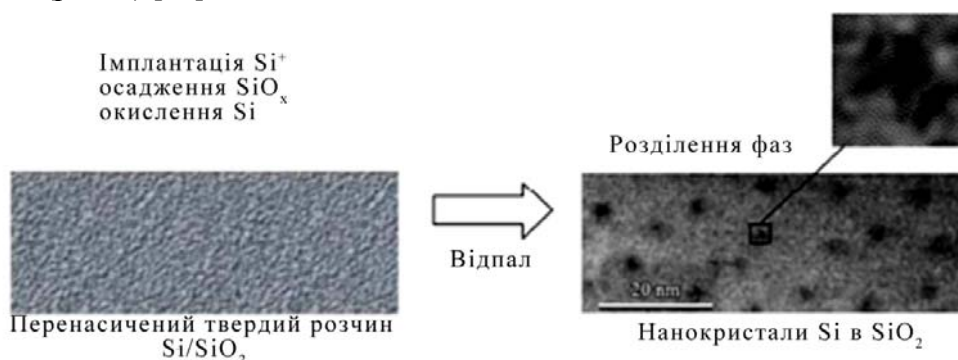


Рис. 4. Схема формування нанокристалів кремнію в SiO_2 . Електронно-мікроскопічне зображення [11].

До найбільш розповсюджених методів створення *nc*-Si належать: отримання пористого кремнію, лазерна абляція, плазмохімічне осадження з газової фази плівок нестехіометричного оксиду SiO_x , імплантація в матрицю SiO_2 іонів Si^+ , резистивне розпилення порошку SiO в атмосфері кисню і одночасне магнетронне розпилення мішені Si, SiO_2 [12].

В залежності від розмірів сформованих наночастинок кремнію, їх структури (кристалічна або аморфна), концентрації, а також якості інтерфейсу *nc*-Si/матриця фотолюмінесценція (ФЛ) таких структур може спостерігатись як в ближній інфрачервоній, так і в видимій областях спектра. При зменшенні їх розмірів положення максимуму випромінювання зміщується в короткохвильову область спектра. Одним із методів контролю розмірів наночастинок кремнію, які знаходяться в матриці оксиду, є використання осадження в вакуумі монооксиду кремнію (SiO) і отримання субоксидних плівок SiO_x пористої циліндричної структури [8]. При високотемпературному відпалі таких плівок утворюються наночастинки Si в обмеженому об'ємі SiO_x циліндрів малого діаметра, що приводить до формування наночастинок кремнію меншого розміру, ніж в суцільних плівках того ж складу.

Отримані осадженням плівки SiO_x через присутність вільного простору (пор) між оксидними циліндрами легше піддаються різного виду хімічним обробкам, наприклад парами ацетону або аміаку, внаслідок чого відбувається модифікація межі поділу *nc*-Si/ SiO_x , яка впливає на світловипромінюючі властивості SiO_x . Пористі SiO_x плівки легше піддаються і хімічному травленню порівняно з плівками SiO_x суцільної структури.

При термічному відпалі вихідна плівка SiO_x трансформується в матрицю SiO_y ($y > x$) з вбудованими в матрицю наночастинами Si, причому, починаючи з певних температур відпалу, параметр y досягає значення 2, тобто процес розділення фаз закінчується формуванням кремнієвих нанокластерів в матриці SiO_2 [20]. В подальшому відбувається «дозрівання по Оствальду», яке проходить дуже повільно через малі коефіцієнти дифузії Si в SiO_2 [12]. Для травлення отриманих *nc*-Si- SiO_x -структур з кристалічними і аморфними *nc*-Si використовують розчин плавикової кислоти (HF), який селективно діє на такі структури, тобто розчиняє оксидну матрицю і не травить *nc*-Si [8].

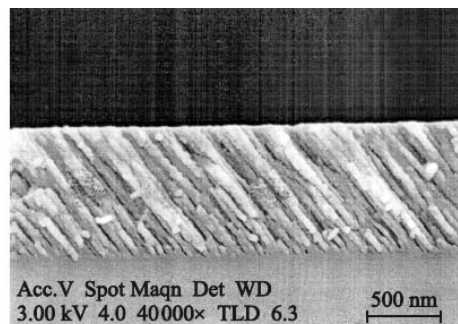


Рис. 5. Електронно-мікроскопічне зображення перерізу плівки SiO_x , отриманої термічним осадженням в вакуумі під кутом 75° [8].

На рис. 5 показано електронно-мікроскопічне зображення перерізу плівки SiO_x , отриманої осадженням в вакуумі, під кутом 75° [8]. Видно, що структура плівки складається з чітких циліндрів, які мають визначену орієнтацію росту, а їх діаметр змінюється в діапазоні 10–100 нм. Розміри циліндрів і їх орієнтація, а також пористість (об'єм пор) плівки залежать від кута осадження. Для кута 75° пористість складає 51 – 53 % [8].

Для визначення параметрів стехіометрії x невідпалених плівок SiO_x використовують метод інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії і спектроскопії резерфордського зворотного розсіювання (РЗР) [12]. За спектрами поглинання в області $700 - 1400 \text{ см}^{-1}$ визначають положення піків поглинання для кожного зразка. За зв'язком між складом плівок SiO_x і положенням піків ІЧ поглинання визначають відповідні значення параметра стехіометрії x для досліджуваного зразка. Методом РЗР отримують спектри, за якими теж знаходять значення параметра x для зразка. Кінцеве значення параметра стехіометрії визначають як середнє від знайдених за допомогою двох методів x [12].

Для зручності співставлення з іншими літературними даними параметри стехіометрії x вихідних плівок SiO_x перераховують в значення об'ємної частки V_{Si} «надлишкового» кремнію (який може виділитись в процесі відпалу у вигляді нанокристалів) [13, 14].

В роботі [12] наведена також залежність середніх розмірів нанокристалів кремнію від температури відпалу плівок SiO_x з різними значеннями показника стехіометрії x .

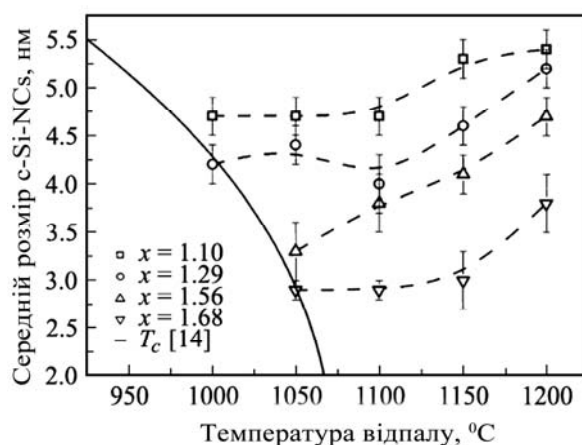


Рис. 6. Залежність середніх розмірів нанокристалів кремнію від температури відпалу плівок SiO_x з різними значеннями показника стехіометрії x . Суцільна крива відповідає теоретичній залежності радіуса кристалізації (параметри моделі $A=5,5 \text{ нм}$, $T_c=1075 \text{ }^\circ\text{C}$). Штрихові лінії наведені для наглядності [12].

З рис. 6 видно, що при збільшенні вмісту кремнію в плівках SiO_x (при зменшенні параметра x) середній розмір нанокристалів збільшується. Це пояснюється тим, що при надлишку кремнію густина нановключень кремнію висока, що приводить до їх більш активної взаємодії в процесі росту і формування нанокристалів. Ріст середніх розмірів кристалічних нановключень кремнію при збільшенні температури відпалу починається з моменту повної кристалізації аморфних наночастинок кремнію. При більш низьких температурах відпалу середній розмір наночастинок Si в плівці залишається відносно незмінним через конкуренцію двох процесів: зменшення розмірів кристалізації аморфних наночастинок Si і збільшення уже сформованих кремнієвих наночастинок [12].

При певному складі плівок утворені наночастинок nc-Si стають джерелом фотолюмінесценції (ФЛ) в області $700 - 900 \text{ нм}$ [8, 15]. Зв'язок між наявністю nc-Si і ФЛ досить надійно встановлена, але механізм формування nc-Si в плівках SiO_x поки що недостатньо вивчений. Недивлячись на довгу історію дослідження Si-SiO₂, залишається нев'яясненим питання про процеси газової твердофазної дифузії в матриці діоксиду кремнію, а також про частинки-носії кисню і кремнію в оксидній плівці на кремнієвій підкладці. Новітні роботи –свідчать про велику роль монооксиду SiO в формуванні nc-Si в SiO_x [16]. Розрахунки для уточнення енергетичних бар'єрів дифузії надлишкового

кремнію в SiO_x -плівках представлені в [17], а кінетика формування nc-Si в SiO_x плівках розглядалась в роботі [18].

При відпалі плівок SiO_x можна виділити два етапи. Перший етап – фрагментарне ущільнення матриці SiO_2 , утворення нанопор в місцях скупчення надлишкового кремнію і зібрання Si-кластерів з великим числом обірваних зв'язків. Другий етап – поступове «обтікання» матрицею діоксиду частинок кремнію. Тривалість другого етапу в десятки разів більша, ніж першого. Тривалість різних етапів відпалу сильно залежить від флуктуацій складу, густини і структури шарів.

В роботі [19] для аналізу структури поверхні була використана атомно-силова мікроскопія (АСМ). АСМ-зображення морфології вихідної плівки SiO_x (рис. 7а) було отримане іонно-плазмовим розпиленням. Це досить однорідна поверхня, утворена з дрібних зерен висотою до 0,4 нм. В результаті високотемпературного відпалу при температурах 1000 і 1100 °С впродовж 30 хв морфологія поверхні змінюється з появою нановключень (рис. 7 б, в). Відпал при температурі 1000 °С стимулював формування наночастинок висотою 0,8 нм з їх поверхневою густиною $N \approx 4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. При збільшенні температури відпалу (1100 °С) густина наночастинок не змінюється, а висота зростає до 1,1 нм.

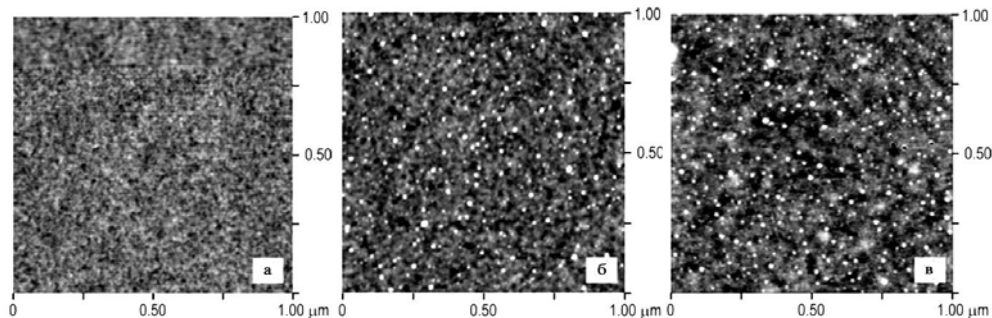


Рис. 7. АСМ-зображення поверхні плівки: вихідна плівка SiO_x (а); відпал при температурах 1000 (б) і 1100 °С (в) [19].

Таким чином, термічний відпал приводить до утворення наночастинок з іншим хімічним складом, а саме з надлишком кремнію на тлі вихідної поверхні [19]. Порівнюючи вплив кількості кремнію у вихідних плівках SiO_x на формування рельєфу в зв'язку з високою температурою відпалу, можна зробити висновок, що висока концентрація кремнію в початкових плівках збільшує формування частинок, але їх густина зменшується.

Лазерний відпал плівок SiO_x

Кристалічний кремній (с-Si) є основним матеріалом сучасної напівпровідникової мікроелектроніки і залишиться таким ще декілька наступних десятиліть. Однак швидка мініатюризація компонентів сучасних інтегральних схем і оптичних систем потребує знаходження нових шляхів наноструктурування цього матеріалу. Окрім традиційно використовуваних літографічних технологій, існують і інші шляхи високоточної обробки с-Si. Одним з таких методів є обробка поверхні потужними надкороткими лазерними імпульсами тривалістю менше 100 фс [20, 21]. В цьому випадку за рахунок розділення в часі процесів поглинання випромінювання в речовині і термічної дифузії виникає значне зменшення області термічного руйнування, що в результаті забезпечує високу якість структур, сформованих при фемтосекундній лазерній дії. Також добре відомий механізм утворення поверхневих ґраток за рахунок інтерференції падаючої і розсіяної поверхневих електромагнітних хвиль [20]. В цьому випадку період утворених структур наближається до довжини хвилі лазерного випромінювання. Не менший

інтерес становить лазерно-індуковане формування кремнієвих структур нанометрового масштабу. Електронні і оптичні властивості нанокристалів кремнію істотно відрізняються від властивостей c-Si. Аналіз методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) поверхні c-Si [22], опроміненої фемтосекундними лазерними імпульсами, виявив на ній присутність частинок, істотно менших 1мкм.

На рис. 8 наведено зображення зразка в зондовому мікроскопі після опромінення одним імпульсом. На опроміненій поверхні в цьому випадку спостерігається багато неоднорідностей.

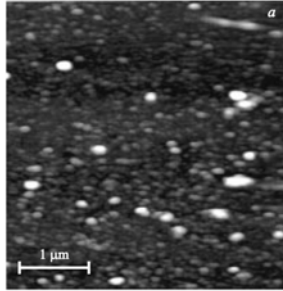


Рис. 8. АСМ- зображення поверхні кремнієвої мішені, опроміненої одним фемтосекундним лазерним імпульсом [22].

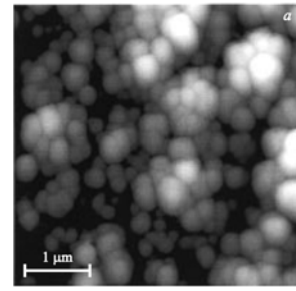


Рис. 9. АСМ-зображення поверхні кремнієвої мішені, опроміненої 100 імпульсами [22].

При більш тривалому опроміненні кремнієвих пластин фемтосекундними лазерними імпульсами число наночастинок на поверхні монотонно збільшується. Як видно з рис 9, де наведено АСМ-зображення при опроміненні 100 імпульсами, структура поверхні в цьому випадку представляє собою агломерати наночастинок.

Потрібно знайти шляхи більш ефективного формування наночастинок, розміром менших 5 нм, при опроміненні кремнієвих поверхонь фемтосекундними лазерними імпульсами, адже частинки таких розмірів з урахуванням їх латерального розміру і малої висоти можна наближено розглядати як квантові ями, де прояви квантово-розмірних ефектів можуть приводити до істотних змін оптичних і електричних властивостей кремнію внаслідок розширення забороненої зони [22].

Зростання товщини шару наночастинок і їх агломерація при збільшенні часу експозиції дозволяє припустити, що в процесі взаємодії потужних надкоротких імпульсів з поверхнею пластини c-Si відбувається розігрів приповерхневої області. Після закінчення дії лазерного імпульса це приводить до абляції речовини з утворенням поблизу поверхні високотемпературної хмари атомів кремнію. Атоми, які випарувались, знаходячись в атмосфері, швидко втрачають свою кінетичну енергію і в результаті зіткнень з атомами повітря об'єднуються в агломерації, формуючи наночастинки. Оскільки даний процес проходить при високих температурах, наночастинки знаходяться в рідкій фазі і при осадженні на поверхню c-Si розтікаються по ній і, охолоджуючись, переходять в тверду фазу. Слід відзначити, що сформовані під дією фемтосекундних лазерних імпульсів наночастинки досить сильно зв'язані з поверхнею Si; дія ультразвуком не змінює рельєфу зразків. [22].

Використовуючи лазерний відпал імпульсами тривалістю в десятки наносекунд, автори [23] показали, що при цьому відбувається часткове розкладання SiO_x на кремній і оксид кремнію, причому процес має пороговий характер. Автори відзначають, що відпал імпульсним лазером не дозволяє контролювати температуру плівки, а також досліджувати розподіл температури по плівці. Результати показують, що температура на поверхні приблизно дорівнює 1550°C , а на глибині 100 нм спадає до 1000°C . Також показано, що під впливом лазерного випромінювання відбувається випаровування матеріалу (абляція). В [24] для отримання нанокристалів кремнію

використовувався відпал оксидних шарів короткими імпульсами ексимерного лазера (тривалість 30 нс, довжина хвилі 308 нм). Було показано, що такий відпал не приводить до утворення наночастинок кремнію навіть при високих температурах нагрівання, аж до плавлення шару оксиду кремнію.

УФ-поглинаючі монооксиди кремнію (SiO_x , $x \approx 1$) тонких плівок на підкладках кремнію, опромінені AgF ексимерним лазером (довжина хвилі 193 нм) розглянуто в [25]. Якість отриманої плівки після такого лазерного відпалу залежить від вмісту кисню в навколишньому середовищі. Опромінення на повітрі при атмосферному тиску призводить до утворення частинок оксиду субмікронних розмірів у приповерхневій області плівки. Таке опромінення застосовується щоб сформувати ділянки плівки із змінним коефіцієнтом заломлення, або для формування регулярних частинок з субмікронним періодом.

На рис. 10 представлено одержане в [25] СЕМ-зображення плівки SiO_x товщиною 406 нм після опромінення з параметрами лазера: 193 нм при 120 мДж/см².

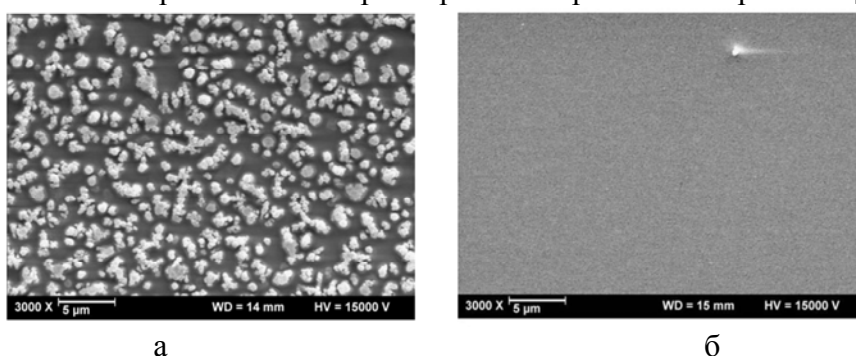


Рис. 10. СЕМ-зображення плівок SiO_x [25] : а - опромінення в повітрі, 80000 імпульсів, б - опромінення в азоті, 50000 імпульсів.

Отже окиснення шарів SiO_x можливе ексимерним лазерним опроміненням [25]. В дуже розбавленій киснем атмосфері отримують гладкі плівки оптичної якості. Цей тип обробки підходить, наприклад, для виготовлення оптичних фазових елементів, які поєднують в собі гладку поверхню і зміни показника заломлення. У збагаченому киснем навколишньому середовищі окиснення плівок SiO_x відбувається швидше. У поєднанні з високою роздільною здатністю опромінення, це може бути використано для виготовлення масивів наночастинок SiO_2 [25].

Дослідження впливу лазерного відпалу на нанокристалічні Si плівки, виготовлені в середовищі інертного газу аргону, проводились в роботі [20]. Встановлено, що одно- і багаторазові імпульси лазерного відпалу поліпшують кристалічність у плівках і підвищують люмінесцентну здатність. Одноімпульсний відпал легко може викликати пошкодження плівки, але низька густина енергії кількох імпульсів відпалу може забезпечити її відпал без ушкоджень.

Використовуючи імпульсний Nd:YAG лазер ($\tau = 8$ нс, $\lambda = 355$ нм) з густиною енергії випромінювання від 30 до 360 мДж/см², розміри наночастинок кремнію в а- $\text{SiO}_x\text{:H}$ (гідрогенізований субстехіометричний аморфний оксид кремнію) можна збільшити від 20 до 200 нм [26]. Тим не менше, досить важко проводити відпал при низькій інтенсивності в зв'язку з малим коефіцієнтом поглинання SiO_2 на такій довжині хвилі (наприклад, $\alpha < 10^{-6}$ см⁻¹ при $\lambda < 532$ нм) [27]. В [27] CO_2 лазер був використаний як джерело відпалу для синтезу nc-Si. Отримана плівка була вирощена на кварцовій підкладці. Розмір і густина nc-Si в плівці після обробки лазером CO_2 вивчалися за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа високої роздільної здатності. При цьому поріг лазерної абляції лазера CO_2 наступає при інтенсивності, близькій до 6 кВт/см². Максимальна температура порогу абляції 1285 °С оцінювалась за допомогою

теплофізичної моделі [27]. Температура поверхні шару плівки під час лазерної обробки визначалась за раніше розробленою методикою [28, 29], у якій нехтується перенесенням тепла за рахунок конвекції і теплового випромінювання. Максимальна температура поверхні (T_{peak}) шарів плівки опромінених гаусівським пучком визначається виразом [27]

$$T_{peak}(r) = \frac{\alpha(1-R)}{\rho C_p} \times \frac{2P\tau}{\pi w^2} \times \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2}\right), \quad (1)$$

де α – коефіцієнт поглинання, ($R = \left[\frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \right]$) – коефіцієнт відбивання, w – радіус гаусівського пучка, r – радіальна відстань, τ – час освітлення, ρ – густина, C_p – питома теплоємність, P – інтенсивність лазера. Таким чином, з рівняння (1) випливає, що температура (T_{peak}) поверхневого шару плівки пропорційна P , тому може бути передбачена. Якщо P збільшується від 1,5 до 13,5 кВт/см², то відповідно збільшується і температура T_{peak} від 130 до 3350 °С (рис. 11):

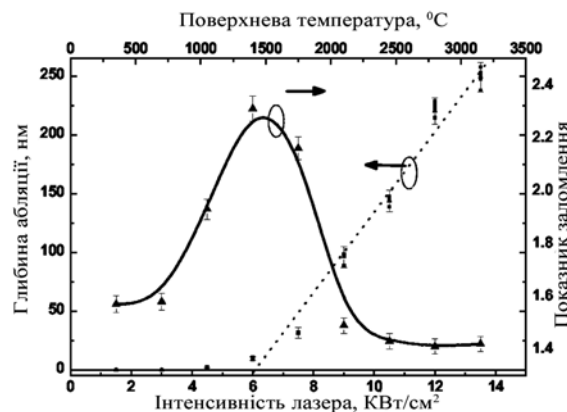


Рис. 11. Залежність глибини абляції та показника заломлення плівки від інтенсивності лазерного випромінювання [27].

З рис. 11 [27] видно, що показник заломлення лазерного відпалу для шару плівки на довжині хвилі 633 нм змінюється з 1,57 до 2,31 при збільшенні P з 1,5 до 6 кВт/см². Показник заломлення плівки змінюється з 1,93 до 2,31 при зростанні температури відпалу від 900 до 1300 °С. Це означає, що осадження nc-Si відбувається при більших інтенсивностях випромінювання лазера CO₂. І навпаки, показник заломлення відпалених плівок різко зменшується до 1,42 при інтенсивностях лазерного випромінювання вище, ніж поріг інтенсивності абляції 6 кВт/см². Тоді CO₂ лазер завдає серйозної шкоди плівкам і також знижує надлишкову густина кремнію через сильний процес окиснення. А глибина абляції в плівках змінюється в залежності від інтенсивності лазерного випромінювання (P_{laser}) [27].

Моделювання лазерного відпалу плівок SiO_x

Моделювання процесу розповсюдження тепла в нестехіометричній плівці SiO_x при її нагріванні лазерним променем проводилось в двовимірному режимі, тобто розраховувався температурний профіль по координатах x , y (рис. 12).

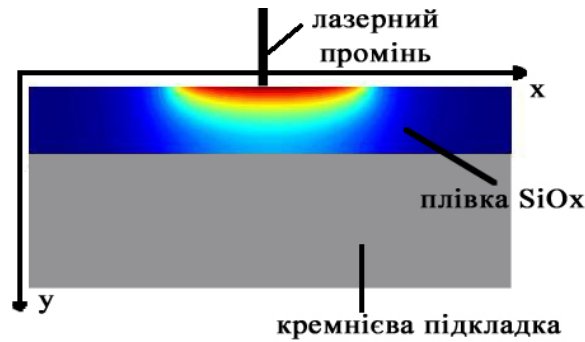


Рис. 12. Фізична модель для розрахунку температурних профілів у плівці SiO_x.

Для моделювання температурних профілів у даній плівці були використані наступні параметри лазерного випромінювання:

- тривалість імпульсу 10 нс,
- інтенсивність лазерного променя змінювався в діапазоні 14 –59 МВт/см².

Розповсюдження температурного поля в плівці при її нагріванні одиничним лазерним пучком, описується рівнянням

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla [k(T) \nabla T] = \alpha I_0(t)(1 - R) \exp(-\alpha y), \quad (2)$$

де $\alpha = \frac{2\omega n}{c} = \frac{4\pi n}{\lambda} = \frac{1}{\delta}$, $I_0(t)$ – розподіл інтенсивності лазерного пучка, T – абсолютна температура зразка, $\rho(T)$ – густина, $c_p(T)$ – теплоємність при постійному тиску, $k(T)$ – коефіцієнт теплопровідності, τ – тривалість лазерного імпульсу, R – відбиваюча властивість поверхні, α – коефіцієнт поглинання лазерного випромінювання поверхнею, λ – довжина хвилі, n – коефіцієнт послаблення, c – швидкість світла, ω – циклічна частота, δ – глибина проникнення лазерного випромінювання в речовину.

Граничні умови на верхній і нижній поверхні зразка задаються рівнянням

$$-n \cdot q = h(T - T_{amb}) + \sigma \sigma_{SB} (T^4 - T_{amb}^4), \quad (3)$$

де σ – коефіцієнт поверхневої емісії, $\sigma_{SB} = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К²) – константа Стефана – Больцмана, n – вектор нормалі, h – коефіцієнт передачі тепла, T_{amb} – температура навколишнього середовища. Інтенсивність лазерного випромінювання задається виразом

$$I_0(t) = \frac{I_0}{\tau} \cdot e^{-\frac{4(t-\tau)^2}{\tau^2}}, \quad (4)$$

де I_0 – інтенсивність одиничного лазерного імпульсу.

На вертикальних поверхнях зразка задаються симетричні умови теплоізоляції

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0. \quad (5)$$

Початкові умови приймаються у вигляді

$$T_0 = T_{amb}. \quad (6)$$

Система рівнянь (2) – (6) описує процес імпульсного лазерного відпалу плівки SiO_x.

Нестационарне рівняння теплопровідності для поставленої задачі розв'язувалося чисельно методом кінцевих елементів.

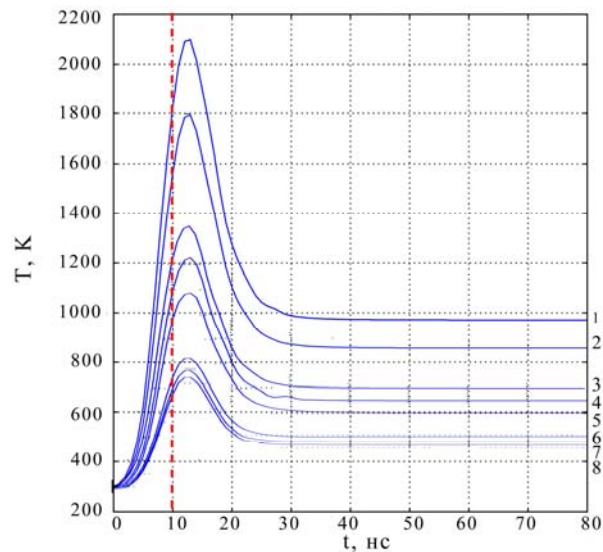


Рис. 13. Залежності розрахованої температури на поверхні зразка від часу при різних інтенсивностях лазерного опромінення за допомогою рівняння (3): 1 – 59 МВт/см²; 2 – 49 МВт/см²; 3 – 35 МВт/см²; 4 – 31 МВт/см²; 5 – 27 МВт/см²; 6 – 17.2 МВт/см²; 7 – 15.7 МВт/см²; 8 – 14.7 МВт/см². Вертикальною лінією вказано тривалість лазерного імпульсу.

Розрахований розподіл температури на поверхні плівок SiO_x, опроміненних лазерним променем з різною інтенсивністю, показано на рис. 13. Як видно, збільшення інтенсивності лазерного опромінення спричиняє зростання температури. Після завершення дії лазерного імпульсу ($\tau=10$ нс) температура на поверхні ще деякий час зростає. В подальшому відбувається охолодження плівки внаслідок відтоку тепла з поверхні плівки і передачі тепла в кремнієву підкладку. Через 30 нс від початку відпалу температура на поверхні плівки стабілізується. Стабілізована температура залежить від інтенсивності лазерного випромінювання: більш високій інтенсивності відповідає більш висока температура. Температура зразка при високій інтенсивності лазерного випромінювання, достатня, щоб стимулювати фазові переходи плівки SiO_x в нанокompозитну плівку SiO₂(Si) з кремнієвими нанокристаллами [20, 29].

Висновки

Термічний відпал нестехіометричних плівок SiO_x призводить до утворення наночастинок з іншим хімічним складом, а саме з надлишком кремнію на тлі вихідної поверхні. Порівнюючи вплив кількості надлишкового кремнію у вихідних плівках SiO_x на формування рельєфу в зв'язку з високою температурою відпалу, можна зробити висновок, що висока концентрація кремнію в початкових плівках збільшує розміри наночастинок, але їх густина зменшується. Високотемпературний відпал в печах (понад 1000 °С) є необхідним процесом для осадження nc-Si в SiO_x. Обробка SiO_x типовим термічним відпалом не є локалізованою обробкою і може привести під час відпалу до руйнування компонентів електронних схем, які знаходяться на цій же підкладці.

Для осадження nc-Si в SiO_x використовується також лазерний відпал, який дозволяє робити локалізовану обробку зразка, не руйнуючи інші елементи, що знаходяться на одній підкладці з плівкою, яка відпалюється. Труднощі, які виникають в моделюванні розподілу температури у плівці і прогнозуванні утворення кількості і густини

нанокристалів кремнію на різних глибинах зразка, зв'язані з тим, що під час лазерного відпалу температура на поверхні і в об'ємі зразка розподіляється нерівномірно. Тому лазерний відпал плівок SiO_x потребує подальшого дослідження.

В результаті теоретичного моделювання лазерного відпалу нестехіометричних плівок SiO_x було показано, що температура на їх поверхні може досягати 2100 К. Така висока температура достатня для розділення фаз плівки SiO_x на оксид кремнію і кремнієві нанокристали.

Література

1. Diaz T., Garcia Salgado G., Coyopol A., Rosendo E., Juarez H. PL Properties of SiO_x obtained by HFCVD technique // *Materials Science Forum*. – 2010. – V. 636–637. – P. 444–449.
2. Garcia Salgado G., Diaz T., Coyopol A., Rosendo E., Juarez H., Carrillo J., Oliva A.I. Effect of annealing in atomic hydrogen or nitrogen atmospheres on SiO_x nanoclusters obtained by HFCVD // *J.Nano Research*. – 2009. – V. 5. – P. 105–111.
3. Lisovsky I.P., Litovchenko V.G., Zlobin S.O., Voitovych M.V., Khatsevich I.M., Indutnyy I.Z., Shepeliavyy P.E., Kolomys O.F. Effect of low-temperature annealing on light-emitting properties of n-Si/ SiO_x porous nanocomposite films // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2011. – V. 14, N 1. – P. 127–129
4. Братусь В.Я., Юхимчук В.А., Бережинский Л.И., Валах М.Я., Ворона И.П., Индутный И.З., Петренко Т.Т., Шепелявый П.Е., Янчук И.Б. Структурные превращения и образования нанокристаллитов кремния в пленках SiO_x // *Физика и техника полупроводников*. – 2001. – Т. 35, Вып. 7. – С. 854–860.
5. Kolomzarov Yu., Oleksenko P., Sorokin V., Tytarenko P., Zelinsky R. Disappearance of aligning properties of deposited SiO_x films as caused by external factors // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2006. – V. 9, N 3. – P. 60–65.
6. Nesheva D., Raptis C., Perakis A., Bineva I., Aneva Z., Levi Z., Alexandrova S., Hofmeister H. Raman scattering and photoluminescence from Si nanoparticles in annealed SiO_x thin films // *J. Appl. Phys.* – V. 92, N 8. – P. 4678–4683.
7. Bunak S.V., Buyanin A.A., Ilchenko V.V., Marin V.V., Melnik V.P., Khacevich I.M., Tretyak O.V., Shkavro A.G. Electrical properties of semiconductor structures with Si nanoclusters in SiO_2 grown by high temperature annealing technology of SiO_x layer, $X < 2$ // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2010. – V. 13, N 1. – P. 12–18.
8. Индутный И.З., Михайловская Е.В., Шепелявый П.Е., Данько В.А. Видимая фотолюминесценция селективно травленных пористых nc-Si- SiO_x – структур // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44, Вып. 2. – С. 218–222.
9. Inokuma T., Wakayama Y., Muramoto T., Aoki R., Kurata Y., Hasegawa S. Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 83, № 4. – P. 2228–2234.
10. Sato K., Izumi T., Iwase M., Show Y., Morisaki H., Yaguchi T., Kamino T. Nucleation and growth of nanocrystalline silicon studied by TEM, XPS and ESR // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. – V.216. – P.376–381.
11. Горшков О.Н, Тетельбаум Д.И., Михайлов А.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». – Нижний Новгород, 2006. – 83 с.

12. Жигунов Д.М., Н.В. Швыдун Н.В., А.В. Емельянов А.В., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К., Семиногов В.Н. Фотолюминесцентное исследование структурной эволюции аморфных и кристаллических нанокластеров кремния при термическом отжиге слоев субоксида кремния различной стехиометрии // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, Вып. 3. – С. 369–375.
13. Семиногов В.Н., Соколов В.И., Глебов В.Н., Малютин А.М., Троицкая Е.В., Молчанова С.И., Ахманов А.С., Панченко В.Я., Тимошенко В.Ю., Жигунов Д.М., Форш П.А., Шалыгина О.А., Маслова Н.Е., Абрамчук С.С., Кашкаров П.К. Исследование структурно-фазовых трансформаций и оптических свойств композитов на основе нанокластеров кремния в матрице оксида кремния // Динамика сложных систем. – 2009. – №2 (3). – С. 3–17.
14. Семиногов В. Н., Соколов В. И., Глебов В. Н., Малютин А. М., Троицкая Е. В., Молчанова С. И., Ахманов А. С., Панченко В. Я., Тимошенко В. Ю., Жигунов Д. М., Форш П. А., Шалыгина О. А., Маслова Н. Е., Кашкаров П. К. Перколяционный анализ структурных превращений и образование нанокластеров кремния при термическом отжиге пленок SiO_x // Перспективные материалы. – 2010. – № 8. – С. 159–167.
15. Власенко Н.А., Сопинский Н.В., Гуле Е.Г., Манойлов Э.Г., Олексенко П.Ф., Велигура Л.И., Мухль М.А. Особенности и природа полосы фотолюминесценции 890 нм, обнаруженной после низкотемпературного отжига пленок SiO_x // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, Вып. 11. – С. 1470–1475.
16. Spinella C., Bongiorno C., Nicotra G., Rimini E. Quantitative determination of the clustered silicon concentration in substoichiometric silicon oxide layer // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – P. 044102.
17. Hwang J.S., Kirichenko T.A., Banerjee S.K. Structure and diffusion of excess Si atoms in SiO_2 // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 205204.
18. Zhang R.Q., Zhao M.W., Lee S.T. Silicon Monoxide Clusters: The Favorable Precursors for Forming Silicon Nanostructures // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V. 93. – P. 095503.
19. Bratus' O.L., Evtukh A.A., Lytvyn O.S., Voitovych M.V., Yukhymchuk V.O. Structural properties of nanocomposite $\text{SiO}_2(\text{Si})$ films obtained by ion-plasma sputtering and thermal annealing // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2011. – V. 14, N 2. – P. 247–255.
20. Tan C.F., Chen X.Y., Lu Y.F., Wu Y.H., Cho J., Zend J.N. Laser annealing of silicon nanocrystal films formed by pulsed-laser deposition // J. Laser Appl. – 2004. – V. 16, N 1, – P. 40–45.
21. Гаврилюк О.О. Семчук О.Ю. Дослідження теплофізичних властивостей кристалічного кремнію // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2012. – Т. 3, № 3. – С.352–355.
22. Заботнов С.В., Ежов А.А., Головань Л.А., Ластовкина М.А., Панов В.И., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Формирование наночастиц на поверхности кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 4, Вып. 8. – С. 1017–1020.
23. Gallas B., Kao C.-C., Fisson S., Vuye G., Rivory J., Bernard Y., Belouet C. Laser annealing of SiO_x thin films // Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 185. – P. 317–320.
24. Daigil Cha, Jung H. Shin, In-Hyuk Song, Min-Koo Han./ Enhanced formation of luminescent nanocrystal Si embedded in SiO/SiO_2 superlattice by excimer laser irradiation // Appl. Phys. Lett. – 2004. – V. 84, N 8. – P. 1287–1289.
25. Richter J., Meinertz J., Ihlemann J. Patterned laser annealing of silicon oxide films // Appl. Phys. A. – 2011. – N 104. – P. 759–764.

26. Andreas Janotta, Yavuz Dikce, Matthias Schmidt, Christopher Eisele. Light-induced modification of a-SiO_x ||: Laser crystallization // J. Appl. Phys. – V. 93, N. 8. – 2004. P. 4060–4068.
27. Chun-Jung Lin, Gong-Ru Lin, Yu-Lun Chueh, Li-Jen Chou. Synthesis of silicon nanocrystals in silicon-rich SiO₂ by rapid CO₂ laser annealing // Electrochemical and Solid-State letters. – 2005. – V. 8(12). – P. 43–45.
28. Ting-Ruei Shiu, Costas P. Grigoropoulos, David G. Cahill, Ralph Greif. Mechanism of bump formation on glass substrates during laser texturing // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86, N. 3. – P.1311–1316.
29. Jian Zhao, James Sullivan, John Zayac, Ted D. Bennett Structural modification of silicon glass by laser scanning // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95, N 10. – P.5475–5482.

TEMPERATURE AND LASER ANNEALING OF NONSTOICHIOMETRIC SiO_x FILMS

O.O. Gavrylyuk, O.Yu. Semchuk

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, oleksandr_gavrylyuk@mail.ru*

The last achievements in the field of creation of technologies of receiving silicon nanocrystals and the nanocomposite films containing nanocrystals of silicon in a dielectric matrix are described. The special attention is paid to two methods - temperature and laser annealing of nonstoichiometric films of SiO_x. Theoretical study of thermal properties of nonstoichiometric films SiO_x. Temperature distribution on the surface of SiO_x films by irradiation of laser beams with varying intensity is calculated. It is shown that laser annealing with the intensity of the laser beam 59 MW/m², the temperature on the surface of the SiO_x films can reach 2100K.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ И ЛАЗЕРНЫЙ ОТЖИГ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК SiO_x

А.А. Гаврилюк, А.Ю. Семчук

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, oleksandr_gavrylyuk@mail.ru*

На основе литературных данных рассмотрены последние достижения в области создания технологий получения кремниевых нанокристаллов и нанокompозитных пленок, содержащих нанокристаллы кремния в диэлектрической матрице. Особое внимание уделено двум наиболее перспективным методам - температурному и лазерному отжиге нестехиометрических пленок SiO_x.

Проведено теоретическое исследование теплофизических свойств нестехиометрических пленок SiO_x. Рассчитано распределение температуры на поверхности пленок SiO_x, облученных лазерным лучом с различной интенсивностью. Показано, что при лазерном отжиге с интенсивностью лазерного луча 59 МВт/м² температура на поверхности пленок SiO_x может достигать 2100 К.