

Г. И. КРАПИВКО

Украина, Херсонский национальный технический университет  
E-mail: uane@ukrcom.net

Дата поступления в редакцию  
15.06 2004 г.

Оппоненты д. ф.-м. н. И. В. БЛОНСКИЙ  
(Институт физики, г. Киев),  
д. ф.-м. н. П. В. СЕРБА (ТГРТУ, г. Таганрог)

## ЛАЗЕРНОЕ ТЕКСТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАГРЕТОГО МОНОКРИСТАЛЛА КРЕМНИЯ

*Осуществлен метод лазерной обработки, основанный на эффективном изменении поверхности при текстурировании предварительно нагретого монокристалла кремния.*

Одним из способов повышения КПД солнечных элементов на базе монокристалла кремния в диапазоне волн 200—1000 нм является фронтальное текстурирование поверхности с использованием твердотельных лазеров.

Воздействие на монокристаллический кремний, инициируемое лазерными импульсами, исследовалось во многих работах, например [1]. Как правило, для выяснения основных закономерностей лазерного воздействия решалась задача Стефана. Такой подход оправдан при слабой неравновесности протекающих процессов. Однако, как следует из экспериментальной работы [2], при облучении поверхности нагретого полупроводника лазерными импульсами миллисекундной длительности фазовые переходы протекают в условиях сильной неравновесности. В работе [3] моделирование лазерного отжига аморфизированных слоев кремния с учетом неравновесного характера протекающих процессов основано на рассмотрении фазового состояния ячейки облучаемого образца в зависимости от энтальпии и времени ожидания появления зародыша новой фазы. Другой подход [4] основан на решении задачи Стефана с привлечением нелинейной зависимости скорости движения границы раздела фаз от температуры.

В настоящей работе исследуется модель текстурирования предварительно нагретого монокристаллического кремния при воздействии на его поверхность миллисекундного излучения лазера, учитывающая кинетику фазовых превращений на основе уравнения А. Н. Колмогорова [5, с. 40].

$$V(t) = V_0 \left\{ 1 - \exp \left[ - \int_0^t G(t) \varphi(t) dt \right] \right\},$$

где  $V_0$  — исходный объем;  
 $G(t)$  — скорость роста;  
 $\varphi(t)$  — расплав, образовавшийся в момент времени  $t$ .

Аналогичный подход был ранее использован при численном моделировании лазерного отжига аморфизированного кремния [6, 7], где процесс кристаллизации сильно переохлажденного расплава определялся трехмерным механизмом роста готовых зародышей.

Здесь же предполагается, что как плавление, так и кристаллизация происходят в результате гомогенного зародышеобразования по двухмерному механизму послойного роста [8].

Изменение температуры монокристаллического кремния при воздействии на его поверхность наносекундного лазерного излучения с учетом предварительного нагрева образца до температуры плавления описывалось на основе одномерного уравнения теплопроводности

$$\rho c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = E(x) + \frac{\partial}{\partial x} \left[ k(x, T) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + S(x, t) - pL \left( \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \quad (1)$$

с граничными и начальными условиями

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad T(x \rightarrow \infty, t) = T_{пл}, \quad T(x, t=0) = T_{пл}, \quad (2)$$

где  $p$  — плотность;  
 $c(T)$  — удельная теплоемкость;  
 $E(x)$  — первичный тепловой источник (печь), осуществляющий косвенный нагрев кристалла до температуры пластичности кремния;  
 $k(x, T)$  — коэффициент теплопроводности;  
 $S(x, t)$  — тепловой источник;  
 $L$  — скрытая теплота фазового перехода;  
 $T_{пл}$  — начальная температура.

Тепловой источник  $S(x, t)$  в (1) описывает выделение тепла за счет поглощения лазерного излучения:

$$S(x, t) = (1 - R) A(x, T) \tau \exp \left[ - \int_0^x A(x, T) dx \right], \quad (3)$$

где  $R$  и  $A(x, T)$  — коэффициенты отражения и поглощения;  
 $W$  и  $\tau$  — плотность энергии и длительность лазерного импульса, соответственно.

Последние два члена в правой части уравнения (1) описывают мощность тепловых стоков и источников при плавлении и кристаллизации кремния. Здесь  $\varphi(x, t)$  — доля расплава, образовавшегося в точке  $x$  к моменту времени  $t$  после начала плавления;  $\psi(x, t)$  — доля закристаллизовавшегося расплава в точке  $x$  к моменту времени  $t$  после начала кристаллизации, причем должно выполняться условие

$$\varphi(x, t) + \psi(x, t) + \gamma(x, t) = 1,$$

где  $\gamma(x, t)$  — доля монокристалла, не расплавившегося в точке  $x$  к моменту времени  $t$ .

В рамках теории фазовых переходов доля образовавшейся новой фазы выражается через частоту зародышеобразования  $J(t)$  и скорость роста  $G(t)$  [8, с. 74] —

$$\varphi(x, t) = 1 - \exp \left\{ \beta \int_{t_0}^t J(t) \left[ \int_{\tau}^t G(t^i) dt^i \right]^n dt \right\}, \quad (4)$$

где  $\beta$  — константа формы;  
 $t_0$  — время начала зародышеобразования в точке  $x$ ;  
 $J(t)$  — функция, вид которой определяется механизмом зародышеобразования.

В настоящей работе кинетика плавления и кристаллизации рассматривается в рамках модели послойного роста [9, с. 117], т. е. предполагается, что рост новой фазы происходит за счет наращивания последовательных слоев. Формирование каждого слоя идет путем двухмерного роста зародышей (показатель степени в (4)  $n=2$ ), причем зародыши нового  $i$ -го слоя могут возникать лишь на закристаллизовавшихся участках предыдущего  $(i + 1)$ -го слоя. В этом случае выражение для частоты зародышеобразования имеет вид [8, с. 75]

$$J(t) = N \frac{kT}{h} \exp \left( -\frac{U}{kT} \right) \exp \left( -\frac{\pi a \sigma^2 T_{\tau}}{kT \Delta T} \right), \quad (5)$$

где  $N = N_0 f(x, t)$ ;  
 $N_0$  — число атомов на границе раздела;  
 $f(x, t)$  — доля монокристаллической фазы предыдущего слоя, на котором могут возникать центры кристаллизации очередного слоя,  $f(x, t) = \psi(x+a, t) + \gamma(x+a, t) = 1 - \varphi(x+a, t)$ ;  
 $h$  — глубина плавления.

При плавлении центры жидкой фазы могут возникнуть только на кристаллических участках данного слоя, и в этом случае  $f(x, t) = 1 - \varphi(x, t)$  [8, с. 76],  $U$  — энергия активации перехода атома через границу раздела фаз,  $a$  — межатомное расстояние (высота монослоя),  $\sigma$  — поверхностная энергия границы раздела фаз,  $\Delta T = T - T_{\tau}$  при плавлении и  $\Delta T = T_{\tau} - T$  при кристаллизации,  $T_{\tau}$  — температура плавления.

Для скорости роста использовалось выражение [9, с. 117]

$$G(t) = a \frac{kT}{h} \exp \left( -\frac{U}{kT} \right) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{L \Delta T}{kT_{\tau} T} \right) \right], \quad (6)$$

где  $L$  — теплота плавления в расчете на один атом.

В переходной зоне, состоящей из расплава и кристалла кремния, параметры задачи определялись следующим образом [6]:

$$\alpha(x, t) = \varphi(x, t) \alpha_l(x, t) + [1 - \varphi(x, t)] \alpha_s(x, t), \quad (7)$$

где индексы  $l$  и  $s$  относятся к жидкой и кристаллической фазам, соответственно.

Параметр	Кристаллический кремний	Расплав
$\rho, \text{g/cm}^3$	2,329	2,53
$c, \text{J/gK}$	0,844	1,04
$L, \text{J/g}$	1780	—
$k, \text{W/cm K}$	0,3	0,585
$R$	0,35	0,72
$\alpha, \text{cm}^{-1}$	4478	$10^6$
$\sigma, \text{erg/cm}^2$	300	—
$U, \text{eV}$	1,12	—

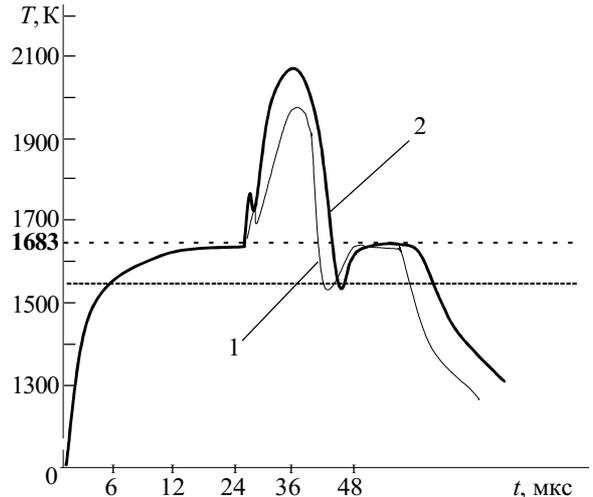


Рис. 1. Зависимость температуры поверхности кремния от времени при плотности энергии лазерного облучения  $W=0,8 \text{ Вт/см}^2$  (1) и  $1,1 \text{ Вт/см}^2$  (2)

Уравнения (1)–(7) решались методом прогонки. Форма лазерного импульса задана функцией [10, с. 184]  $W(t) = 25[\exp(-10^5 t) - \exp(-2 \cdot 10^5 t)] \tau(t)$ .

Приведенные в **таблице** значения параметров кремния взяты из [11].

На **рис. 1** показаны временные зависимости температуры поверхности монокристаллического кремния при плотности энергии  $W = 0,8 \text{ Вт/см}^2$  и  $1,1 \text{ Вт/см}^2$ . Видно, что на начальном этапе нагрева наблюдается узкий пик на температурной кривой. Данный пик возникает к моменту начала плавления кремния и соответствует перегреву приповерхностного слоя. Величина градиента  $T$  перед плавлением достигает значений  $\Delta T = 100 \text{ К}$  как при  $W = 0,8 \text{ Вт/см}^2$ , так и при  $1,1 \text{ Вт/см}^2$ . За время  $\Delta t < 1 \text{ мкс}$  в приповерхностном слое толщиной  $\Delta x = 0,075 \text{ мкм}$  (**рис. 2**) возникают зародыши жидкой фазы, которые при  $\Delta T = 100 \text{ К}$  начинают расти с высокой скоростью. Из-за большой величины скрытой теплоты фазового перехода кремния  $L$  возникновение зародышей расплава и их рост приводят к уменьшению перегрева на переднем фронте двухфазной зоны, охлаждению

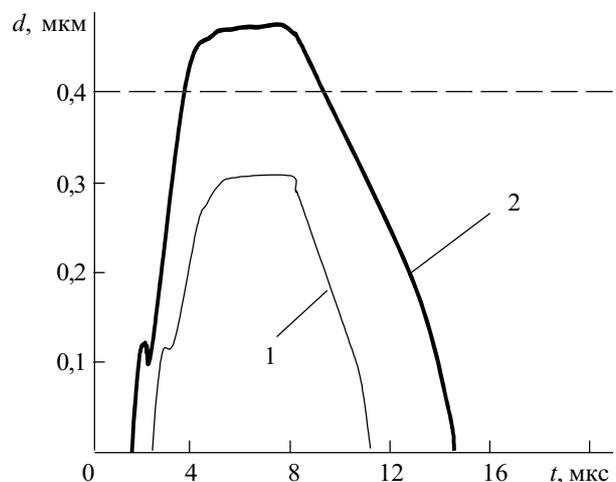


Рис. 2. Зависимость глубины текстурирования кремния от времени при плотности энергии облучения  $W=0,8$  (1) и  $1,1 \text{ Вт/см}^2$  (2)

прилегающих кристаллических областей и существенному замедлению скорости распространения переднего фронта. При медленно продвигающейся вглубь образца передней границе на поверхности происходит увеличение доли расплава и формирование задней границы переходной зоны, т. е. сплошного слоя жидкой фазы. Таким образом, на начальном этапе плавления монокристаллического кремния за время  $\Delta t=1$  мкс на поверхности образуется слой расплава толщиной  $\Delta x=0,07...0,08$  мкм с достаточно узкой переходной зоной  $\Delta x=0,015$  мкм (рис. 2).

Дальнейший нагрев кремния лазерным излучением приводит вновь к увеличению перегрева и скорости движения переднего фронта, которые достигают на данном этапе своих максимальных значений. По мере продвижения расплава вглубь образца и уменьшения поступления световой энергии происходит постепенное снижение перегрева и скорости распространения, а к моменту окончания воздействия лазерного излучения продвижение расплава вглубь полупроводника прекращается и двухфазная зона остается неподвижной в течение  $\Delta t=6$  мкс (рис. 2). За это время в результате оттока тепла в объем образца, который уже не компенсируется лазерным излучением, перегрев полностью исчезает и расплав переохлаждается в районе переходной зоны до  $\Delta T=90$  К, а на поверхности — до 80 К (рис. 1).

Таким образом, во время действия лазерного луча изменение во времени перегрева кристаллического кремния и переохлажденного расплава носит немонотонный характер и определяется кинетикой фазовых превращений. Максимальные значения перегрева и переохлаждения достигаются соответственно на начальных стадиях плавления и кристаллизации и примерно равны 100 К. При  $W=0,8$  Вт/см<sup>2</sup> наблюдается текстурирование в виде перевернутого усеченного конуса. При  $W=1,1$  Вт/см<sup>2</sup> полный прожиг образца  $d$  составляет 0,4 мм.

#### Заключение

Представленное моделирование процесса текстурирования предварительно нагретого монокристаллического кремния при воздействии на его поверхность

излучения лазера с учетом кинетики фазовых превращений подтверждено экспериментом.

Регистрация фазовых переходов проводилась с помощью двухмерного механизма зародышеобразования и роста новой фазы. Определено, что временные зависимости степени перегрева монокристалла и переохлаждения жидкой фазы соответственно на стадиях плавления и кристаллизации кремния носят немонотонный характер и определяются кинетикой фазовых превращений. Пиковые значения степени перегрева и переохлаждения составляют 80—90 К. Фазовые переходы протекают в условиях сильной неравновесности.

Показано, что для прожигания кремния на переходе фаз необходим лазер с импульсной мощностью намного меньшей, чем в твердой фазе.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Пилипович В. А., Малевич В. Л. Перекристаллизация монокристаллов кремния при квантовом воздействии // ИФЖ.— 1985.— Т. 48, № 2.— С. 306—312.
2. Аверьянова М. Ю., Карпов С. Ю., Ковальчук Ю. В. и др. Условия процесса изменения поверхности полупроводников при воздействии наносекундных лазерных импульсов // Письма в ЖТФ.— 1986.— Т. 12, вып. 18.— С. 1119—1123.
3. Баландин В. Ю., Двуреченский А. В., Александров Л. Н. Улучшение поверхности кремния за счет лазерного отжига // Поверхность. Физика, химия, механика.— 1986.— № 1.— С. 53—60.
4. Cemy R, Sasik R., Lukes I., Chab V. Laser production and deposition of light-emitting silicon nanoparticles // Phys. Rev. B.— 1991.— Vol. 44, N 9.— P. 4097—4102.
5. Лазерная техника и технология. Кн. 4. / Под ред. А. Г. Григорянц.— М.: Высш. школа, 1988.
6. Жвавий С. П. Лазерный отжиг аморфизированного кремния // ЖПС.— 1989.— Т. 50, № 4.— С. 589—595.
7. Жвавий С. П., Садовская О. Л. Моделирование процесса кристаллизации кремния // Поверхность. Физика, химия, механика.— 1990.— № 11.— С. 101—106.
8. Беленький В. З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации.— М.: Наука, 1989.
9. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей.— М.: Наука, 1984.
10. Баскаков С. И. Радиотехнические цепи и сигналы. Руководство к решению задач.— М.: Высш. школа, 1987.
11. <http://www.ioffe.ru/>.

#### НОВЫЕ КНИГИ

### Медведев А. Печатные платы. Конструкции и материалы.— М.: Техносфера, 2005.— 304 с.

Печатный монтаж — основное средство межсоединений в электронике. И от его совершенства зависят основные характеристики электронных устройств. Технологии печатного монтажа развиваются вслед за увеличением интеграции элементной базы так, чтобы использовать все ее преимущества в увеличении плотности компоновки электронных узлов и блоков. Электроника — наиболее быстро развивающаяся область науки и техники, одно поколение сменяет другое каждые три—пять лет. Меняются и технологии печатных плат, сборки и монтажа компонентов, составляющих основу печатного монтажа. Базовые технологии печатных плат обрастают новыми приемами и операциями, расширяются их возможности за счет использования прецизионного оборудования, более качественных материалов.

В книге известного российского специалиста описаны схемы процессов, технологические операции, материалы, принципы тестирования и технологического обеспечения надежности межсоединений. Она предназначена для технологов, специализирующихся в производстве печатных плат. Будет полезна и конструкторам, чтобы они могли осознанно выбирать проектные нормы конструирования, исходя из реального технологического состояния производства. Положительно скажется ее прочтение и на уровне управления производством. Преподаватели технических университетов и коллегей могут рекомендовать ее в качестве учебного пособия по курсу "Конструирование и технология производства электронной аппаратуры".

