

制备可见光致发光硅量子阱 的激光晶化技术*

黄信凡 陈坤基 徐 骏

(南京大学 固体微结构物理实验室, 南京 210008)
物 理 系

提要 我们利用 Ar^+ 激光辐照 $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多量子阱结构材料,使 $\alpha\text{-Si:H}$ 阱层晶化。在该样品中成功地观察到室温可见光致发光现象,研究了阱层厚度和激光辐照功率对光致发光峰峰位及半高宽的影响。

关键词 非晶硅,量子阱,晶化,激光辐照

1 引 言

半导体单晶硅是目前制备晶体管和集成电路芯片的重要材料,随着集成电路向大规模及超大规模方向发展,为提高集成度从而提高运算速度,三维集成电路已由研制阶段向实用阶段过渡,实现三维集成电路的重要手段之一是激光晶化技术,其中连续波 Ar^+ 激光晶化技术得到广泛的研究和应用。

最近,我们试图把激光晶化技术引入硅可见发光的研究领域。众所周知,探索半导体硅的可见发光是材料科学和光电子科学领域中多年来没有解决而又意义重大的研究课题。近年来研究人员在由电化学腐蚀法制备的多孔硅中发现了硅材料可见光波段室温光致发光现象^[1],但是用电化学方法制备的多孔硅的结构和物性的重复性难以控制,我们注意到氢化非晶硅($\alpha\text{-Si:H}$)基多量子阱(Multi-Quantum-Well,简称 MQW)材料,如 $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$,当 $\alpha\text{-Si:H}$ 阱层厚度减少到 4 nm 以下时,材料的光学和电学性质发生明显变化^[2,3]。光学吸收边由单层 $\alpha\text{-Si:H}$ 膜的 1.7 eV 移到 2.1 eV 位置。这种现象被归纳为一维量子限制效应所致^[4]。但是由于带尾态之间的电子跃迁,在该样品中只观察到峰值位置在 1.37 eV 的光发射谱。为此,我们提出利用 CW Ar^+ 激光扫描辐照 $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ MQW 材料,使 $\alpha\text{-Si:H}$ 阱层晶化,从而减少带尾态密度,以获得峰值位置在可见光波段的室温光致发光谱。在实验上我们已在阱层厚度为 4 nm 的晶化 $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ MQW 样品中在可见光波段 2.1 eV 处观察到室温光致发光峰^[5]。本文就激光晶化机理、发光峰峰位及半高宽(FWHM)与激光辐照功率的关系等进行

* 本课题得到国家自然科学基金资助。

收稿日期:1993年5月19日,收到修改稿日期:1993年6月25日

深入的研究、探讨和分析。

2 实验方法

2.1 样品制备

2.1.1 α -Si:H/ α -SiN_x:H MQW 制备

α -Si:H/ α -SiN_x:H MQW 样品是使用射频等离子体增强化学气相淀积法(PECVD)在电容耦合单反应腔内制备的。淀积时由计算机控制使反应气体组分交替地在纯硅烷(SiH₄)气和氨气/硅烷气(NH₃/SiH₄)混合气之间变换。为了获得所设计的化学组分的均匀超薄层并具有陡变的界面,保持腔内的反应气体残留时间远小于单层生长的淀积时间,而淀积过程中不间断等离子体辉光^[6]。本实验取生长气体组分比 NH₃/SiH₄=3.6,测得 α -SiN_x:H 的带隙宽度为 2.90 eV。 α -SiN_x:H 势垒层的厚度 L_B 设计为 6 nm 和 10 nm 两种。 α -Si:H 势阱层的厚度 L_w 设计为 4 nm 和 6 nm 两种,前者为 72 个周期,后者为 50 个周期,使 α -Si:H 阱层总厚度保持为 300 nm。上述薄膜是在衬底温度为 250 °C 时淀积在抛光的石英玻璃上,总反应压力为 36 Pa,淀积速率为 0.1 nm/s。

为比较起见,同时制备了厚度与阱层总厚度 300 nm 相同的单层 α -Si:H 膜。

2.1.2 激光晶化

实验选用 CW Ar⁺ 激光作为晶化能源。工作波长为 514.5 nm 和 488.0 nm。相应的光子能量为 2.41 eV 及 2.54 eV。由光吸收法测得 α -Si:H 材料的光学带隙宽度为 1.75 eV,而 α -SiN_x:H 材料的光学带隙宽度为 2.90 eV。所以当 Ar⁺ 激光辐照 MQW 样品时,仅被 α -Si:H 阱层吸收。实验中激光束斑直径固定为 100 μ m,扫描交叠大于 50%,扫描速度为 4.5 cm/s。激光功率选择在使 α -Si:H 阱层的晶化发生在固相结晶过程的范围内,这样既可使 α -Si:H 阱层晶化又不损伤 MQW 的层结构。

2.2 晶化 α -Si:H/ α -SiN_x:H MQW 样品的结构特性和光致发光特性的测定

小角 X 射线衍射(小角 XRD)技术分析晶化后的 MQW 样品,以证实晶化 MQW 层结构的存在和界面平整度。晶化程度是由 X 射线衍射(XRD)和 Raman 散射分析来确定的。

最后我们测定了不同阱层厚度和不同的激光辐照功率的晶化 MQW 样品的室温光致发光(PL)谱。激发光源为 Ar⁺ 激光,激光波长选用 514.5 nm,到达样品表面的激光功率为 15 mW,光斑直径为 180 μ m,使用 GaAs 光电倍增管探测。

3 结果与讨论

我们先前的工作曾对单层 α -Si:H 膜的激光晶化作了详尽的研究^[7],结果表明在固定激光束斑直径和扫描速度的情形下,当激光功率逐渐增大时, α -Si:H 膜的晶化过程将经历固相结晶过程和液相结晶过程。前者晶化膜的特点是平均晶粒尺寸小,约为数纳米到数十纳米量级。本研究中对 α -Si:H/ α -SiN_x:H MQW 样品进行激光晶化的功率选择在固相晶化范围。

图 1 是晶化 MQW 样品的小角 XRD 谱。 $L_w = 4.0$ nm, $L_B = 6.0$ nm。激光辐照功率为 2.2 W,从图中我们观察到敏锐的 5 级(从 $n = 1$ 至 $n = 5$) XRD 峰,清楚地表明优良的 MQW 结构的存在,即晶化过程没有破坏层结构。周期层厚 $L(= L_w + L_B)$ 满足 Bragg 定律,即 $2L\sin\theta_n = n\lambda$,式中 λ 为入射的 X 射线波长, θ_n 为衍射角,从 $(2/\lambda)\sin\theta_n \sim n$ 曲线斜率求得 MQW 的周期厚

度为 10.5 nm, 与实验设计的 $L = 10.0$ nm 很好地相符。

为了判别激光辐照后 MQW 样品是否被晶化, 我们作了 XRD 分析和 Raman 分析。图 2 是 XRD 谱, 样品同图 1。激光辐照功率为 1.2 W。我们可以看到在 $28^{\circ}28'$ 处(相应于单晶硅 (111) 峰) 出现一个明显的尖峰, 说明 α -Si:H 阱层已经晶化, 图谱中未出现 α -SiN_x 晶化峰, 这与我们所预期的结果相一致。

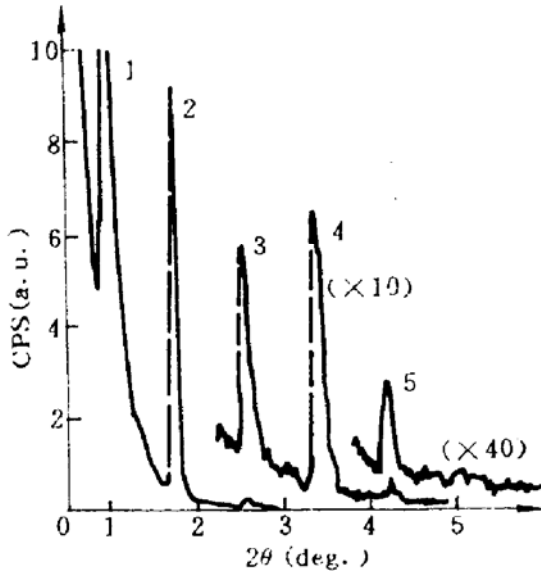


Fig. 1 Low-angle XRD spectra of crystallized α -Si:H / α -SiN_x:H MQW samples. $L_w = 4.0$ nm, $L_B = 6.0$ nm; Laser power $P = 2.2$ W

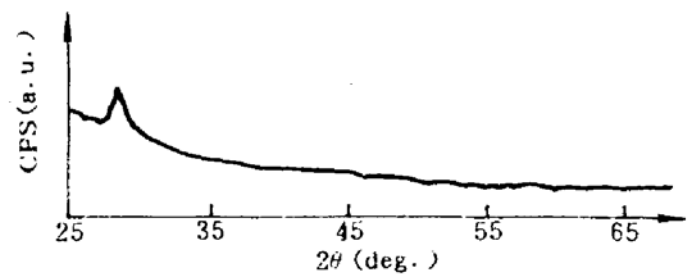


Fig. 2 XRD spectra of crystallized MQW samples. $L_w = 4.0$ nm, $L_B = 6.0$ nm; Laser power $P = 1.2$ W

图 3 是一组在不同激光功率辐照下晶化的 MQW 样品的 Raman 谱。可以得出如下几点结论: 1) 四种情况下的晶化样品在接近单晶硅 520 cm^{-1} 峰位处出现了峰值, 说明在该激光辐照功率范围内 MQW 结构中的 α -Si:H 阱层已被晶化; 2) 根据晶化 α -Si 结构的声子限制经验模型^[8], $\Delta d = 0.1 \times 2\pi(B/\Delta\omega_R)^{1/2}$ (nm), 式中 Δd 为平均晶粒尺寸, $\Delta\omega_R$ 为频移(单位 cm^{-1})。当 B 值取 224(Si) 时, 我们计算得到激光辐照功率分别为 1.0 W, 1.5 W, 2.0 W 和 2.2 W 的四种 MQW 样品中晶化硅的平均晶粒尺寸对应为 2.8 nm, 3.2 nm, 4.7 nm 和 4.7 nm; 3) 当激光功率较小时, 如 1.0 W 和 1.5 W, Raman 谱包含 480 cm^{-1} 非晶相成份, 说明晶化过程中由于激光功率密度较低, 即使加上结晶放出的潜热也不足以维持结晶过程, 所以晶粒不能持续生长。只能生成微小晶粒, 且某些部分仍为非晶相; 4) 随着激光功率增大, 硅获得充分能量由非晶相向结晶相转化, 晶粒逐渐增大。Raman 谱峰位向高波数方向移动, 并趋于 516 cm^{-1} 。此时对应晶化硅的平均晶粒尺寸约为 4.7 nm。为什么晶粒尺寸不随着激光辐照功率的增大而继续增大呢? 这是由于在与膜面垂直方向(纵向)上晶粒生长受阱层厚度的限制, 即平均晶粒尺寸达到层厚以后的生长受到制约, 换句话说, 晶粒的纵向尺寸不能超过 4.0 nm, 而横向有可能稍大于 4.0 nm。故随着激光功率的增大, 晶粒尺寸不再增大而趋于饱和。

$L_w = 4.0$ nm, $L_B = 10.0$ nm 的 MQW 样品在晶化前后的室温光致发光谱示于图 4(对应曲线 1 和曲线 2)。可以看到晶化样品的发光峰位于可见光波段, 峰值位置的能量为 1.94 eV, FWHM 为 398 meV。未晶化样品没有发光峰, 曲线 3 是 $L_w = 6.0$ nm, $L_B = 10.0$ nm 的 MQW 样品在晶化后的室温光致发光谱, 其峰位能量为 1.92 eV, FWHM 为 455 meV。

为什么在室温下能观察到晶化 α -Si:H / α -SiN_x:H MQW 结构的可见光波段光致发光现

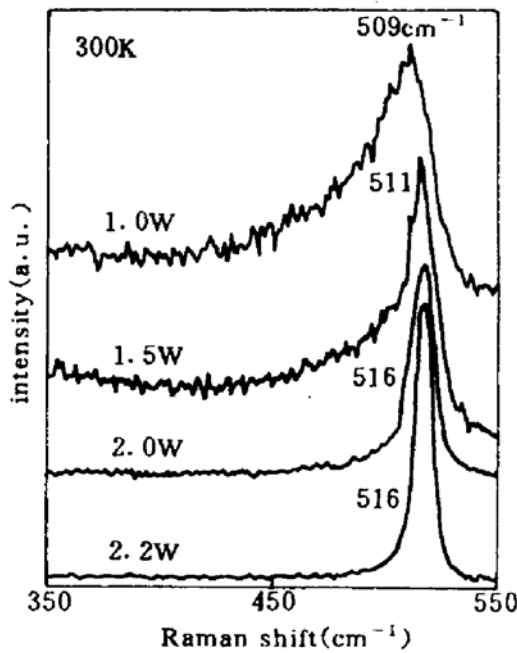


Fig. 3 Raman spectra of crystallized MQW samples irradiated with different laser power. $L_w = 4.0$ nm, $L_B = 6.0$ nm

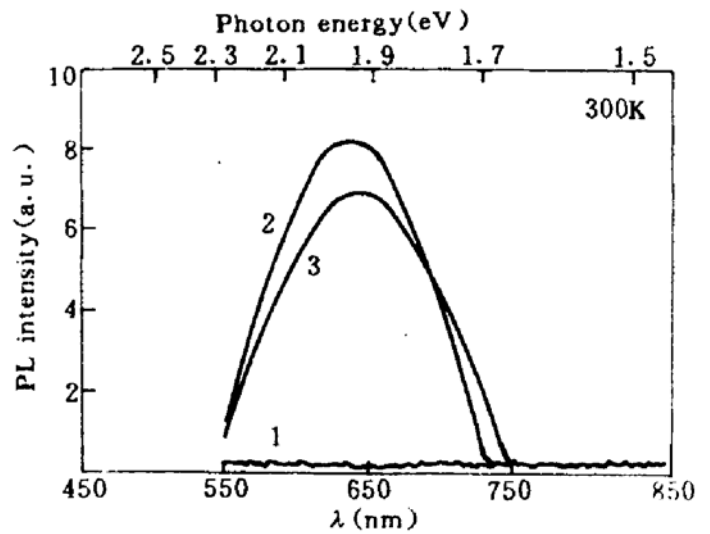


Fig. 4 Room temperature photoluminescence spectra of laser crystallized MQW samples with $L_w = 4.0$ nm, $L_B = 10.0$ nm (curve-2) and with $L_w = 6.0$ nm, $L_B = 10.0$ nm (curve-3); $P = 2.0$ W as well as-deposited α -Si:H/ α -SiN_x:H MQW samples with $L_w = 4.0$ nm, $L_B = 10.0$ nm (curve-1)

象呢? 我们认为这是由于电子-空穴对在晶化硅量子阱中的量子限制效应所致。在激光辐照处理后晶化硅阱层的带尾态和隙态密度都远低于非晶硅。因此光生电子-空穴对的跃迁是发生在晶化硅光学带边激发态之间。由于量子尺寸效应, 此时的晶化硅的光学带隙宽度已移至可见光波段, 从而我们能在可见光波段观察到晶化 MQW 结构的光致发光现象。

从图 4 还观察到 $L_w = 4.0$ nm 样品的光致发光峰峰位相对于 $L_w = 6.0$ nm 样品略有蓝移, 但 FWHM 相对要小一些。这可能是由于两种样品的阱层厚度 L_w 不同而激光辐照功率相同所造成的。

表 1 是 $L_w = 6.0$ nm, $L_B = 10.0$ nm 的晶化 MQW 样品发光峰峰位及 FWHM 随激光辐照功率的变化, 从表 1 可以看出随着激光功率的减小, 发光峰峰位略有红移但 FWHM 明显增大, 这显然是与晶化过程越来越不充分, 晶粒尺寸小于阱层厚度从而导致晶粒尺寸分散所致。

Table 1 The dependence of peak position λ and FWHM of crystallized MQW photoluminescence spectra on the laser irradiation power P . $L_w = 6.0$ nm, $L_B = 10.0$ nm

P (W)	2.0	1.6	1.4	1.1	0.8
λ_{peak} (nm)	644.5	646.4	647.6	653.0	659.0
FWHM (meV)	455	471	481	539	545

4 结 论

我们成功地利用 Ar⁺ 激光晶化技术使 α -Si:H/ α -SiN_x:H MQW 结构的阱层 α -Si:H 晶

化,观察到可见光区域室温光致发光现象,对于 $L_w = 4.0$ nm 的 MQW 样品发光峰峰位在 1.94 eV,FWHM 为 455 meV,在固相结晶过程随着激光功率增大,晶粒尺寸趋于阱层厚度,存在一个最佳激光功率范围。

参 考 文 献

- 1 L. T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10): 1046
- 2 B. Abeles, T. Tiedje. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**(21): 2003
- 3 N. Ibaraki, H. Fritzsche. *Phys. Rev. B*, 1984, **30**(10): 5791
- 4 K. J. Chen, G. M. Mao *et al.*. *Thin Solid Films*, 1988, **163**(1): 55
- 5 K. J. Chen, X. F. Huang *et al.*. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **67**(17): 2069
- 6 K. J. Chen, J. F. Du *et al.*. *SPIE*, 1991, **1519**: 623
- 7 X. F. Huang, Z. F. Li *et al.*. *J. Non-Cryst. Solid*, 1989, **115**: 78
- 8 X. G. Cheng, H. Xia *et al.*. *Phys. Stat. Sol.*, (a), 1990, **118**(1): K51

Laser Crystallization Technique for Fabrication of Visible Luminescent Silicon Quantum-well

Huang Xinfan Chen Kunji Xu Jun

(Department of Physics and Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract Visible-photoluminescence at room temperature has been observed from a -Si:H/ a -SiN_x:H multi-quantum-well (MQW) structures crystallized by Ar⁺ laser annealing technique. We have also studied the dependence of the photoluminescence peak positions and full width of half maximum (FWHM) on the thickness of well layers and the laser powers.

Key words amorphous silicon, quantum-well, crystallization, laser irradiation