

Вплив лазерного відпалювання на морфологію поверхні та оптичні характеристики нанокремнієвих плівок

Т.В. Родіонова*, А.С. Сутягіна†, А.Г. Гуменюк, Л.Й. Робур‡

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, 01601 Київ, Україна

(Одержано 10.12.2014; опубліковано online 25.03.2015)

Досліджено вплив лазерного відпалювання на мікрорельєф поверхні та оптичні властивості нанокристалічних плівок кремнію, що отримані методом хімічного осадження з газової фази в реакторі зниженого тиску. Показано, що при взаємодії з лазерним випромінюванням в плівках відбувається рекристалізація, внаслідок якої має місце згладжування поверхневих неоднорідностей та формування зерен-агломератів. Такі структурні зміни призводять до зменшення вмісту оксиду кремнію в плівках за рахунок скорочення площі границь зерен. В спектрі поглинання плівок спостерігається додатковий максимум при 480 нм.

Ключові слова: Нанокристалічні плівки кремнію, Поверхневі неоднорідності, Ріст зерен, Лазерне відпалювання, Оптичні властивості.

PACS numbers: 68.55. – a, 68.60.Wm

1. ВСТУП

Широке застосування кремнієвих плівок та багатошарових структур на їх основі, зокрема, структур плівка-Si/SiO₂/монокристалічний Si, в мікроелектроніці та сонячній енергетиці викликає необхідність детального дослідження їх структури, оскільки саме вона визначає електрофізичні характеристики елементів мікросхем та сонячних елементів, а також їх надійність [1-3].

З точки зору застосування в сонячній енергетиці перспективним є використання наноматеріалів, зокрема, плівок нанокристалічного кремнію. Використовуючи наночастинки, можна збільшити відношення площі поверхні батареї до об'єму, в результаті чого коефіцієнт корисної дії (ККД) зростає [3]. Якщо, наприклад, на поверхню сонячної батареї нанести нанокристалічну плівку кремнію товщиною до 10 нанометрів, то її ККД зростає на 5 %.

Для підвищення ефективності нанокремнієвих матеріалів при їх застосування в сонячній енергетиці актуальними є дослідження, що спрямовані на вдосконалення структури цих матеріалів. Зокрема, для зменшення втрат сонячної енергії на відбиття та підвищення коефіцієнта фотоактивного поглинання сонячного випромінювання об'ємом напівпровідника, значна увага приділяється формуванню рельєфу поверхні сонячних елементів.

Структура нанокремнієвих плівок та мікрорельєф їх поверхні визначаються умовами отримання плівок та послідовних обробок. Особливу увагу викликає можливість модифікувати структуру плівок, їх поверхню та властивості багатошарових систем за допомогою лазерного випромінювання [4-9]. Це обумовлено тим, що при використанні лазерного випромінювання має місце можливість селективного відпалювання окремих шарів багатошарових систем шляхом вибору відповідної довжини хвилі та потуж-

ності випромінювання, що неможливо при традиційних термообробках [4, 8].

Відомо, що, залежно від параметрів лазерного випромінювання, можливо досягти покращання якості поверхні кремнію за рахунок рекристалізації полікристалічних або кристалізації аморфних шарів кремнію. В роботах [5-7] показано, що перебудова структури кремнієвих шарів при лазерному відпалюванні спричинює зміну їх електрофізичних та оптичних властивостей. Зазначимо, що використання системи з одночасною реєстрацією розсіяного випромінювання може дозволити визначити характеристики реконструкції дефектної структури [10, 11].

Мета даної роботи полягала в дослідженні впливу лазерного відпалювання на мікрорельєф поверхні та оптичні характеристики нанокристалічних плівок кремнію в багатошарових системах нанокремнієва плівка / SiO₂ / монокристалічний Si (нано Si/SiO₂/Si).

2. ОБ'ЄКТ ДОСЛІДЖЕННЯ

Плівки нанокристалічного кремнію одержували методом хімічного осадження з газової фази в реакторі зниженого тиску. Як підкладки використовували пластини монокристалічного кремнію із шаром окисла SiO₂ товщиною ~ 100 нм. Товщина кремнієвих плівок складала 10 нм, температура осадження 630 °С. При такій температурі осаджені плівки мали повністю кристалічну структуру [12].

Для дослідження мікрорельєфу поверхні плівок використовували метод атомної силової мікроскопії. Зображення поверхні плівок одержували в скануючому атомному силовому мікроскопі NanoScope IIIa у режимі періодичного контакту (Tapping Mode) з використанням кремнієвих зондів з радіусом вістря 10 нм.

Відпалювання проводилось за допомогою одночастотного твердотілого імпульсного лазера з резонатором на базі інтерферометра Саньяка: активне

* rodtv@univ.kiev.ua

† nastyasutyagina@gmail.com

‡ robur@univ.kiev.ua

середовище Nd:YAG, довжина хвилі випромінювання 1.064 мкм (випромінювання – лінійно поляризоване), тривалість імпульсу 25 нс, енергія в імпульсі 30 мДж, частота проходження імпульсів 1 Гц. Генерація на найнижчій поперечній моді підтверджується гаусовим розподілом інтенсивності випромінювання в поперечному перерізі пучка [13]. Одночастотність генерації перевірена за допомогою інтерферометра Фабрі-Перро з базою 22 мм [14]. Час відпалювання 15 хв, густина енергії 60 мДж/см².

Для проведення оптичних вимірювань був використаний метод, заснований на модифікованому методі Бітті [15]. Як показано в [16], для тришарової системи нано Si/SiO₂/Si коефіцієнт відбиття може бути записаний в наступному вигляді:

$$\mathbf{R} = R e^{i\delta} = \frac{r_{01} + \frac{r_{12} + r_{23} e^{-i2\beta_2}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-i2\beta_2}} e^{-i2\beta_1}}{1 + r_{01} \frac{r_{12} + r_{23} e^{-i2\beta_2}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-i2\beta_2}} e^{-i2\beta_1}}, \quad (1)$$

де r_{01} , r_{12} , r_{23} – амплітудні коефіцієнти відбиття на границях розділу середовищ: повітря-нано Si, нано Si-SiO₂, SiO₂-Si відповідно; β – фазова товщина:

$$\beta_l = 2\pi \frac{d_l}{\lambda} \sqrt{n + i\kappa^2 - \sin^2 \varphi_m}, \quad (2)$$

тут d_l – товщина l -го шару (для шару нано Si $l = 1$, для шару SiO₂ $l = 2$), n та κ – показники заломлення та поглинання відповідно, λ – довжина хвилі зондуючого випромінювання, φ_m – кут падіння.

При інтерпретації еліпсометричних даних доводиться вирішувати обернену задачу – відновлення показників заломлення та поглинання. Потрібно відзначити, що для розв'язання оберненої задачі по знаходженню показників заломлення і поглинання плівки доводиться вирішувати трансцендентне рівняння (1). Для його рішення був використаний чисельний аналог методу діаграм [17]. Причому, як показано в [18], врахування фазових набігів при розповсюдженні оптичної хвилі в неоднорідному поглинаючому середовищі дозволяє більш точно описувати процеси розсіювання, а отже і отримувати більш точний розв'язок оберненої задачі.

Відносна похибка вимірювань коефіцієнта поглинання α :

$$\alpha_{\text{nano Si}} = \frac{2\pi}{\lambda} \kappa_{\text{nano Si}}, \quad (3)$$

(яка визначається точністю відліку кута падіння, азимутів поляризатора і аналізатора, та оцінювалась з послідовних вимірювань фотонапруги) не перевищувала значення 3 %.

Вимірювання спектральних залежностей відбувалося на повітрі при кімнатній температурі.

3. РЕЗУЛЬТАТ І ОБГОВОРЕННЯ

АСМ-зображення поверхні нанокристалічної плівки кремнію до та після лазерного відпалювання наведені на рис. 1. Видно, що морфологія поверхні після відпалювання суттєво змінюється. Зокрема, змінюють-

ся як розміри поверхневих неоднорідностей (висота), так і їх горизонтальні розміри (розміри зерен). Так, якщо до відпалювання розміри поверхневих неоднорідностей змінювались в інтервалі 0÷9 нм (рис. 1а), то після відпалювання поверхня стає більш гладкою, розміри поверхневих неоднорідностей змінюються в інтервалі 0÷2 нм (рис. 1б).

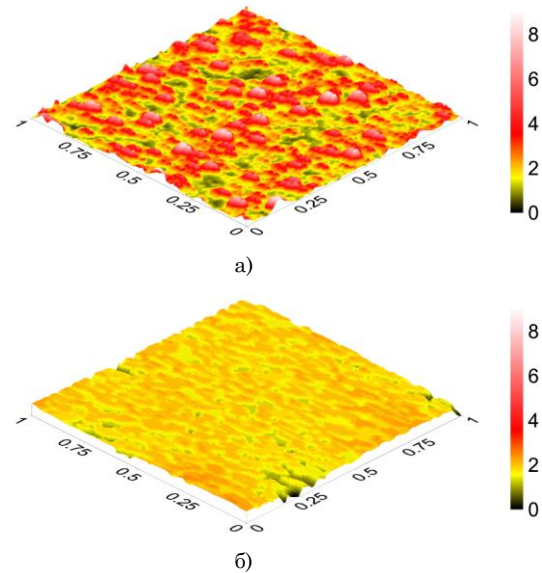


Рис. 1 – АСМ-зображення поверхні нанокремнієвої плівки до (а) та після (б) лазерного відпалювання. Латеральні розміри наведені в мікронах, висота в нанометрах

На рис. 2 наведені розподіли розмірів зерен для нанокремнієвих плівок до та після відпалювання.

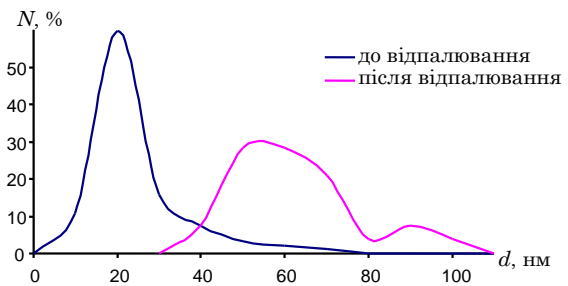


Рис. 2 – Розподіл розмірів зерен в нанокремнієвих плівках до та після лазерного відпалювання

Видно, що до відпалювання розміри зерен змінюються у вузькому інтервалі і середній їх розмір становить 20 нм. Після відпалювання зерна об'єднуються в агломерати (рис. 1б), розміри яких змінюються в широкому діапазоні (рис. 2). Відомо [4-8, 19], що під дією лазерного випромінювання відбувається рекристалізація кремнієвих плівок. При цьому можуть реалізуватися три основні режими росту кристалів: режим часткового, майже повного і повного плавлення. Аналіз АСМ-зображень поверхні нанокремнієвих плівок (форми та розмірів зерен-агломератів) дозволяє припустити, що в процесі лазерного відпалювання має місце плавлення кремнієвих плівок.

Оскільки плівки нано Si є ізотропними, тому можна припустити, що вони не будуть істотно відрізнятися (з точки зору поляризаційних характеристик)

від масивного зразка. Як видно з кутових залежностей (рис. 3) характер залежності однаковий, він має лише інші значення R_p і R_s , і зміщене положення головного кута (для системи SiO_2/Si значення головного кута $\sim 51^\circ$, в той час як для системи нано $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ воно змінюється від $\sim 57^\circ$ до $\sim 54^\circ$).

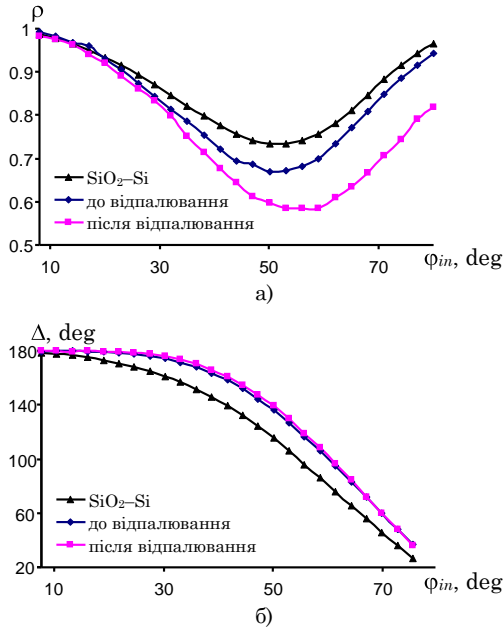


Рис. 3 – Кутові залежності еліпсометричних параметрів ($\rho = R_p/R_s$ та $\Delta = \delta_{RP} - \delta_{RS}$) для системи нано $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}$ в порівнянні з системою $\text{SiO}_2\text{-Si}$ [4]

В табл. 1 наведені параметри даних структур, визначені за кутовими залежностями еліпсометричних параметрів.

Таблиця 1 – Значення характеристик різних структур, визначених за кутовими залежностями ($\lambda = 633 \text{ nm}$)

Структура		нано Si	SiO_2	Si
$\text{SiO}_2\text{-Si}$	n		1.54	4.05
	κ		0.013	0.027
	$d, \text{ nm}$		101	
нано $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}$ до відпалювання	n	3.28	1.51	4.04
	κ	0.017	0.011	0.027
	$d, \text{ nm}$	11	104	
нано $\text{Si-SiO}_2\text{-Si}$ після відпалювання	n	3.57	1.51	4.04
	κ	0.021	0.012	0.027
	$d, \text{ nm}$	10	103	

Видно, що відпал півки нано Si призводить до збільшення показників заломлення (n) та поглинання (κ). Причому, оскільки півки нанокристалічного кремнію можна вважати нанорозмірними кристалітами в оточенні прошарків оксиду [20], то застосовуючи модель ефективного середовища [21] можна визначати процентний внесок компонентів.

Оцінки вмісту компонентів проводились за двома моделями: Максвелла-Гарнета [22] та Бруггемана [23]. Відповідно до моделі Максвелла-Гарнета, що є справедливою у випадку, коли один компонент є точковим включенням в інший, ефективний комплексний показник заломлення розраховується наступним чином:

$$\frac{N_{\text{нано Si}}^2 - N_{\text{SiO}_2}^2}{N_{\text{нано Si}}^2 + 2N_{\text{SiO}_2}^2} = f_{\text{Si}} \frac{N_{\text{Si}}^2 - N_{\text{SiO}_2}^2}{N_{\text{Si}}^2 + 2N_{\text{SiO}_2}^2}, \quad (4)$$

де $N = n + ik$ – комплексний показник заломлення, f – об'ємний коефіцієнт заповнення (концентрація). Оцінене значення об'ємної концентрації оксиду кремнію 32.1 % до відпалювання та 19.9 % після відпалювання. Зазначимо, що справедливості моделі Максвелла-Гарнета може порушуватись при $f > 10\%$ [21].

Тому для оцінки процентного вмісту оксиду було використано модель Бруггемана, де об'ємний коефіцієнт заповнення визначається з наступної системи [23]:

$$\begin{cases} f_{\text{SiO}_2} \frac{N_{\text{SiO}_2}^2 - N_{\text{нано Si}}^2}{N_{\text{SiO}_2}^2 + 2N_{\text{нано Si}}^2} + f_{\text{Si}} \frac{N_{\text{Si}}^2 - N_{\text{нано Si}}^2}{N_{\text{Si}}^2 + 2N_{\text{нано Si}}^2} = 0 \\ f_{\text{SiO}_2} + f_{\text{Si}} = 1 \end{cases} \quad (5)$$

Оцінене значення об'ємної концентрації оксиду кремнію в моделі Бруггемана складає 29.4 % до відпалу 18.7 % після відпалу. Таке зменшення вмісту оксиду кремнію в півках після лазерного відпалювання пов'язано зі зміною структури нанокремнієвої півки. Зокрема, при формуванні зерен-агломератів скорочується кількість та площа границь зерен в півці. Оскільки домішки, зокрема, кисень, сегрегують на границях зерен, зменшення кількості границь веде до скорочення вмісту кисню та, відповідно, вмісту оксиду кремнію в півках.

Відновлені спектральні залежності коефіцієнта поглинання півки до та після лазерного відпалювання у порівнянні з коефіцієнтами поглинання Si наведені на рис. 4.

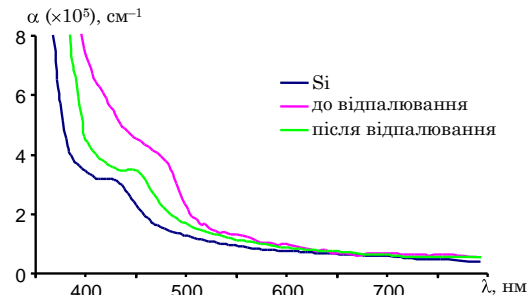


Рис. 4 – Спектральні залежності коефіцієнта поглинання (α) для півки нано Si в порівнянні з Si

Потрібно відмітити, що на спектральних залежностях відсутня квазіперіодична структура, яка може виникати внаслідок розсіювання на окремих кластерах півки [16]. При цьому лазерна обробка призводить до зміщення краю поглинання півки нано Si в сторону менших довжин хвиль приблизно на 20 nm. Видно, що в спектрі поглинання півки нано Si з'являється додаткова смуга з максимумом в області 480 nm (для чистого кремнію максимум в області 440 nm). Аналогічний ефект впливу лазерної обробки спостерігався для спектрів пропускання структур кварц/Si, кварц/Si/SiO₂ та SiC/Si/SiO₂ [20]. Зсув краю поглинання, що спостерігається в спектрах нано Si, корелює з даними [21], де показано, що вплив потужного лазерного випромінювання на тонкі півки Si на поверхні SiO₂ призводить до аналогічного ефекту за рахунок рекристалізації кремнію.

4. ВИСНОВКИ

1. Експериментальні дослідження показали, що лазерне відпалювання нанокристалічних плівок кремнію в багатопарових системах нано Si/SiO₂/Si призводить до суттєвого зменшення розмірів поверхневих неоднорідностей та формування зерен-агломератів, розміри яких в декілька разів перевищують початкові розміри зерен в плівках до відпалювання.

2. За допомогою кутових залежностей еліпсометричних параметрів встановлено, що внаслідок зменшення площі границь зерен при рості зерен, після відпалювання в плівках зменшується вміст оксиду кремнію.

3. Лазерне відпалювання призводить до зміщення краю поглинання нанокремнієвих плівок у бік менших довжин хвиль. В спектрі поглинання з'являється максимум в області 480 нм.

Влияние лазерного отжига на морфологию поверхности и оптические характеристики нанокремниевых пленок

Т.В. Родионова, А.С. Сутягина, А.Г. Гуменюк, Л.И. Робур

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, 01601 Киев, Украина

Исследовано влияние лазерного отжига на микрорельеф поверхности и оптические свойства нанокристаллических пленок кремния, полученных методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе пониженного давления. Показано, что при взаимодействии с лазерным излучением в пленках происходит рекристаллизация, вследствие которой имеет место сглаживание поверхностных неоднородностей и образование зерен-агломератов. Такие структурные изменения приводят к уменьшению содержания оксида кремния в пленках за счет уменьшения площади границ зерен. В спектре поглощения пленок наблюдается дополнительный максимум при 480 нм.

Ключевые слова: Нанокристаллические пленки кремния, Поверхностные неоднородности, Рост зерен, Лазерный отжиг, Оптические свойства.

The Effect of Laser Annealing on the Surface Morphology and Optical Characteristics of Nanosilicon Films

T.V. Rodionova, A.S. Sutyagina, A.G. Gumenyuk, L.Y. Robur

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine

The effect of laser annealing on the surface microrelief and optical properties of nanocrystalline silicon films, prepared by low pressure chemical vapor deposition, has been investigated. It is shown that under the interaction with the laser radiation recrystallization takes place in the films, due to which there is a smoothing of surface irregularities and forming of grain-agglomerates. These structural changes lead to the decrease in the content of the silicon oxide films by reducing the area of the grain boundaries. The additional peak at 480 nm is observed in the absorption spectrum of the films.

Keywords: Nanocrystalline silicon films, Surface roughness, Grain growth, Laser annealing, Optical properties.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. S. Mukhopadhyay, A. Chowdhury, *Thin Solid Films* **516**, 6824 (2008).
2. J.K. Rath, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **76**, 431 (2003).
3. В.В. Сычѳв, *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева)* **LII** № 6, 118 (2008) (V.V. Sychov, *Ros. khim. zh. (Zh. Ros. khim. Ob-va im. D.I. Mendeleeva)* **LII** No 6, 118 (2008)).
4. О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, К.А. Воротилов, А.С. Сигов, И.Г. Лебо, *ФТТ* **51** № 7, 1398 (2009) (O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, K.A. Vorotilov, A.S. Sigov, I.G. Lebo, *Solid State Phys.* **51** No 7, 1482 (2009)).
5. T. Sameshima, H. Watakabe, N. Andoh, S. Higashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2437 (2006).
M. Modreanu, M. Gartner, C. Cobianu, B. O'Looney, F. Murphy, *Thin Solid Films* **450**, 105 (2004).
6. Е.Ю. Волков, В.Н. Лисоченко, Р.В. Конакова, О.Б. Охрименко, А.М. Светличный, *Известия высших учебных заведений. Физика.* 143, (2011) (Ye.Yu. Volkov, V.N. Lisochenko, R.V. Konakova, O.B. Okhrimenko, A.M. Svetlichnyi, *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika.* 143, (2011)).
7. В.Н. Лисоченко, Р.В. Конакова, Б.Г. Коноплев, В.В. Кушнир, О.Б. Охрименко, А.М. Светличный, *ФТИ* **44** № 3, 326 (2010) (V.N. Lissotschenko, R.V. Konakova, B.G. Konoplev, V.V. Kushnir, O.B. Okhrimenko, A.M. Svetlichnyi, *Semiconductors* **44** No 3, 326 (2010)).
8. В.А. Карачинов, *ФТИ* **31** № 1, 53 (1997) (V.A. Karachinov, *Semiconductors* **31** No 1, 44 (1997)).
9. О.І. Барчук, А.А. Голубородко, В.Н. Курашов, Я.А. Оберемок, С.Н. Савенков, *Proc. of SPIE* **6254**, 62540W (2006).
10. А.А. Голубородко, *Proc. of SPIE* **9066**, 90660Z (2013).

10. N.G. Nakhodkin, T.V. Rodionova, *phys. status solidi a* **123**, 431 (1991).
11. M.U. Bilyi, I.V. Zakharchenko, V.P. Koshelenko, V.A. Okhrimenko, *Ukr. J. Phys.* **46**, 1133 (2001).
12. І.В. Захарченко, О.В. Крилов, С.Г. Неділько, Л.Й. Робур, *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фізика* **12**, 15 (2011) (I.V. Zakharchenko, O.V. Krylov, S.H. Nedil'ko, L.Y. Robur, *Visnyk Kyiviv' koho natsional' noho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Seriya fizyka* **12**, 15 (2011)).
13. J.R. Beattie, G.K.T. Conn, *Philosophical Magazine* **43**, 222 (1955).
14. A.A. Goloborodko, M.V. Erov, L.Y. Robur, T.V. Rodionova, *J. Nano- Electron. Phys.* **6** No 2, 02002 (2014).
15. R.J. Archer, *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 970 (1962).
16. A.A. Goloborodko, *J. Nano- Electron. Phys.* **5** No 3, 03048 (2013).
17. Zhijun Yuan, Qihong Lou, Jun Zhou, Jingxing Dong, Yunrong Wei, Zhijiang Wang, Hongming Zhao, Guohua Wu, *Opt. Laser Technol.* **41**, 380 (2009).
18. П.Г. Сенников, С.В. Голубев, В.И. Шашкин, Д.А. Прякин, М.Н. Дроздов, Б.А. Андреев, Ю.Н. Дроздов, А.С. Кузнецов, Х.-Й. Поль, *ФТП* **43** № 7, 1002 (2009) (P.G. Sennikov, S.V. Golubev, V.I. Shashkin, D.A. Pryakhin, M.N. Drozdov, B.A. Andreev, Yu.N. Drozdov, A.S. Kuznetsov, H.-J. Pohl, *Semiconductors* **43** No 7, 968 (2009)).
19. Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, *УФН* **177**, 619 (2007) (L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, *Phys. Usp.* **50**, 595 (2007)).
20. J.C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **203**, 385 (1904).
21. D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys.* **24**, 636 (1935).