



Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



Лазерний відпал нестехіометричних плівок SiO_x



Гаврилюк Олександр Олександрович – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник Інституту хімії поверхні ім.О.О. Чуйка НАН України

Пилипова Ольга Вікторівна– кандидат фізико-математичних наук, інженер 1 категорії, Інституту високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка

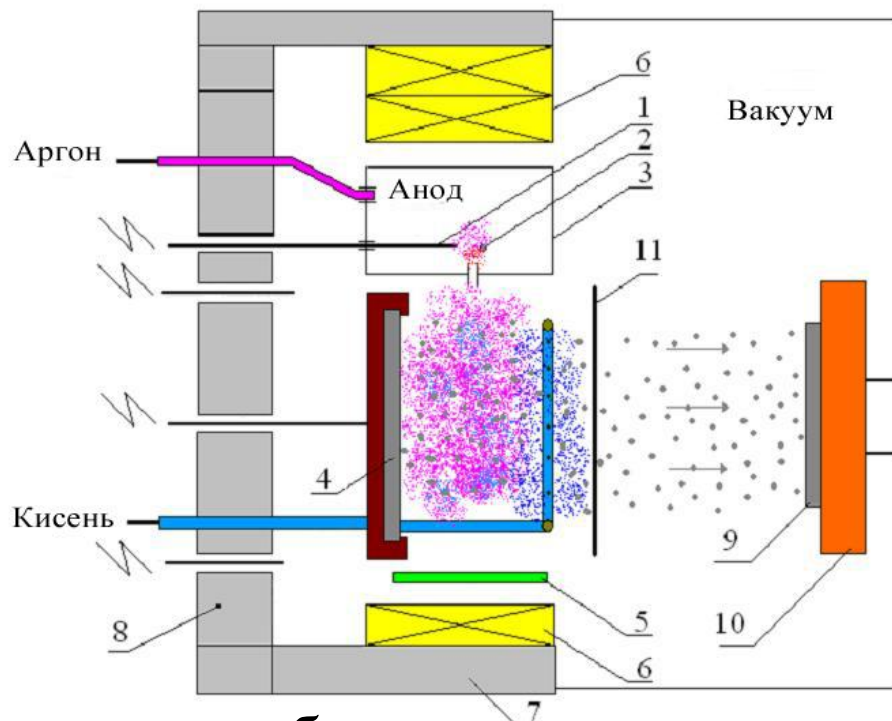
Мета і завдання дослідження: вирішення наукової проблеми, що полягає у створенні фізико-технологічних засад лазер-індукованого наноструктурування нестехіометричних плівок SiO_x . Встановлення фізичних механізмів електронного транспорту через тонкі збагачені Si плівки SiO_x .

Об'єкт дослідження – збагачені кремнієм плівки SiO_x осаджені на кремнієві підкладки методом іонно-плазмового розпилення.

Предмет дослідження – теплові процеси, обумовлені лазерним опроміненням поверхні нестехіометричної плівки SiO_x ; механізми електронного транспорту та структурні особливості нанокмпозитних SiO_x плівок.

Технології отримання збагаченим кремнієм плівок SiO_x :

IPS – метод іонно-плазмового розпилення



Схематичне зображення установки для іонно-плазмового розпилення: 1 – анод, 2 – катод, 3 – розрядна камера, 4 – мішень, 5 – колектор іонів, 6 – магніти, 7 – магнітна система, 8 – фланець, 9 – підкладка, 10 – нагрівач, 11 – клапан

- Створюється розпилення Si мішені на c-Si підкладку (n - тип) в плазмі аргону та O_2
- Тиск $p=8 \times 10^{-4}$ мм.рт.ст.
- Підкладка нагрівалась до температури 150°C .
- Швидкість осадження становила 20-25 нм/хв

Отримання нанокристалів Si в діелектричній матриці SiO₂

Термічний відпал

- Інтервал температур 500 °С – 1100 °С протягом 1 год в атмосфері аргону або азоту;

Лазерний відпал

- YAG : Nd⁺³ лазер в режимі Q- модуляції
- довжина хвилі($\lambda = 1064, \text{нм}$, $t = 15 \text{ нс}$)
- довжина хвилі другої гармоніки ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $t = 10 \text{ нс}$)
- - інтенсивність в діапазоні від 10 до 114 МВт/см².

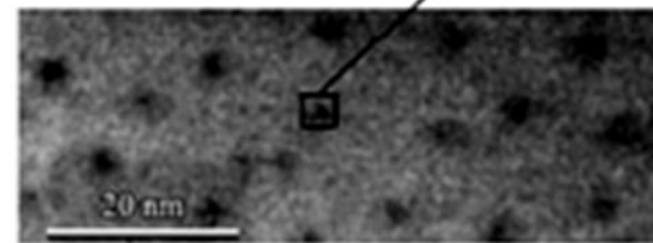
Імплантація Si⁺
осадження SiO_x
окиснення Si



Перенасичений твердий розчин
Si/SiO₂



Відпал

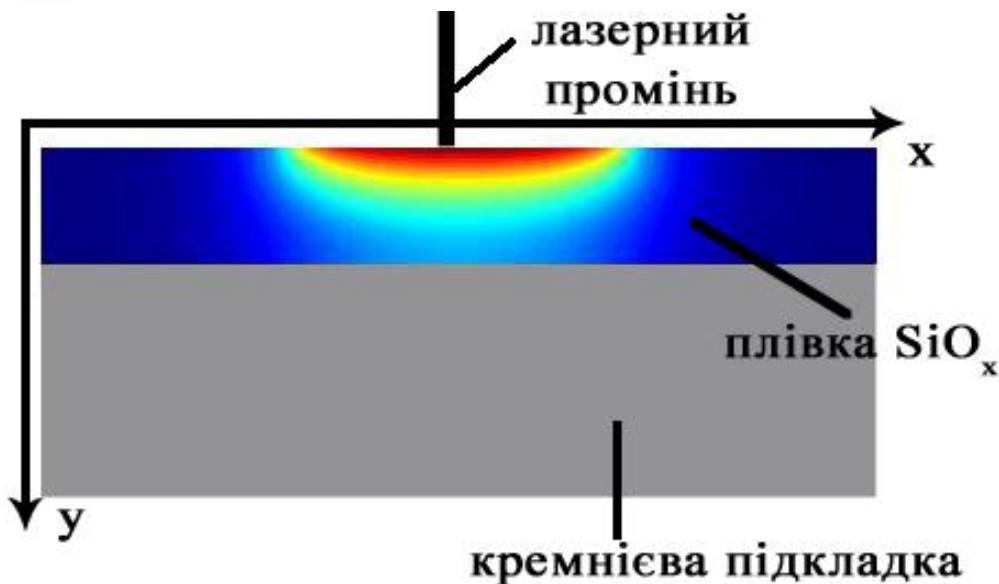


Розділення фаз

Нанокристали Si в SiO₂

5

Теоретична модель



I_0 – інтенсивність одиничного лазерного імпульсу

$k(T)$ – коефіцієнт теплопровідності,

R – коефіцієнт відбиття

T – температура зразка

$\rho(T)$ – густина

c_p – теплоємність при постійному тиску,

α – коефіцієнт поглинання лазерного випромінювання поверхнею середовища

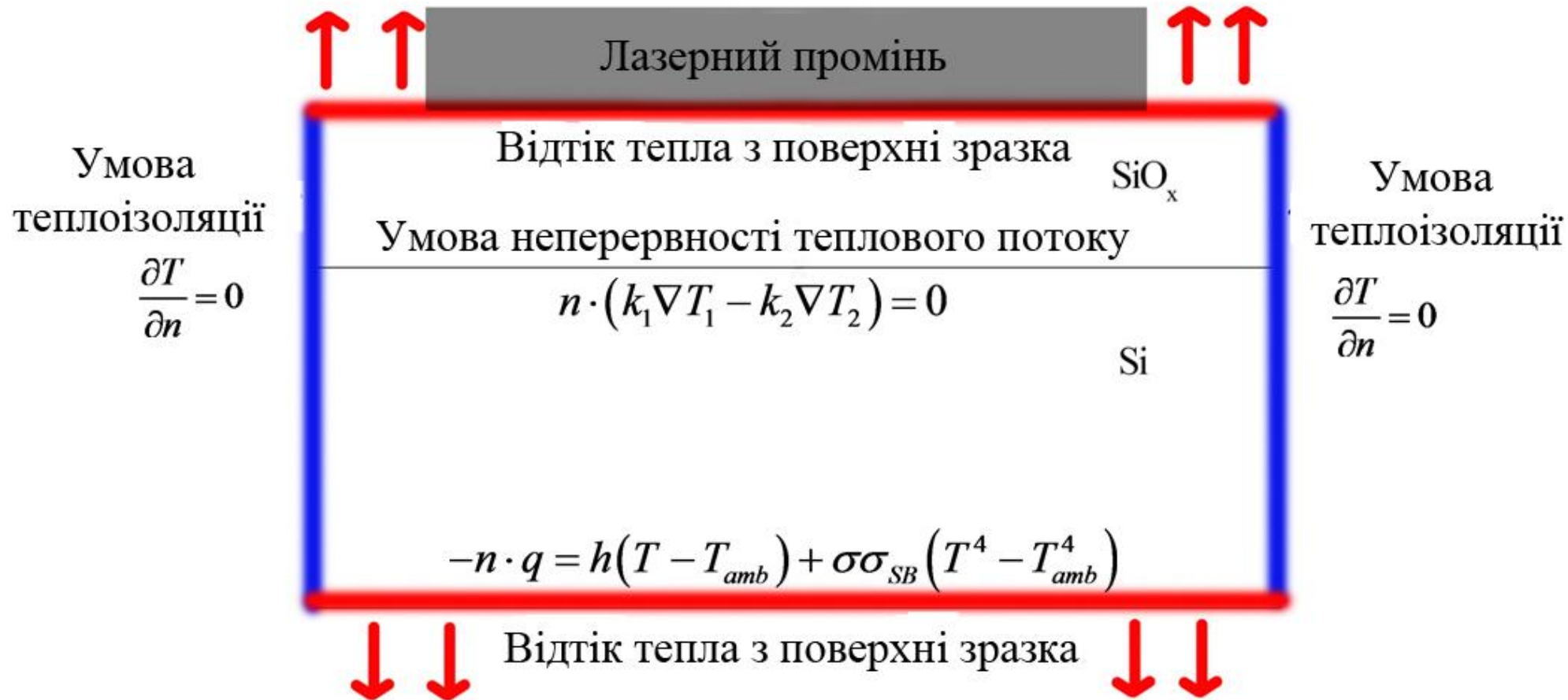
τ – тривалість лазерного імпульсу

r – радіус лазерного променя

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla [k(T) \nabla T] = \alpha I(\vec{r}, t)$$

$$I(\vec{r}, t) = I_0(t) (1 - R) \exp(-\alpha y) \exp\left\{-\frac{x^2}{r^2}\right\} \quad I_0(t) = \frac{F_0}{\tau} \cdot \exp\left\{-\frac{4(t - \tau)^2}{\tau^2}\right\}$$

Граничні умови:



Початкові умови:

$$T = T_{amb}$$

Моделювання лазерного відпалу плівок SiO_x одноімпульсним лазерним променем

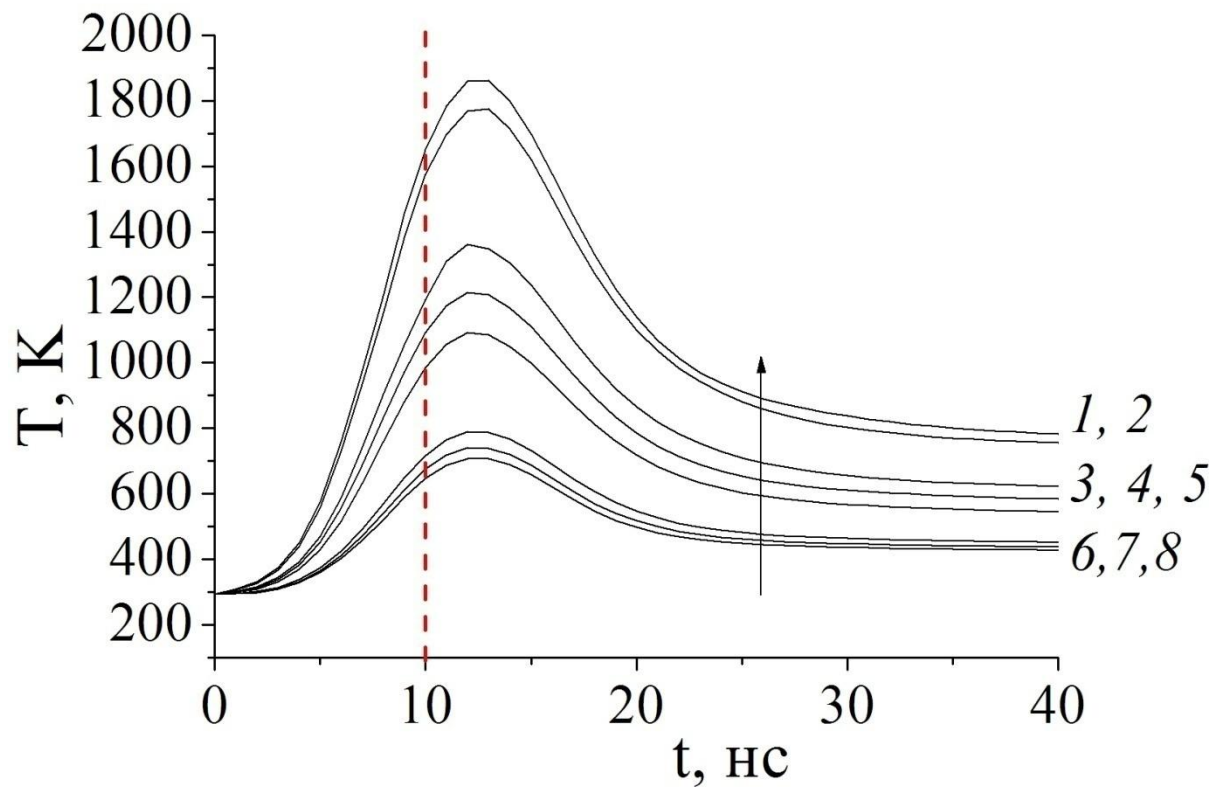


Рис. 1. Розрахункові залежності температури на поверхні зразка від часу при різних інтенсивностях лазерного випромінювання (I , $\text{МВт}/\text{см}^2$): 1 – 52; 2 – 49; 3 – 35; 4 – 31; 5 – 27; 6 – 17.2; 7 – 15.7; 8 – 14.7. Вертикальною штрихованою лінією вказано закінчення дії імпульсу.

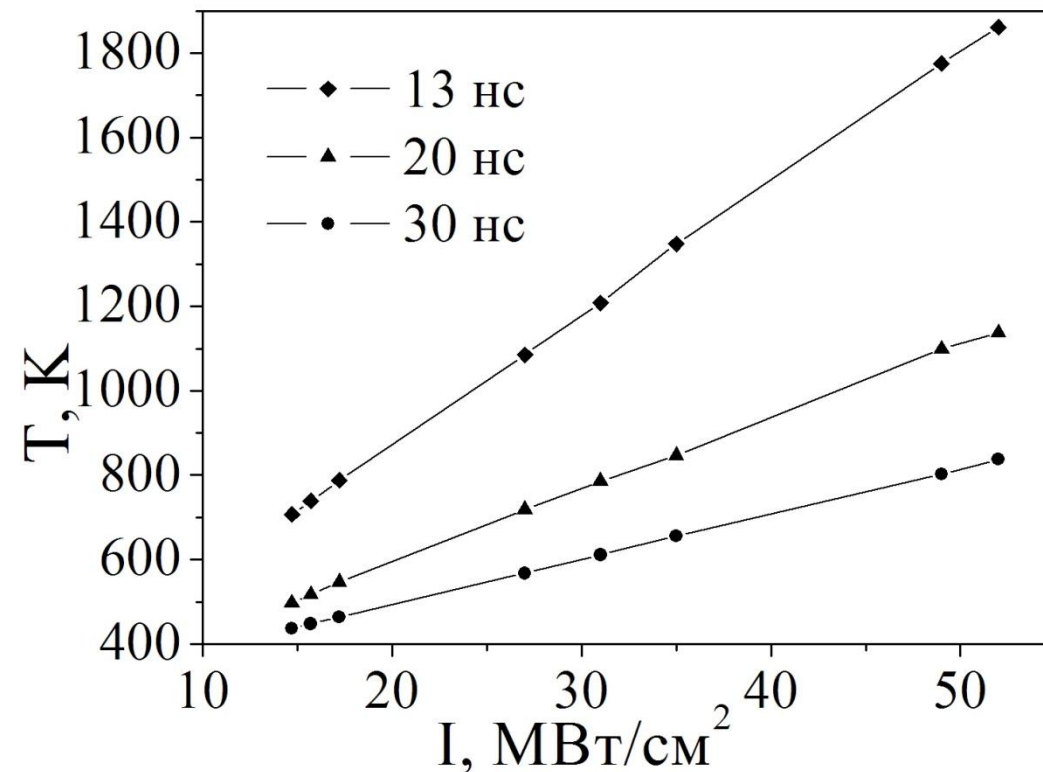


Рис.2. Розрахункові залежності температури на поверхні зразка в центрі дії лазерного променя від інтенсивності лазерного випромінювання з плином часу 13, 20 і 30 нс.

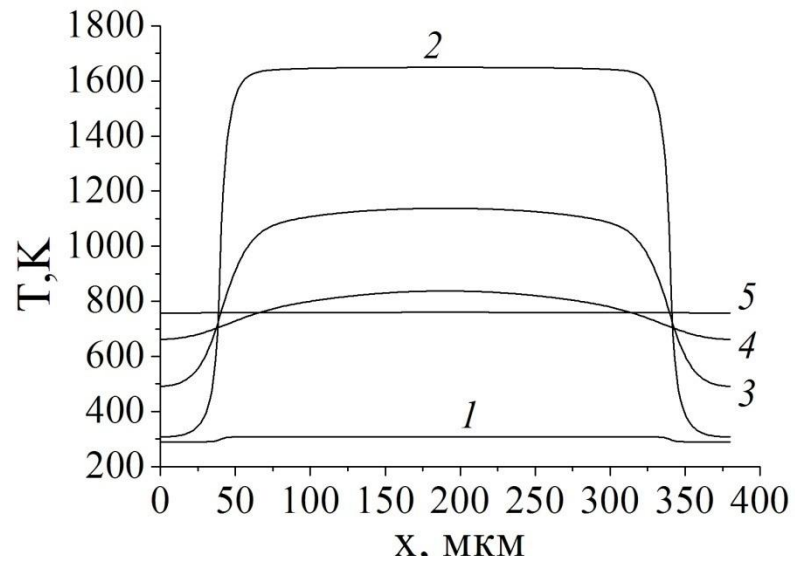


Рис.1. Розподіл розрахованої температури на поверхні зразка в різні проміжки часу при опроміненні лазерним променем інтенсивністю $I=52 \text{ МВт/см}^2$: 1 – 1; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 80 нс.

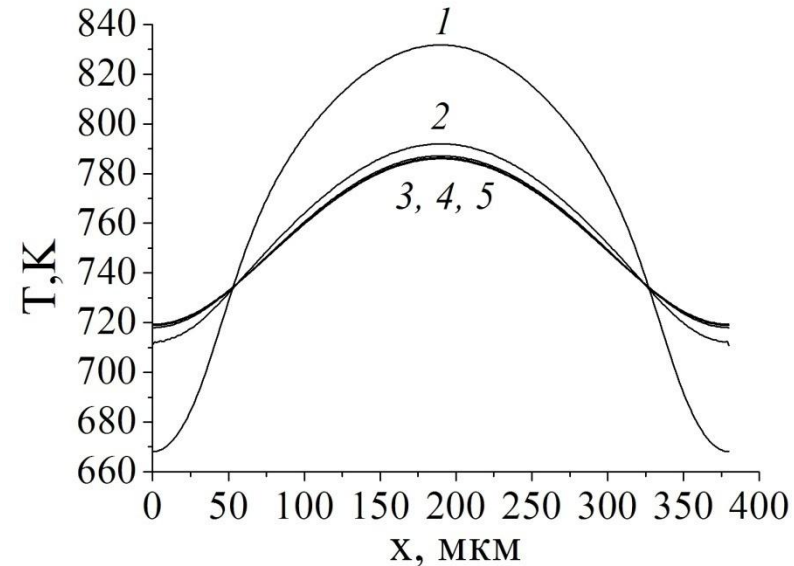
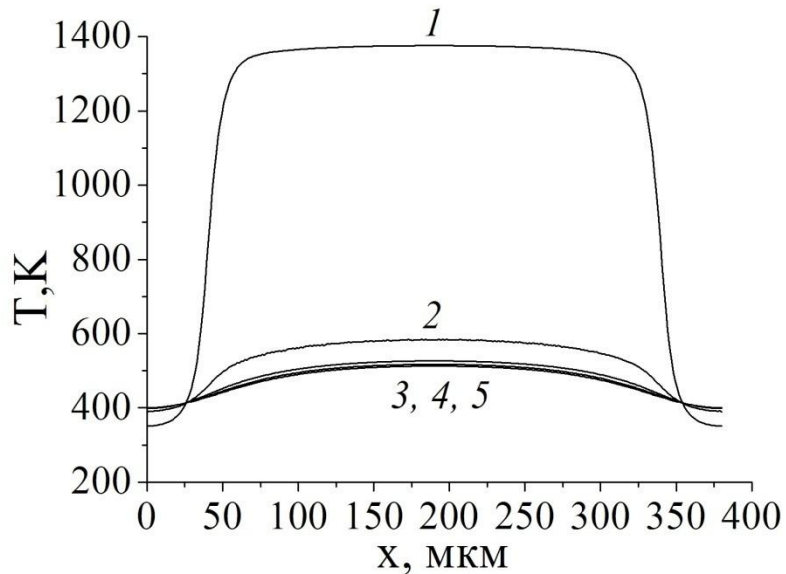
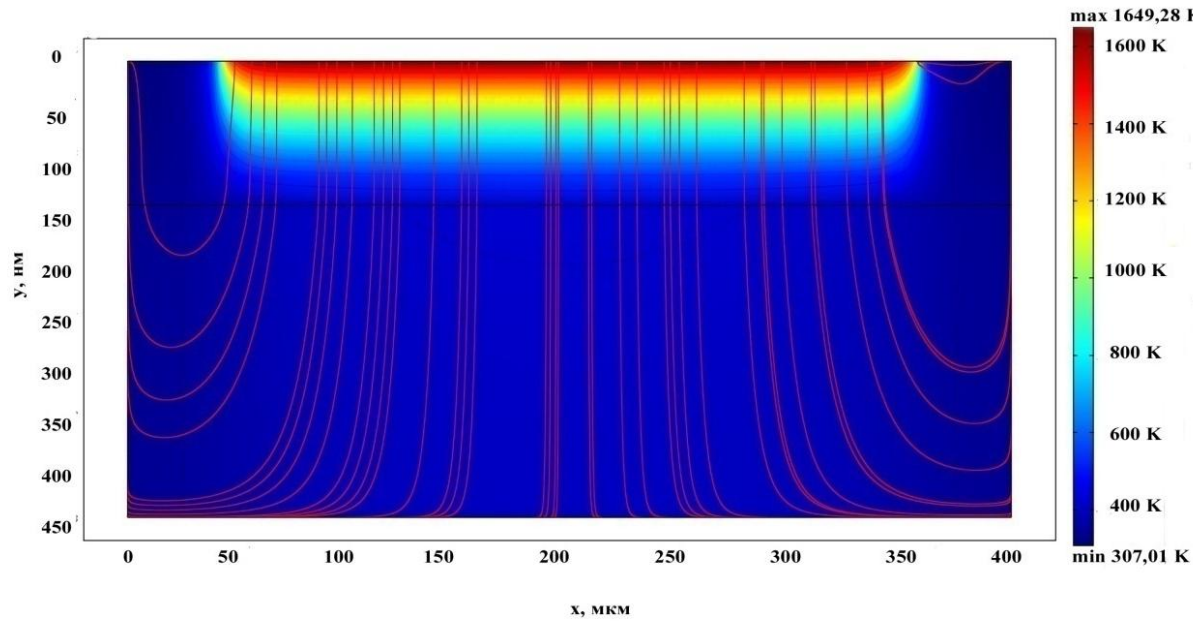
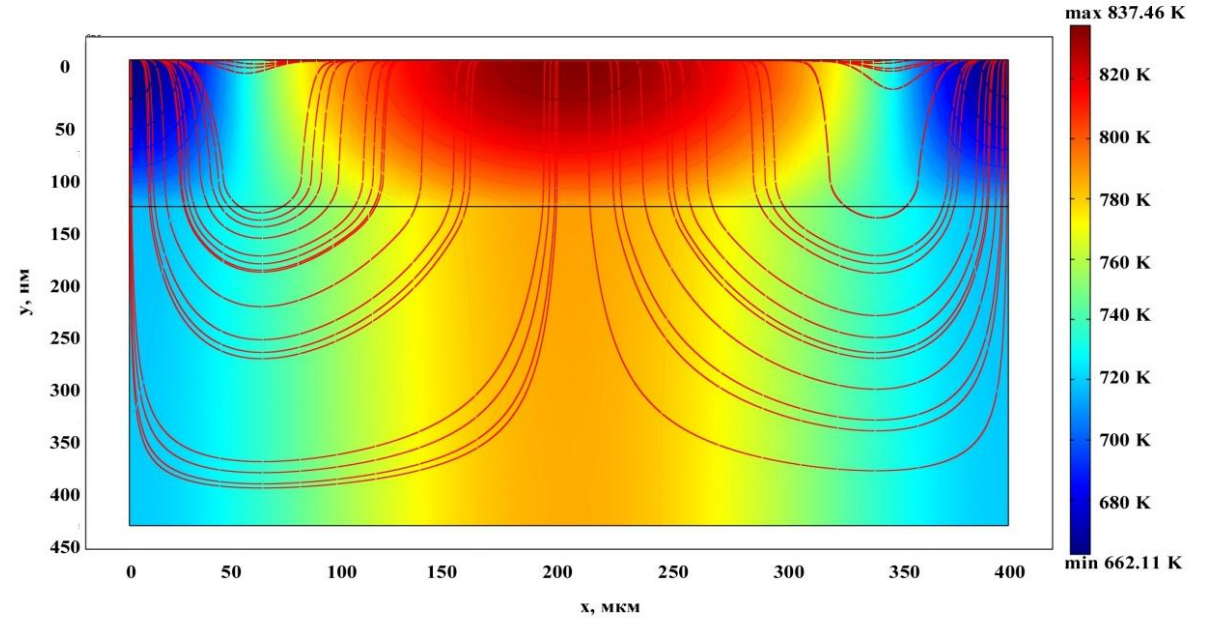


Рис.2. Розподіл розрахованої температури по координаті x на різній глибині зразка після відпалу лазерним променем інтенсивністю $I=52 \text{ МВт/см}^2$: а) після 13 нс, б) після 30 нс; (1 – 38; 2 – 100; 3 – 200; 3 – 300; 4 – 400 нм).



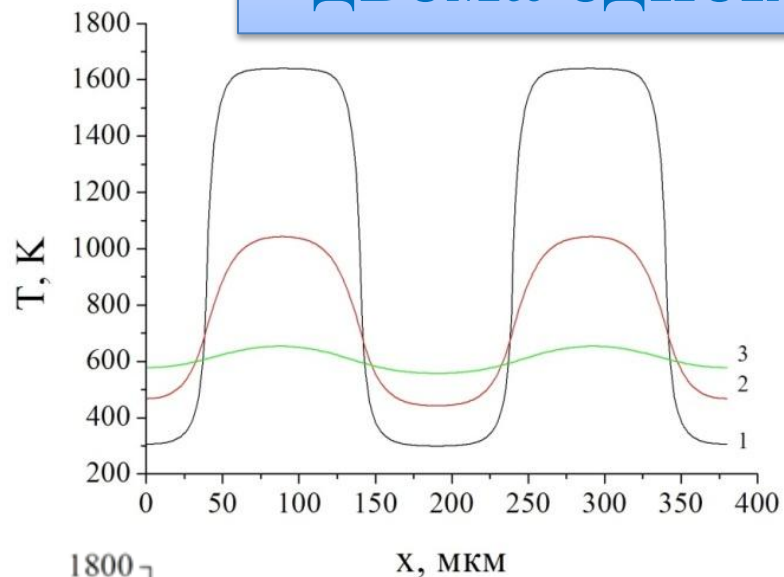
а



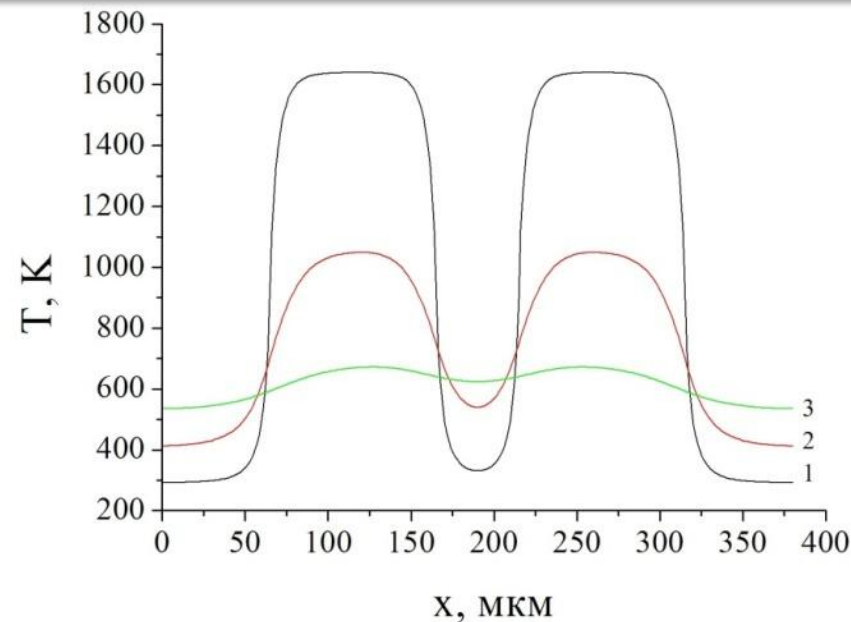
б

Температурний профіль в зразку після
а) 10 нс , б) 30 нс від початку відпалу лазером - $I=52 \text{ МВт/см}^2$

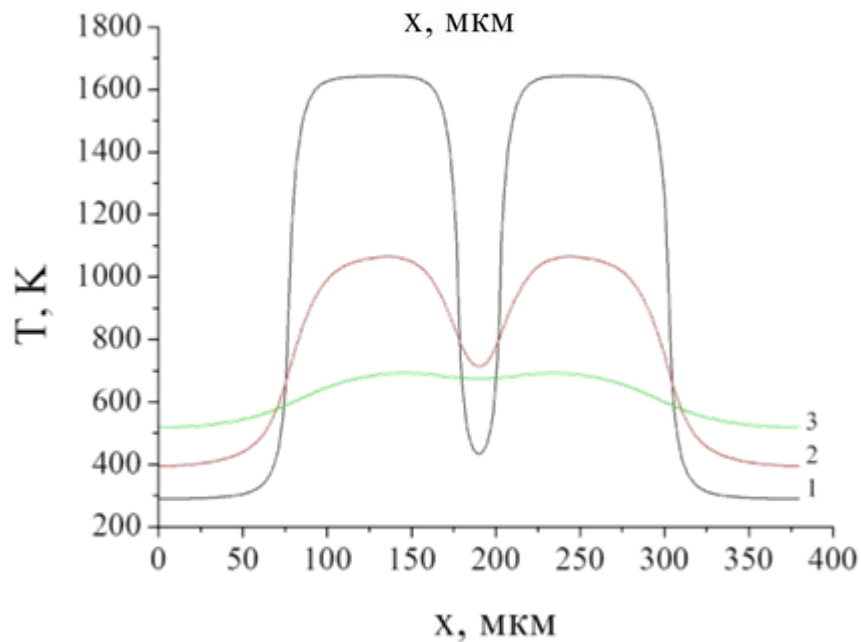
Моделювання лазерного відпалу плівок SiO_x двома одноімпульсними лазерними променями



а

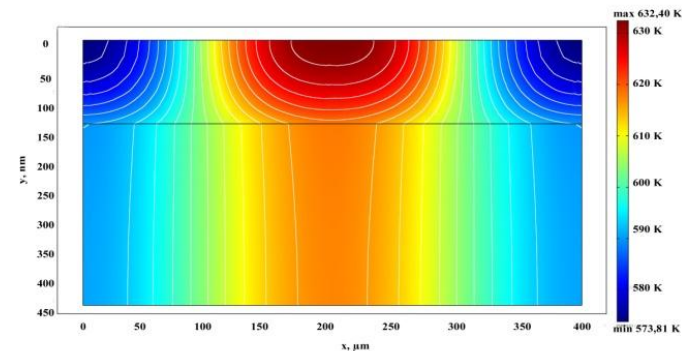
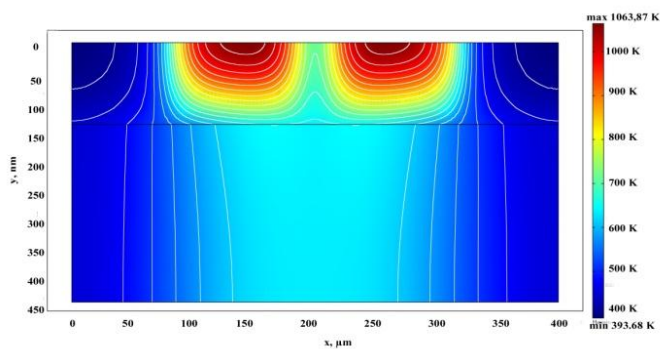
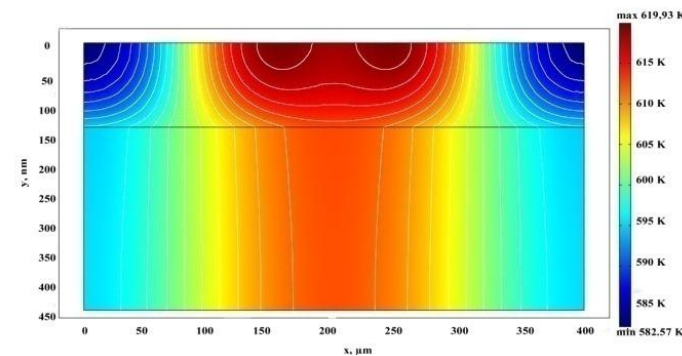
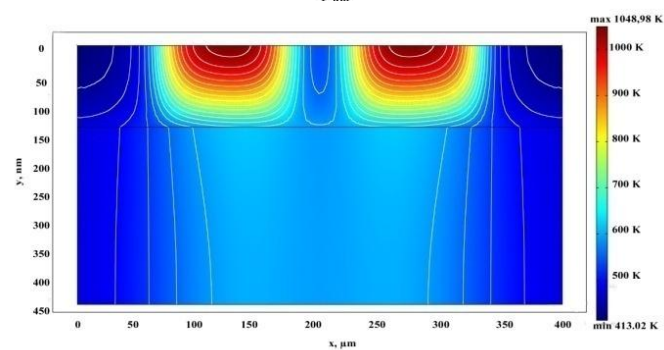
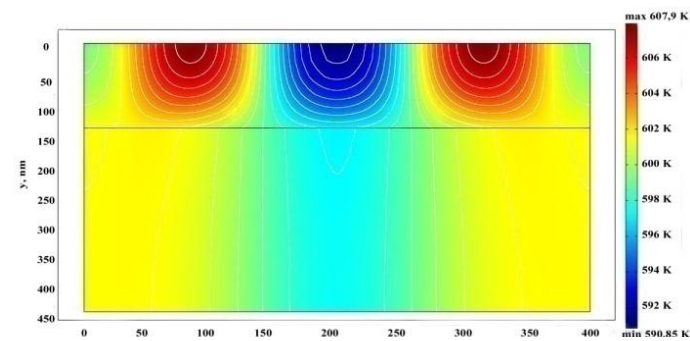
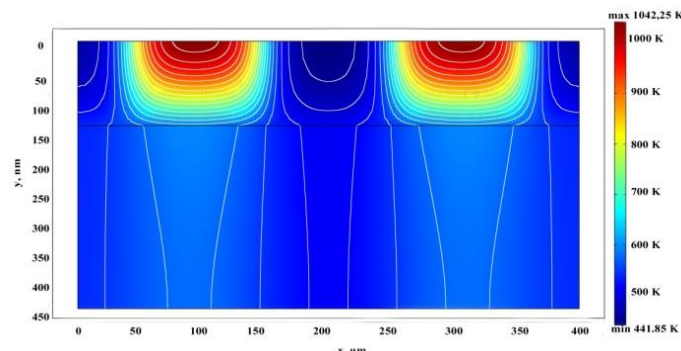


б



в

Розподіл розрахованої температури на поверхні зразка по координаті x в різні проміжки часу при інтенсивності опромінення 52 МВт/см^2 . Відстань між центрами лазерних променів: *а)* 200, *б)* 150 мкм, *в)* 125 мкм; (1 – 10 нс, 2 – 20 нс, 3 – 30 нс).



Температурний профіль в зразку в різні проміжки часу при різних відстанях між лазерними променями (d , мкм; t , нс): а) 200; 20, б) 200; 40, в) 150; 20, г) 150; 40, д) 125; 20, ж) 125; 40.

СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ЛАЗЕРНИЙ ВІДПАЛ

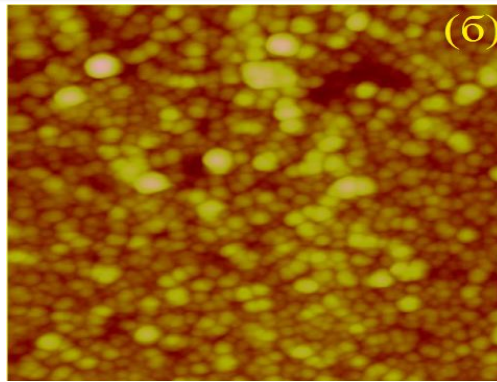
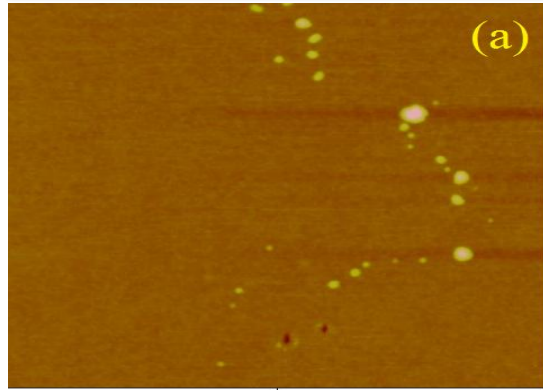


Рис. 1. АСМ зображення

а) - $I = 14 \text{ МВт/см}^2$

б) - $I = 50 \text{ МВт/см}^2$

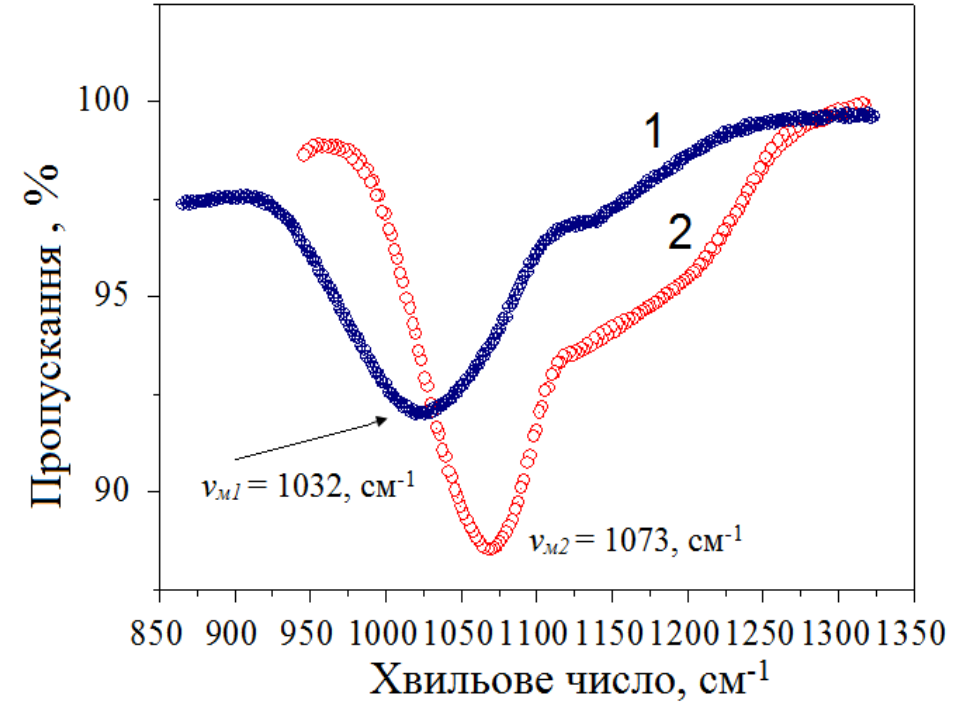
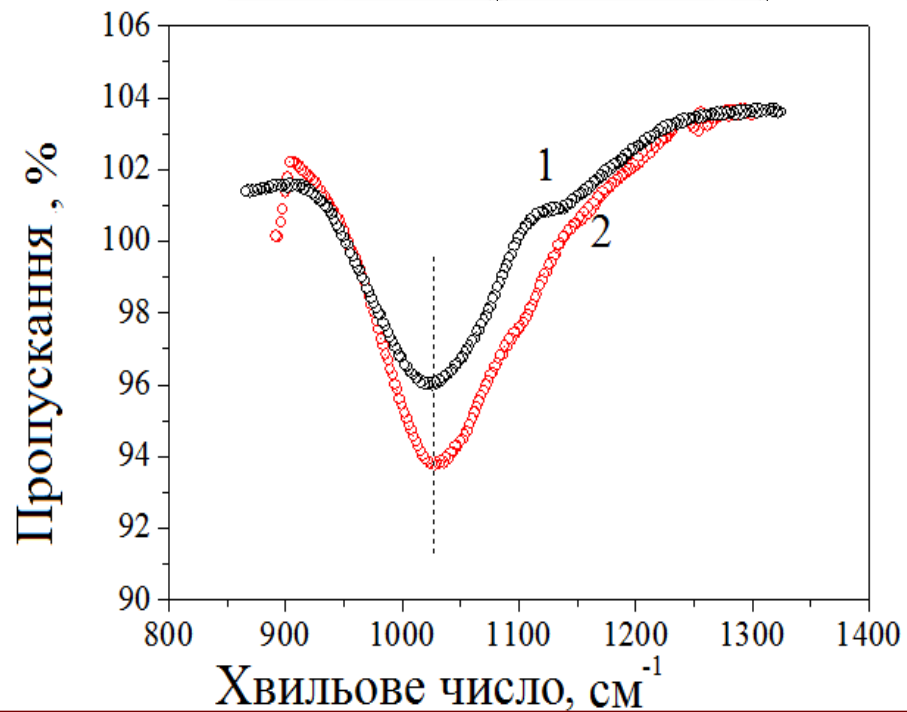


Рис. 2. ІЧ-спектри пропускання плівок SiO_x при опроміненні лазером довжиною хвилі лазера $\lambda = 1064 \text{ нм}$: 1) вихідна плівка $x = 0,98$; 2) відпалена лазером при інтенсивностях: (а) 10 МВт/см^2 та (б) 100 МВт/см^2 , $x = 1,73$;

Теоретичні розрахунки

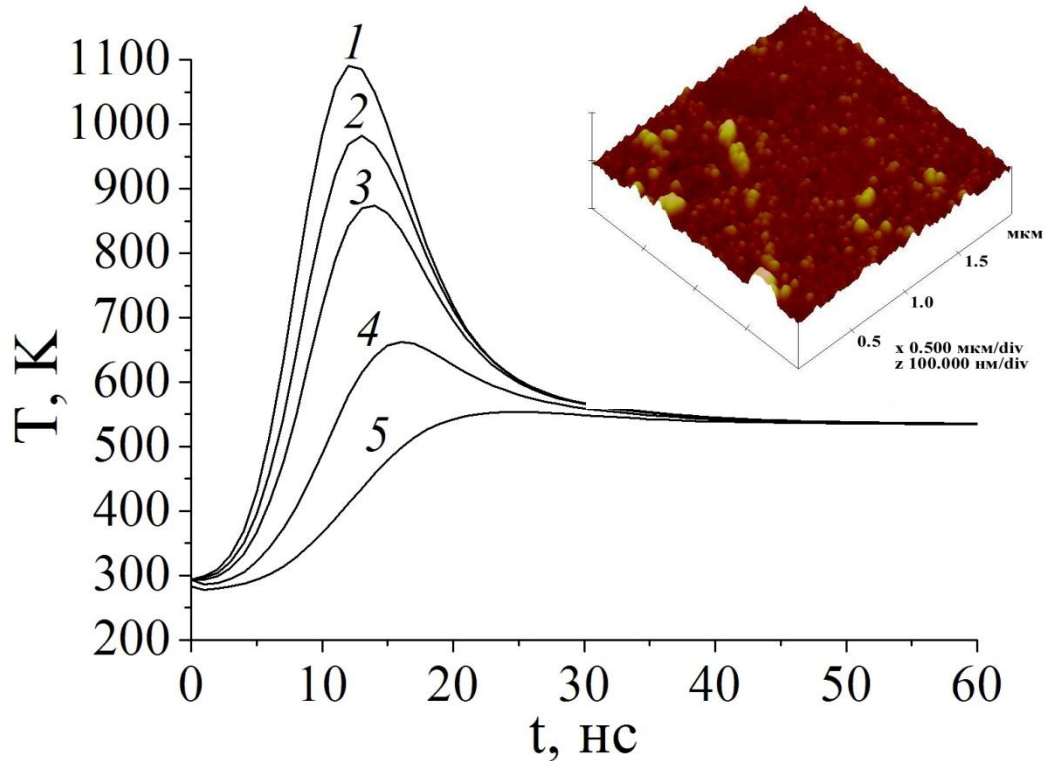


Рис. 1 Розподіл розрахованої температури на різній глибині зразка в центрі дії лазерного променя ($\lambda=532\text{nm}$): $I=27\text{ МВт/см}^2$ (1 – 0 нм; 2 – 18; 3 – 38; 4 – 80; 5 – 138 нм).

ІЧ-спектроскопія

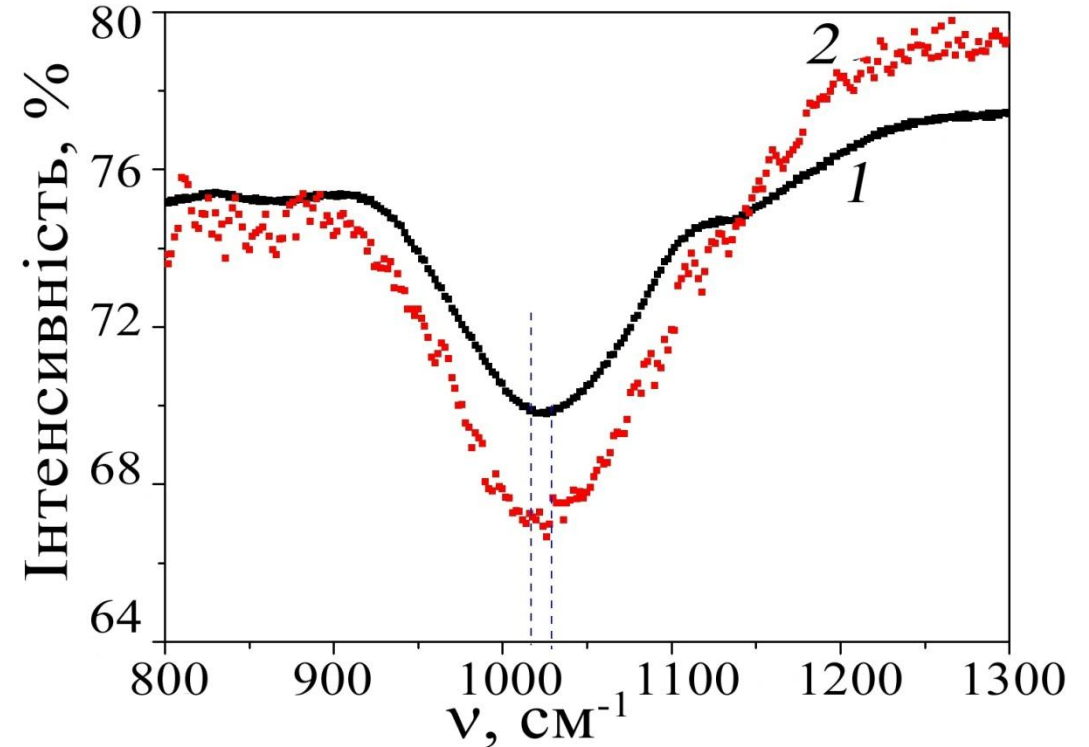


Рис. 2 ІЧ-спектри плівки SiO_x ($x=0.8$) до лазерного відпалу (1) і після лазерного відпалу (2) ($\lambda=532\text{nm}$): $I=22\text{ МВт/см}^2$.

Теоретичні розрахунки

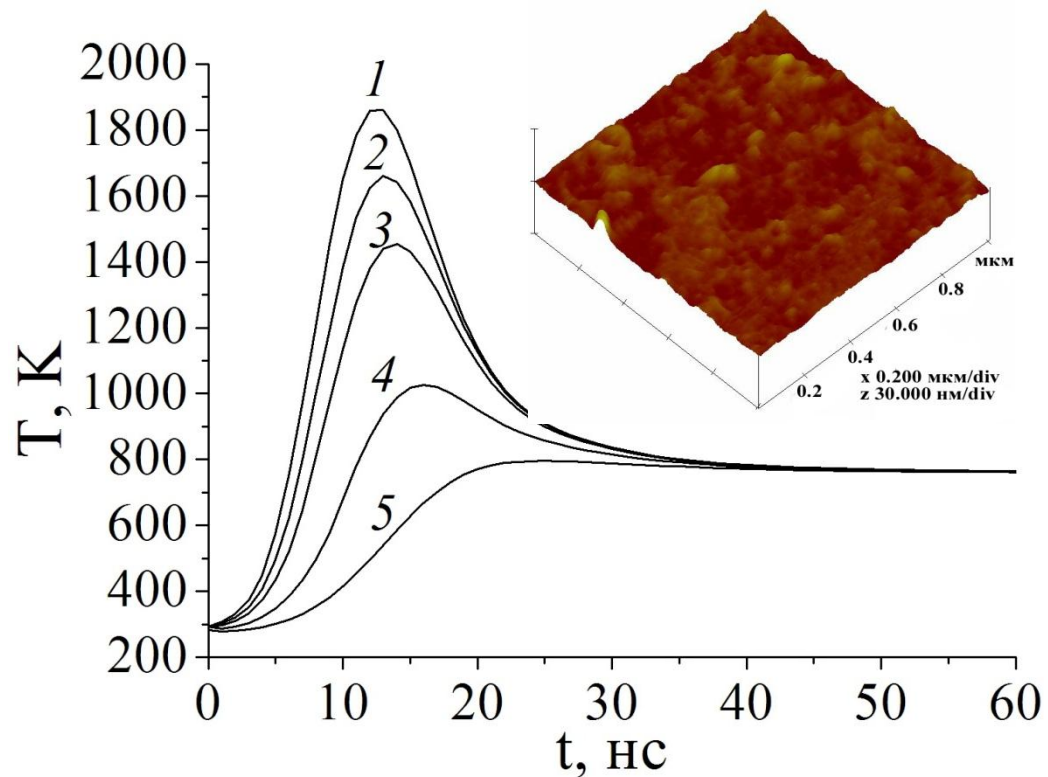


Рис. 1 Розподіл розрахованої температури на різній глибині зразка в центрі дії лазерного променя ($\lambda=532\text{nm}$): $I=52\text{ МВт/см}^2$ (1 – 0 нм; 2 – 18; 3 – 38; 4 – 80; 5 – 138 нм).

ІЧ-спектроскопія

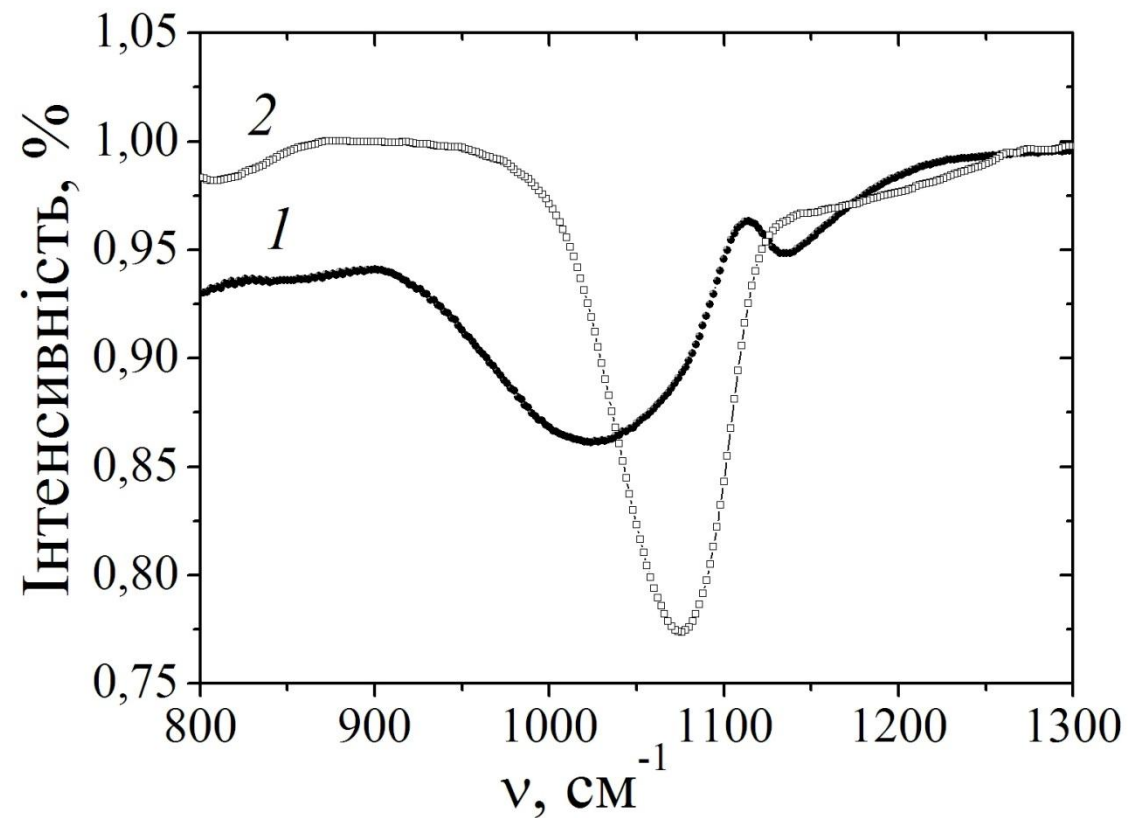


Рис. 2 ІЧ-спектри плівки SiO_x ($x=0.8$) до лазерного відпалу (1) і після лазерного відпалу (2) ($\lambda=532\text{nm}$): $I=52\text{ МВт/см}^2$

Залежність густини струму (J) через плівки SiO_x :

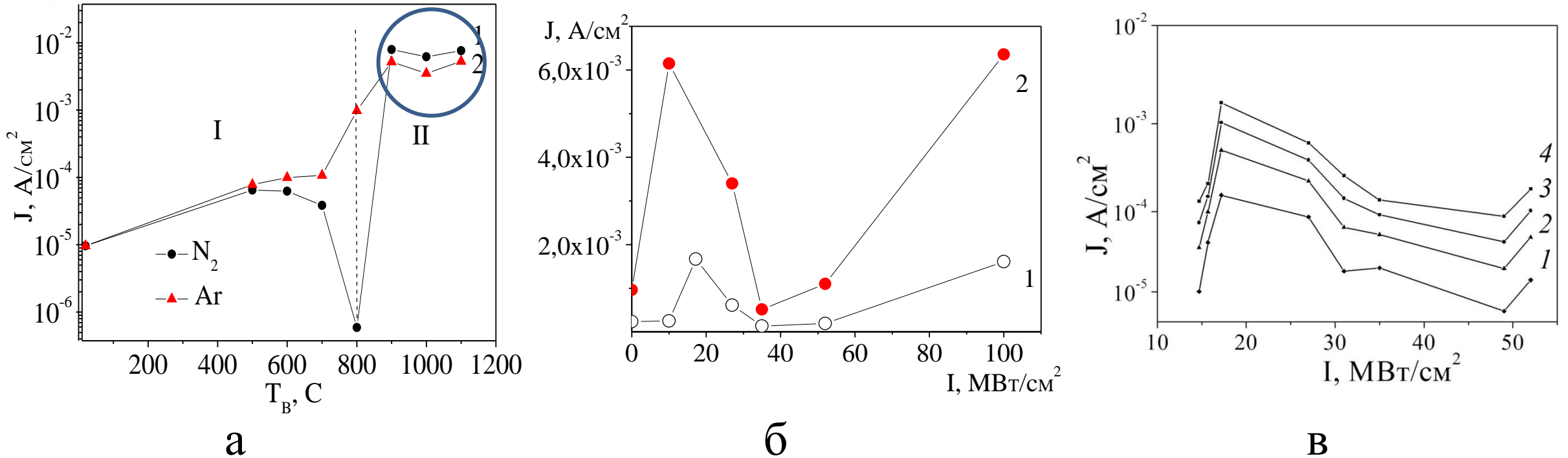


Рис.1. **(а)** температури відпалу T протягом $t = 1$ год (1. N_2 , 2. Ar); **(б)** інтенсивності лазерного опромінювання I ($\lambda = 1064$ нм, $t = 10$ нс) при фіксованих значеннях електричного поля (1. $E = 2 \times 10^5$ В/см, 2. $E = 4 \times 10^5$ В/см); **(в)** Залежність густини струму від інтенсивності лазерного опромінення при відпалі плівки SiO_x ($\lambda = 532$ нм) з різним значенням напруженості електричного поля (E , В/см): 1 – 5×10^4 ; 2 – 1×10^5 ; 3 – $1,5 \times 10^5$; 4 – 2×10^5 .

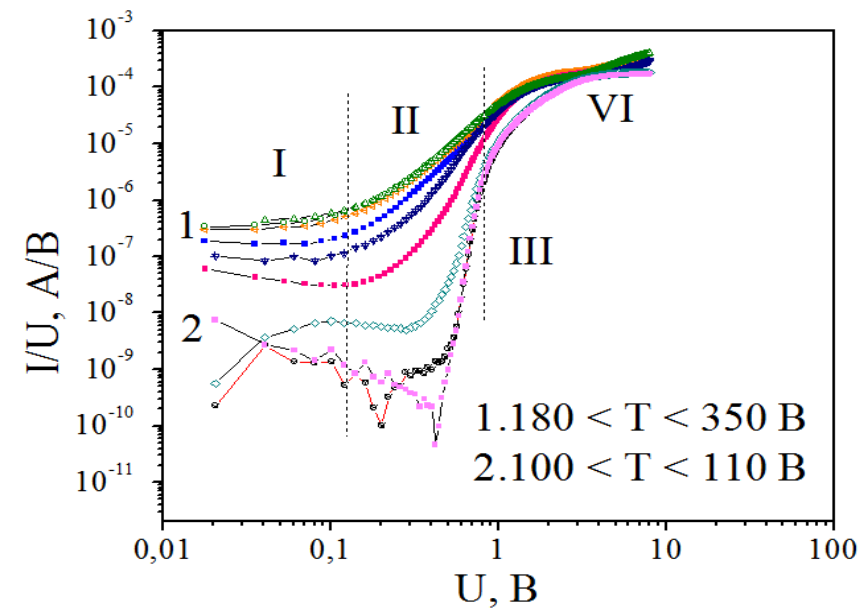


Рис. 1. ВАХ плівки SiO_x після лазерного відпалу при інтенсивності 10 MW/cm^2 , $d = 130 \text{ nm}$. Температури виміру в якості параметру.

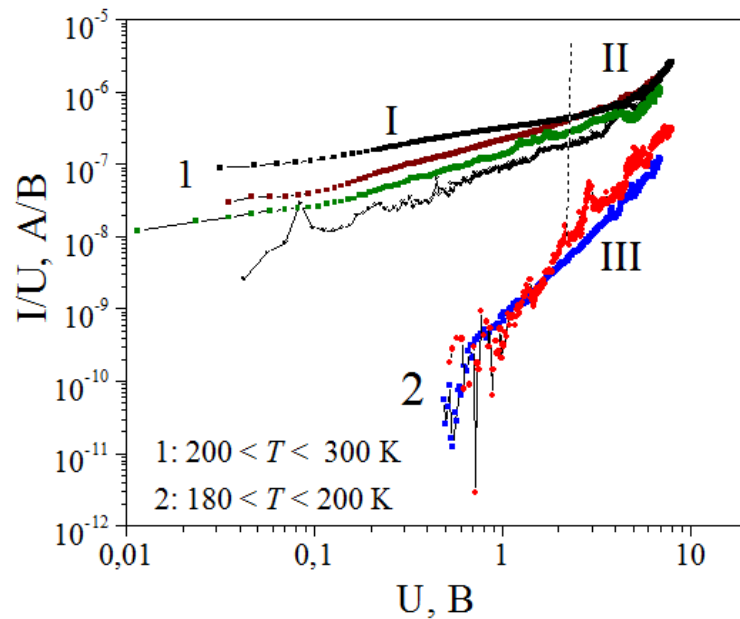


Рис. 2. ВАХ плівки SiO_x після лазерного відпалу при інтенсивності 50 MW/cm^2 , $d = 130 \text{ nm}$. Температури виміру в якості параметру.

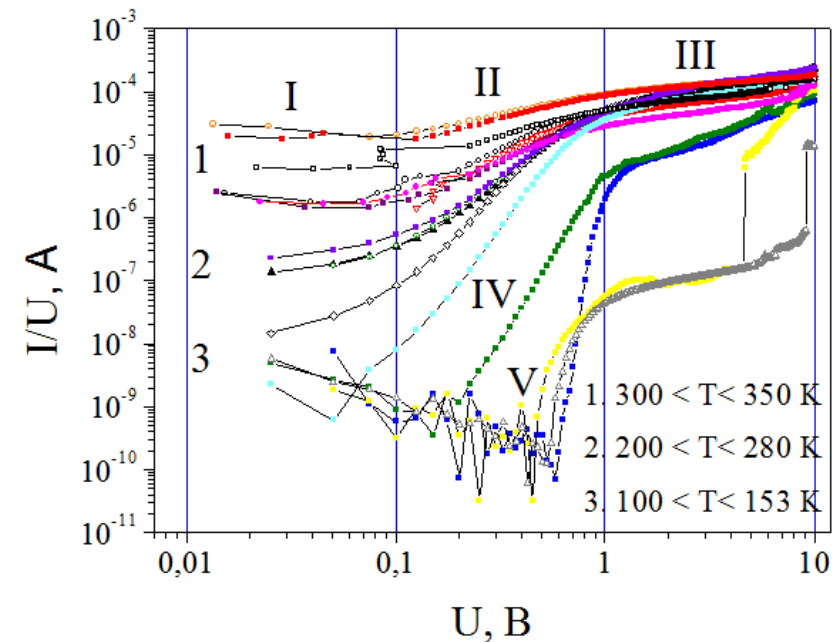


Рис. 3. ВАХ плівки SiO_x після лазерного відпалу при інтенсивності 100 MW/cm^2 , $d = 130 \text{ nm}$. Температури виміру в якості параметру.

- Отримано чисельний розв'язок параболічного рівняння теплопровідності – знайдено просторово-періодичний розподіл температури на поверхні та в об'ємі нестехіометричних плівок SiO_x .
- Для осадження нанокристалів Si в нестехіометричній плівці SiO_x доцільно використовувати лазерний відпал, який дозволяє робити локалізовану обробку зразка, не руйнуючи інші елементи, що знаходяться на одній підкладці з плівкою, яка відпалюється.
- Теоретичне моделювання лазерного нагріву плівки SiO_x показало, що при інтенсивності лазерного випромінювання 52 МВт/см^2 температура на її поверхні може досягати 1800 К , достатньої для розділення фаз речовини плівки на діоксид кремнію і наночастинки кремнію.
- Нановключення починають формуватися при $I \geq 14 \text{ МВт/см}^2$.
- Збільшення інтенсивності лазерного опромінення, як правило, приводить до збільшення висоти сформованих нановключень. Розміри і густина кремнієвих нановключень при постійній інтенсивності залежить від довжини хвилі лазерного опромінення: при $I = 16 \text{ МВт/см}^2$ для $\lambda_1 = 535 \text{ нм}$, $h_1 \approx 5 \text{ нм}$, для $\lambda_2 = 1064 \text{ нм}$, $h_2 \approx 85 \text{ нм}$;
- У процесі лазерного відпалу вихідної плівки SiO_x при інтенсивності 100 МВт/см^2 , відбувається трансформація нестехіометричної окисної плівки $x \approx 0,98$ у плівку $\text{SiO}_x(\text{Si})$ з індексом нестехіометрії $x \approx 1,75$ та спостерігається перерозподіл інтенсивностей елементарних смуг, зникають смуги пов'язані з комплексами Si-O-Si_3 , $\text{Si-O}_2\text{-Si}_2$, $\text{Si-O}_3\text{-Si}$;
- Поріг руйнування плівки відповідає інтенсивності $I \geq 114 \text{ МВт/см}^2$

- Встановлено, що з ростом температури термічного відпалу до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ і інтенсивності лазерного опромінення до 17 МВт/см^2 густина струму зростає. Це пов'язано з тим, що в плівці містяться обірвані зв'язки, які обумовлюють появу електронних рівнів у забороненій зоні.
- При відпалі в атмосфері азоту при $600 < T < 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ або інтенсивності лазерного опромінювання від $17 < I < 35\text{ МВт/см}^2$ спостерігається різке зменшення густини струму, що пов'язано з тим, що при цій температурі відбувається замикання обірваних зв'язків кремнію та кисню, відповідно, концентрація обірваних зв'язків зменшується, але разом з тим починають формуватися НК.
- При температурі відпалу $800 < T < 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $I > 50\text{ МВт/см}^2$ густина струму різко зростає, що пояснюється тим, що при цих температурах активно починає формуватися кристалічний кремній, і провідність обумовлена електронними станами на границі розділу Si нановключень і діелектричної матриці SiO_2 , а також пастками за рахунок обірваних зв'язків.
- Виявлено, що густина струму після відпалу в атмосфері азоту при $T > 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, в порівнянні з атмосферою Ar помітно вища. Це пояснюється тим, що при високих температурах відпалу в азоті відбувається формування Si-N зв'язків, що приводить до подальшого збільшення концентрації електронних пасток.
- Обробка плівок SiO_x лазерним опроміненням при інтенсивності 10 МВт/см^2 не спричиняє розпад молекулярних комплексів слабо окисленого кремнію і суттєвої трансформації оксидної матриці. Разом з тим відбувається зміна структурних елементів (інтегральна площа смуги, пов'язана з комплексом Si-O-Si₃ зв'язків, зменшується), також відбувається ефузія водню.

- Зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання від 17 до 35 МВт/см² спостерігається спад густини струму, тобто зменшення електропровідності плівок. Це пов'язано з тим, що при підвищенні інтенсивності починається замикання кремній-кисневих зв'язків, концентрація комплексів Si-O₂-Si₂, Si-O₃-Si зменшується і відповідно густина електронних пасток зменшується. При 35 < I < 50 МВт/см² густина струму майже не змінилася. У даному режимі лазерного відпалу крім аморфної фази SiO_x, утворюється фаза стехіометричного оксиду кремнію SiO₂, який представляє комплекси пов'язані з тетраедрами SiO₄, що об'єднуються в 4 та 6 членні кільця, та кристалічні Si нановключення. У результаті таких перетворень з'являються додаткові стани на границі розділу між SiO₂ та нанокристалічними Si і зменшується кількість станів провідності в аморфній частині SiO_x. Починаючи від I ≥ 50 МВт/см² провідність збільшується. Причиною такої поведінки струму є структурні преретворення, що приводять до переважно тунельного механізму провідності через нанокристалічні включення кремнію.

- Спостерігається певна подібність зміни провідності плівок SiO_x з ростом температури термічного відпалу і ростом інтенсивності лазерного опромінення. Як і у випадку термічного відпалу, після лазерного відпалу проявляються ті ж самі механізми провідності. Встановлено, що основними механізмами провідності плівок після лазерного відпалу є: а) провідність зі зміною довжиною стрибка біля рівня Фермі (закон Мотта), яка спостерігається переважно при малих напругах (до ~ 1 В) в інтервалі температури 200-350 К; б) механізм COO_3 переважає при напрузі ($U > 1$ В) та інтервалі температур $245 < T < 352$ К. Виявлено, що для $I \geq 50$ МВт/см², $U < 2$ В у температурному інтервалі $200 < T < 300$ К, спостерігається квадратична залежність струму від напруги та визначено енергетичний рівень залягання цих пасток. Зі збільшенням напруги від $U = 2$ В до $U = 5$ В і зменшенням температури ~ 100 К спостерігається механізм провідності Пула-Френкеля ($T_{\text{відпалу}} < 900$ °С, $I \leq 50$ МВт/см²), або тунелювання через нанокристали ($T_{\text{відпалу}} > 1000$ °С, $I > 50$ МВт/см²)