

О.О. Гаврилук, О.Ю. Семчук

Розповсюдження температурних профілів в нестехіометричних плівках SiO_x при лазерному відпалі двома пучками

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, Україна, e-mail: oleksandr_gavrylyuk@mail.ru*

Проведено теоретичне дослідження розповсюдження температурних профілів в нестехіометричних плівках SiO_x при відпалі двома лазерними променями однакової інтенсивності. Розраховано розподіл температури на поверхні плівок SiO_x , опромінених лазерними променями на різних відстанях один від одного. Показано, що при лазерному відпалі з інтенсивністю 52 МВт/м^2 температура на поверхні плівок SiO_x може досягати 1800 К . Температура на поверхні зразка в міжлазерному проміжку недостатня, щоб стимулювати фазовий перехід плівки SiO_x в нанокompatитну плівку $\text{SiO}_2(\text{Si})$ з кремнієвими нанокристаллами. Наночастинки кремнію утворюються точно по позиціях пікової інтенсивності лазерного випромінювання.

Ключові слова: нестехіометричні плівки, теплопровідність, нанокристали, лазерний відпал.

Стаття постуила до редакції 25.04.2014; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Лазерна обробка матеріалів останнім часом набула широкого застосування в промисловості, особливо в мікроелектроніці. Відомі лазерні методи очищення поверхні та створення мікронних, субмікронних та наноструктурованих періодичних структур на поверхні напівпровідників, полімерів, металів тощо [1]. Зокрема, для відновлення структури тонких напівпровідникових шарів, домішкового легування, обробки тонкопліткових матеріалів застосовується лазерний відпал. Вплив лазерного випромінювання на напівпровідники може

приводити до зміни їх кристалічної структури, електрофізичних та оптичних властивостей [2]. При описанні процесу лазерного нагріву речовини, суттєвими є дві обставини. По-перше, внаслідок проникнення світла в глибину середовища оптичні теплові джерела є, як правило, об'ємними, а не локалізованими, наприклад, на його межах, як це буває в задачах про звичайний температурний нагрів. По-друге, виділення оптичної енергії відбувається неоднорідно по об'єму взаємодії через зменшення інтенсивності світла при його проникненні в глибину середовища. Остання обставина призводить до просторово-неоднорідного нагріву речовини та викликає процеси тепло- та масо-переносу між

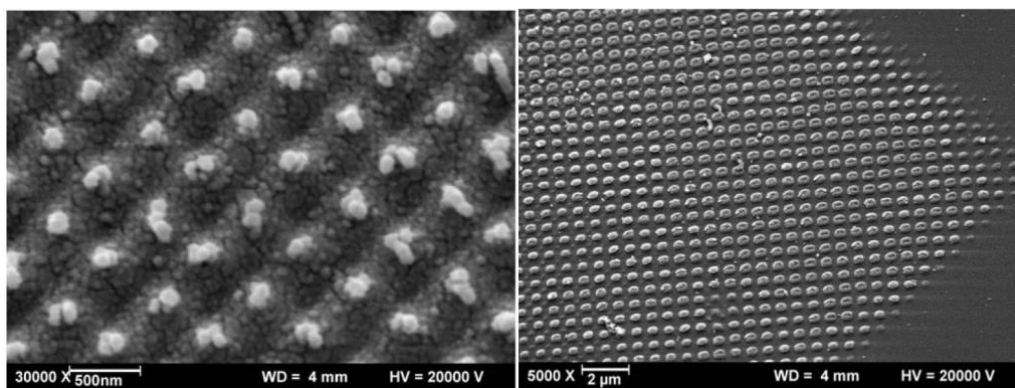


Рис.1. СЕМ-зображення інтерференційної картини утвореної на плівці SiO_x товщиною 400 нм в повітрі за допомогою лазерного випромінювання з такими параметрами : $\lambda=193 \text{ нм}$, $I=100 \text{ мДж/см}^2$, $\nu=5 \text{ Гц}$, $n=2000$ імпульсів [3].

різними ділянками середовища.

Структури з кремнієвими наночастинками (nc-Si-нанокристалічний кремній), вирощеними всередині SiO₂, привертають увагу дослідників перспективами створення на їх основі функціонально нових пристроїв наноелектроніки. Розробка технології отримання кремнієвих нанокристалів і нанокомпозитних плівок SiO_x, що містять нанокристали кремнію в діелектричній матриці є важливим і актуальним завданням наноелектроніки.

Останнім часом для створення лазер-індукованих поверхневих структур використовується інтерференційна картина, яка створюється інтерференцією двох або декількох лазерних пучків. Так в роботі [3] (рис. 1) було експериментально створена інтерференційна картина на плівці SiO_x. Зерна утворюються точно по позиціях пікової інтенсивності лазерного випромінювання.

В даній статті нами побудовано розподіл температури в нестехіометричних плівках SiO_x, опромінених двома лазерними джерелами з наносекундним випроміненням.

I. Теорія

Для розподілу інтенсивності лазерного пучка приймемо гауссівський розподіл.

Розглянемо процес розповсюдження тепла в твердому тілі при нагріванні його лазерними пучками, які утворюють на його поверхні двовимірну інтерференційну картину, схематично зображеній на рис. 2.

Розповсюдження температурного поля в твердому тілі при його нагріванні лазерним випромінюванням можна описати диференційним рівнянням параболічного типу (рівнянням Фур'є) [5]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{\rho c p} \left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right), \quad (1)$$

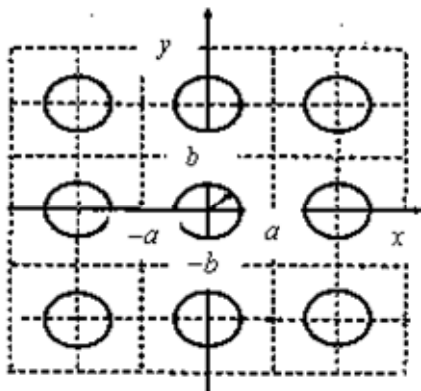


Рис. 2. Інтерференційна картина від двох когерентних світлових пучків, що освітлюють поверхню плівки SiO_x. [4].

де $\chi = \frac{\kappa}{\rho c p}$ – температуропровідність, T –

температура зразка,

Будемо вважати, що лазерний пучок розповсюджується вздовж осі OZ і падає на поверхню (x,y) твердого тіла, створюючи об'ємне джерело теплоти з густиною потужності

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t} \right)_{\vec{r}, \vec{a}t} = \alpha J(\vec{r}, t) \quad (J(\vec{r}, t) - \text{розподіл}$$

інтенсивності лазерного випромінювання в середовищі, α – коефіцієнт поглинання лазерного випромінювання поверхнею середовища). Для найпростішого випадку пучка з гаусвим розподілом інтенсивності маємо [6]:

$$J(\vec{r}, t) = J_0 (1-R) \exp(-az) \exp \left\{ -\frac{x^2 + y^2}{a^2} \right\} f \left(\frac{t}{t_p} \right), \quad (2)$$

де J_0 – інтенсивність лазерного випромінювання, що падає на поверхню твердого тіла, R – коефіцієнт відбивання світла поверхнею, a – радіус гаусівського

світлового пучка. Функція $f \left(\frac{t}{t_p} \right)$ описує часову

залежність лазерного імпульсу, що має тривалість t_p .

Для знаходження розподілу температури в твердому тілі рівняння (1) можна переписати у наступному вигляді [4-7]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\alpha}{\rho c p} J(x, y, z, t). \quad (3)$$

Для моделювання температурних профілів у відповідній плівці були використані наступні параметри лазерного випромінювання: тривалість імпульсу 10 нс, інтенсивність лазерного променя – 52 МВт/см², відстань між лазерними променями $d = 100$ мкм, 50 мкм, 25 мкм, діаметр лазерного пучка – 100 мкм.

Розповсюдження температурного поля по поверхні твердого тіла при нагріванні його лазерним імпульсом, описується рівнянням (3), яке для задачі, що розглядається в цій роботі, може бути переписане наступним чином [8, 9]:

$$\rho c p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla [k(T) \nabla T] = \alpha I_0(t) (1-R) \exp(-\alpha y), \quad (4)$$

де, $a = \frac{2wn}{c} = \frac{4pn}{l} = \frac{1}{d}$, I_0 – інтенсивність

одиночного лазерного імпульсу, $k(T)$ – коефіцієнт теплопровідності, t – тривалість лазерного імпульсу, l – довжина хвилі лазерного випромінювання, n – коефіцієнт послаблення, c – швидкість світла, w – частота, d – глибина проникнення лазерного випромінювання в речовину.

Шуканий розподіл температури повинен

задовольняти наступним крайовим і початковим умовам.

Граничні умови на верхній і нижній гранях зразка описуються граничною умовою третього роду, яка характеризує конвективний теплообмін між поверхнею тіла і навколишнім середовищем при постійному потоці тепла. Дана гранична умова може бути використана при розгляді нагрівання або охолодження тіл, враховуючи закон Стефана-Больцмана, за яким, для нашої задачі, потік тепла між двома середовищами матиме вигляд [5]:

$$-n \cdot q = h(T - T_{amb}) + s s_{SB} (T^4 - T_{amb}^4), \quad (5)$$

де s – коефіцієнт поверхневої емісії,

$$s_{SB} = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{B\sigma}{i^2 \hat{E}^4} - \text{константа Стефана-Больцмана, } n - \text{вектор нормалі, } h - \text{коефіцієнт передачі тепла, } T_{amb} - \text{температура навколишнього середовища.}$$

Врахування потоку тепла від лазерного випромінювання внесено в модель в якості об'ємного джерела. Для однозначного опису потоку енергії потрібно також задати імпульсний характер лазерного випромінювання в гаусівській формі [10]:

$$I_0(t) = \frac{F_0}{t} \cdot \exp\left\{-\frac{4(t-t)^2}{t^2}\right\}, \quad (6)$$

де F_0 – густина потоку лазерного випромінювання.

У силу періодичності задачі на границях періодичної структури зразка, джерела і теплові потоки повинні обертатися в нуль, тобто задаються симетричні умови теплоізоляції, які можна записати [5]:

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0 \quad (7)$$

За початкові умови прийнято, що початкова температура зразка, рівна температурі навколишнього середовища:

$$T = T_{amb} \quad (8)$$

Таким чином система рівнянь (4-8) описує процес імпульсного лазерного відпалу плівки SiO_x .

Нестационарне рівняння теплопровідності (4) для поставленої задачі розв'язувалось чисельно методом кінцевих елементів.

II. Результати і обговорення

В якості досліджуваного зразка використовувалась плівка SiO_x товщиною 138 нм, з показником стехіометрії рівним 0,8.

Моделювання процесу розповсюдження тепла в нестехіометричній плівці SiO_x при її нагріванні лазерним променем проводилось в двовимірному режимі (рис. 3).

Провісши розрахунки розподілу температури по координаті x у різні проміжки часу і при різних відстанях між лазерними променями, нами було отримано залежності, зображення на рис. 4, 5. Як і

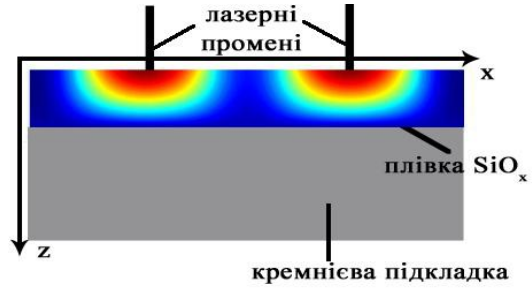


Рис. 3. Фізична модель для розрахунку температурних профілів в плівці SiO_x .

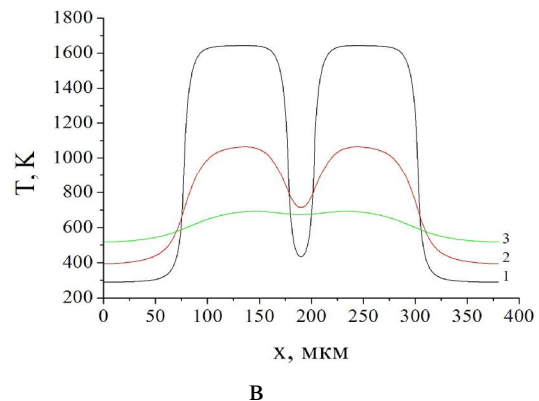
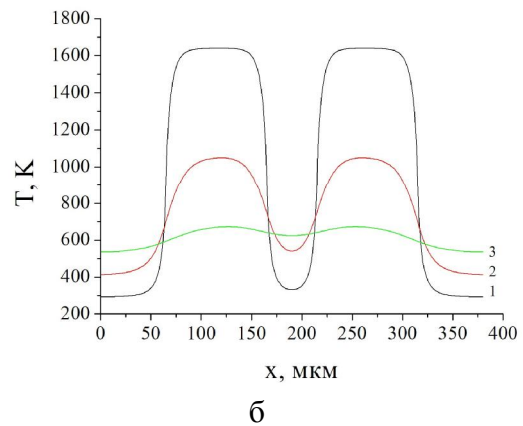
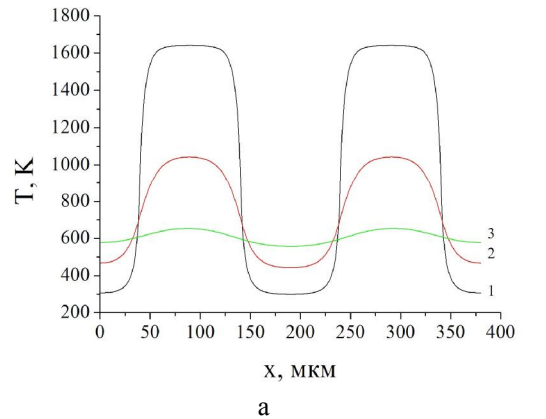


Рис. 4. Залежності розрахованої температури на поверхні зразка по координаті x в різні проміжки часу при інтенсивності опромінювання 52 МВт/см^2 . Відстань між лазерними променями: а) 100 мкм, б) 50 мкм, в) 25 мкм. (1 – 10 нс, 2 – 20 нс, 3 – 30 нс).

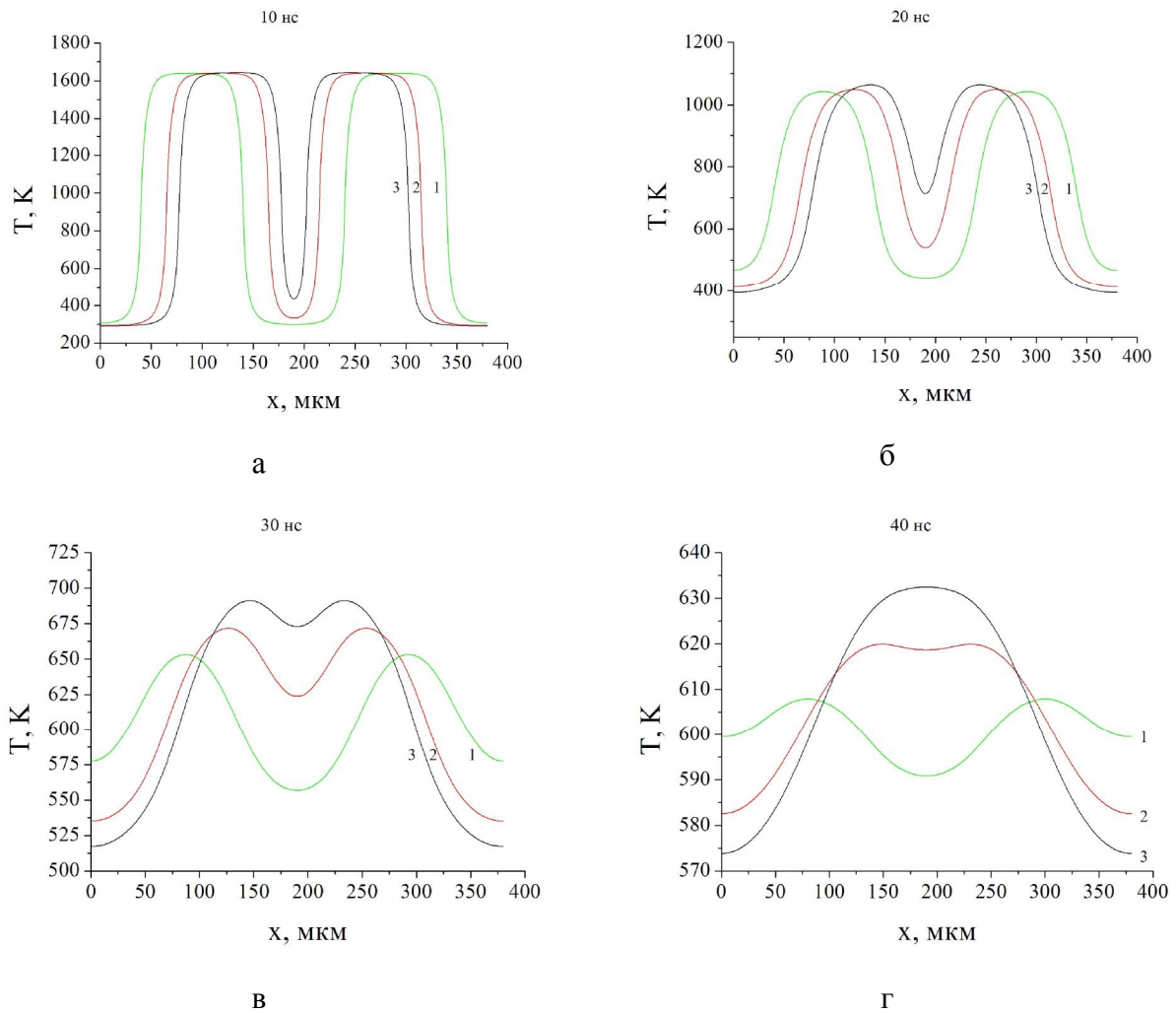


Рис. 5. Залежності розрахованої температури на поверхні зразка по координаті x при різних відстанях між лазерними випромінюваннями при інтенсивності опромінення 52 МВт/см^2 в різні проміжки часу: а) 10 нс, б) 20 нс, в) 30 нс, в) 40нс. (1 – 100 мкм, 2 – 50 мкм, 3 – 25 мкм).

очікувалось, після закінчення лазерного відпалу, температура в центрі дії лазерних променів набагато вища, ніж в інших ділянках зразка, не зважаючи на відстань між променями. Після завершення лазерного імпульсу ($\tau = 10 \text{ нс}$), температура стрімко починає падати внаслідок великого градієнту температури в зразку, відтоку тепла з поверхні плівки, а також внаслідок передачі тепла в кремнієву підкладку (рис. 4, рис. 5,а). В подальшому температура на поверхні плівки характеризується повільним спадом в зв'язку з зменшенням градієнту температури в зразку в наслідок прогрівання зразка після лазерного імпульсу (рис. 4, рис. 5, б-г).

Також варто зауважити, що максимальна температура, після завершення лазерного імпульсу, в центрі дії лазерного променя не залежить від відстані між лазерними променями, що добре видно на рис. 5,а. Зі зміною відстані між лазерними променями змінюється, відповідно, і температура в міжлазерному проміжку на поверхні зразка. Відповідно чим ближче один до одного знаходяться лазерні промені, тим більшою буде температура на поверхні зразка між цими променями (рис. 5).

Температура зразка в центрі лазерного променя при високій інтенсивності лазерного випромінювання, достатня, щоб стимулювати фазовий перехід плівки SiO_x в нанокompatитну плівку $\text{SiO}_2(\text{Si})$ з кремнієвими нанокристаллами [10]. Було показано [11], що при температурах 1200 і 1350°C нанокристали кремнію формуються протягом 1 с і 20 мс відповідно.

Динаміку розповсюдження температурних профілів в різні проміжки часу при різних відстанях між лазерними променями, зображено на рис. 6. З рисунка видно, що при відстані між лазерними променями рівними діаметру лазерного пучка температурні профілі не накладаються один на одного (рис. 6, а,б), при менших відстанях температурні профілі через деякий час накладаються один на одного (рис. 6, г,ж).

Хоча температура на поверхні зразка в міжлазерному проміжку і збільшується при зменшенні відстані між променями, але її недостатньо, щоб стимулювати фазовий перехід плівки SiO_x в нанокompatитну плівку $\text{SiO}_2(\text{Si})$ з кремнієвими нанокристаллами (рис. 7), що добре узгоджується з експериментальними даними

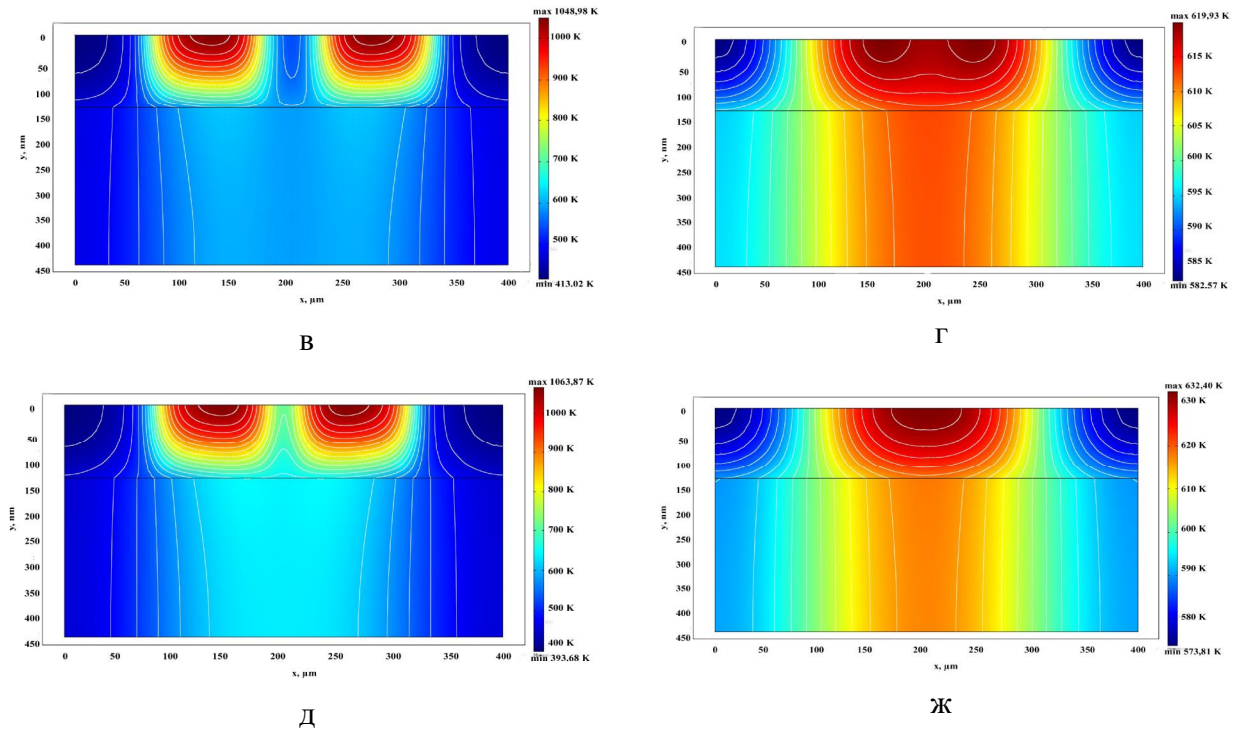


Рис. 6. Температурний профіль в зразку в різні проміжки часу при різних відстанях між лазерними променями: а) $d = 100$ мкм, $t = 20$ нс; б) $d = 100$ мкм, $t = 40$ нс; в) $d = 50$ мкм, $t = 20$ нс; г) $d = 50$ мкм, $t = 40$ нс; ; д) $d = 25$ мкм, $t = 20$ нс; ж) $d = 25$ мкм, $t = 40$ нс.

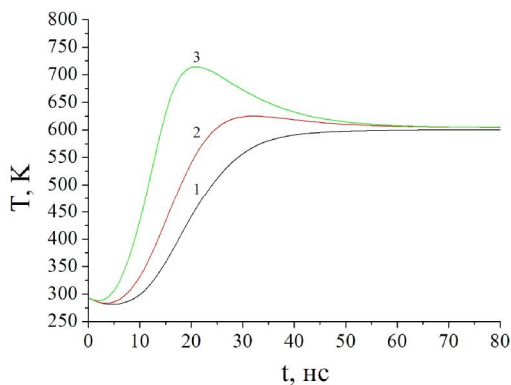


Рис. 7. Залежності розрахованої температури на поверхні плівки між лазерними променями при різній відстані між ними. (1- 100 мкм, 2 – 50 мкм, 3- 25мкм).

отриманими в роботі [3]. Внаслідок цього наночастинки кремнію будуть утворюватись точно по позиціях пікової інтенсивності лазерного випромінювання.

Висновки

В результаті теоретичного моделювання лазерного відпалу нестехіометричних плівок SiO_x було показано, що температура на їх поверхні може досягати 1800 К. Така висока температура достатня для розділення фаз плівки SiO_x на оксид кремнію і кремнієві нанокристали. Внаслідок розповсюдження тепла після лазерного відпалу прогривається об'єм зразка, але температура в області дії лазерного променя залишається вищою, порівняно з іншими частинами зразка, що дозволяє прогнозувати області формування наночастинок кремнію. Максимальна температура, після завершення лазерного імпульсу, в центрі дії лазерного променя не залежить від відстані між лазерними променями. Наночастинки кремнію будуть утворюватись точно по позиціях пікової інтенсивності лазерного випромінювання.

Гаврилюк О.О. – аспірант;

Семчук О.Ю. - доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник.

- [1] A.Pereira, A.Cross, P.Delaporte, Appl. Phys. A. 79, 1433 (2004).
- [2] V.N.Lysovchenko, Z.V.Konakova, B.H. Konoplev, Fyzyka y tekhnika poluprovodnykov. 44(3), 326(2010).
- [3] J.Richter, J.Meinertz, J. Ihlemann, Appl. Phys. A. 104, 759 (2011).
- [4] О.О.Наврылюк, О.Ю. Семчук, Оптико-електронні інформативно-енергетичні технології. 2(14), 127 (2012).
- [5] А.В. Лыков, Теория теплопроводности (Высшая школа, Москва, 1967)

- [6] N.Y.Koroteev, Y.L. Shumay, *Fyzyka moshchnoho lazernoho yzluchenyya* (Nauka, Moskva, 1991).
- [7] H.Karslou, D. Eher, *Теплопроводност' твердых тел* (Nauka, Moskva, 1964).
- [8] O.Yu. Semchuk, V.N.Semioshko, L.G. Grechko, M. Willander and M.Karlsteen, *Appl. Surf. Sci.*, 252(13), 4759 (2006).
- [9] O.O. Havrylyuk, O.Yu. Semchuk, *Fyzyka, khimiya ta tekhnolohiya poverkhni*. 3(3), 352 (2012).
- [10] O.O.Gavrylyuk, O.Yu.Semchuk, O.L.Bratus, A.A.Evtukh, O.V.Steblova, L.L.Fedorenko, *Appl. Surf. Sci.*, 302, 213(2014).
- [11] C.F. Tan, X.Y. Chen, Y.F. Lu, Y.H. Wu, J. Cho and J.N., *J. Laser Appl.*, 16(1), 40 (2004).

O.O. Gavrylyuk, O.Yu. Semchuk

Distribution of Temperature Profiles in Nonstoichiometric SiO_x Films by Laser Annealing of the Two Beams

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

Theoretical study of temperature distribution profiles in nonstoichiometric SiO_x films by annealing two laser beams of equal intensity. Temperature distribution on the surface of the films SiO_x, irradiated laser beams at different distance from each other are 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 1800K. The temperature at the surface of the sample between the lasers is insufficient to generate a phase transition in nanocomposite film SiO_x film SiO₂ (Si) of silicon nanocrystals. Silicon nanoparticles formed precisely positions the peak intensity of the laser radiation.

Keywords: nonstoichiometric films, thermal conductivity, nanocrystals, nanocrystal, laser annealing.