

文章编号: 0258-7025(2002)04-0363-03

激光干涉结晶法制备三维有序分布的 nc -Si 阵列

王晓伟, 王立, 马忠元, 鲍云, 徐骏, 黄信凡, 陈坤基

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 江苏南京 210093)

提要 利用准分子激光干涉结晶法使 a -Si:H/ a -SiN_x:H 多层膜中的超薄 a -Si:H 层定域晶化, 成功地制备出三维有序分布的 nc -Si 阵列。原子力显微镜(AFM)、微区拉曼(micro-Raman)光谱及剖面透射电子显微镜(X-TEM)的分析结果揭示在晶化薄膜中已形成平均尺寸约为 3.6 nm, 横向周期 2 μm, 纵向周期与 a -Si:H/ a -SiN_x:H 多层膜周期(14 nm)相等的 nc -Si 阵列。

关键词 激光晶化, 纳米硅, 微结构, 移相光栅

中图分类号 O 484.1 文献标识码 A

Fabrication of the Three-dimensional Ordered nc -Si Array Made by Pulsed Laser Interference Crystallization

WANG Xiao-wei, WANG Li, MA Zhong-yuan,

BAO Yun, XU Jun, HUANG Xin-fan, CHEN Kunji

(National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A new method of phase-modulated excimer laser crystallization to fabricate the three-dimensional nc -Si array within the a -Si:H/ a -SiN_x:H multilayers (MLs) is adopted. The results of atomic force microscopy (AFM), micro-Raman measurements and cross-section transmission electron microscopy (X-TEM) demonstrated that the crystallized sample shows a three-dimensional ordered structure of nc -Si with the average size of about 3.6 nm, which has longitudinal order with 14 nm periodicity confined by SiN_x sublayers in the MLs, and lateral order with 2 μm periodicity by patterned local crystallization.

Key words laser crystallization, nanocrystal-Si, micro-structures, phase shifting grating

纳米硅由于量子尺寸限制效应引起的光带隙蓝移^[1]、可见光致发光^[2]及电致发光^[3],使其在今后的硅基光电集成器件和纳米器件等方面具有巨大的潜在应用前景,正日益引起人们的广泛重视。从器件应用角度出发,制备纳米硅材料的关键在于:对纳米硅颗粒尺寸的精确控制和良好的表面钝化;实现对纳米硅颗粒空间分布的人为控制;制备手段必须与硅平面工艺相兼容。制备纳米硅的常用方法有:热退火处理^[4]、激光诱导晶化^[3]、金属诱导晶化、电场诱导晶化等。在这些方法中,激光诱导晶化具有以下独特的优点:作用时间短(< 20 ns),而热退火处理时间长达几小时乃至几十小时,避免高温处理对

衬底的损伤;工艺简单,与微电子制备工艺兼容,可实现原位和定域晶化。

在以前的研究工作中,我们利用脉冲激光诱导相变方法结合限制性晶化原理使镶嵌在 a -Si:H/ a -SiN_x:H 多层膜中的超薄 a -Si:H 层晶化,成功地制备出尺寸可控和具有良好表面钝化的纳米硅颗粒^[5]。在此基础上,我们希望进一步实现定域晶化,也就是实现对纳米硅空间分布的控制。本文提出了准分子激光干涉结晶法,即通过一维移相光栅调节激光能量的分布使到达样品表面的激光能量密度呈周期性分布,从而实现氢化非晶硅/氢化非晶氮化硅(a -Si:H/ a -SiN_x:H)多层膜(MLs)中超薄 a -Si:H 层的定域

收稿日期 2001-01-20

基金项目 国家自然科学基金(编号:69890225,69876019,60071019)资助项目。

作者简介 王晓伟(1977—),男,南京大学物理系硕士,主要从事激光晶化研究。E-mail: kgchen@netra.nju.edu.cn

晶化。晶化后样品的微区拉曼 (micro-Raman) 散射谱和原子力显微镜 (AFM) 观察表明这些单分散的纳米硅平均尺寸约为 3.6 nm, 均匀分布于周期为 2 μm , 宽度为 200 \pm 10 nm 的带状结构中。晶化后样品的剖面透射电子显微镜 (X-TEM) 分析证实, 在 a-Si:H 子层中形成纵向周期与 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜周期相等的纳米硅颗粒, 即形成了三维有序分布的 nc-Si 阵列。

1 实验方法

a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜是在电容耦合的等离子体气相淀积 (PECVD) 系统中制备的。淀积时用计算机控制质量流量计的电磁阀开关使反应室中气体交替地在烷 (SiH₄) 和硅烷与氨气 (SiH₄/NH₃) 混合气体中作周期性转换, 硅烷与氨气的流量比是 1:5, 原始淀积的 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 子层厚度分别为 4 nm, 10 nm。在淀积系统中, 反应气体在反应室滞留的时间远小于每层子层的生长时间, 从而保证子层间的界面有原子量级的陡变。制备时反应室内气压为 20 Pa, 淀积时温度保持在 250 $^{\circ}\text{C}$ 。使用衬底为熔融石英, Corning 7059 玻璃和 Si 片。在淀积 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜前后, 又分别生长了 50 nm 厚的 a-SiN_x:H 层, 在激光辐照时以保护多层膜样品。

实验中所用的移相光栅深度为 260 nm, 周期为 2 μm 。在激光辐照实验过程中, 光栅放置在样品表面。当 KrF 准分子激光束 ($\lambda = 248 \text{ nm}$) 垂直入射到光栅表面时, 由于多光束的干涉效应, 导致出射光能量重新分布^[6], 在样品表面形成强弱相间的周期性分布, 其周期与光栅周期一致。

用 AFM 技术观察了辐照后样品表面形貌的变化。再利用样品的 micro-Raman 散射光谱证实多层膜中的晶化效应。同时, 通过 X-TEM 进一步揭示晶化区域中的纳米硅结构。

2 结果与讨论

图 1 所示为辐照后多层膜样品的表面形貌的 AFM 照片, 该样品的辐照条件为 150 mJ/cm^2 , 单个脉冲。从图中可看出, 样品表面存在明显的周期性条状结构, 亮条的宽度和高度分别为 200 nm 和 25 nm, 具有 2 μm 周期, 与所用的移相光栅周期相符。图中亮条区域对应多层膜的晶化区域, 两个亮条之间较暗的区域对应未结晶区。由于非晶硅晶化时存在一

个能量阈值, 所以在样品表面只有能量超过晶化阈值的区域晶化过程才能完成。这样就导致了亮条的宽度 (200 nm) 远小于光栅的半周期 (1 μm)。亮条与附近较暗区域之间的界线是清晰的, 这同样是由于 a-Si:H 层晶化时具有确定的晶化阈值而造成的。辐照后样品表面分析结果表明通过激光干涉晶化方法, 可以控制 a-Si:H 子层中晶化过程只发生在某些指定区域, 即实现 a-Si:H 的二维定域晶化。

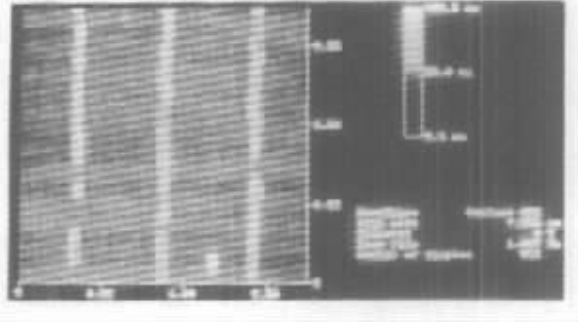


图 1 辐照能量密度为 150 mJ/cm^2 的多层膜样品的 AFM 照片

Fig. 1 AFM micrograph (top view) of the MLs sample irradiated at 150 mJ/cm^2

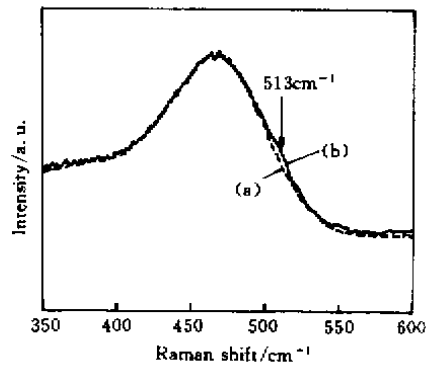


图 2 图 1 中晶化样品的微区拉曼谱

Fig. 2 Micro-Raman spectrum of crystallized sample shown in Fig. 1

为了证实 AFM 照片中观察到的亮条区域是晶化区, 即在该区中已形成 nc-Si, 我们对辐照后样品进行 micro-Raman 散射光谱分析。图 2 所示为辐照后样品的 micro-Raman 谱, 图中曲线 (a) 对应 AFM 照片上条纹之间的较暗区域, 此时只有一个位于 480 cm^{-1} 的弥散峰, 表明多层膜中该区域内的 a-Si:H 层未发生相变; 曲线 (b) 对应条状结构区域的 Raman 谱, 尽管 a-Si:H 的弥散峰依然显著, 但在 $\sim 513 \text{ cm}^{-1}$ 处有一个微弱峰出现, 表明多层膜中该区域内的 a-

Si:H 子层发生了晶态相变,有纳米硅形成。利用声子限制模型^[7],可计算出该纳米硅的平均尺寸大约为 3.6 nm,接近于 a-Si:H 的子层厚度 4.0 nm。这正是采用限制性晶化原理的结果,由于 MLs 中 a-SiN_x:H 层对 KrF 激光的吸收系数比 a-Si:H 层低两个数量级,当 KrF 准分子脉冲激光辐照样品时,入射光的大部分能量被 a-Si:H 层吸收,转化为热能,发生相变形成 nc-Si,而 a-SiN_x:H 层保持非晶状态,起到限制晶化的作用。此外,晶化峰如此微弱是由于该样品条状结构宽度远小于 micro-Raman 探测的区域(直径为 1.0 μm 的圆形区域),从而导致晶态信号只占总的探测信号很少一部分。大部分信号源于非晶化区域(AFM 照片两条条状结构之间较暗区域)和晶化区域内残留下来的 a-Si:H。

TEM 是观察物体微结构和确定晶体结构的直接有力工具,我们用 X-TEM 进一步研究了辐照后多层膜样品的微结构,图 3 为辐照后样品的 X-TEM 照片。从图中可以看到,样品表面存在着清晰的周期性由表面突起构成的结构,每一个小突起的宽度为 250 nm,高度为 35 nm,突起的周期为 2 μm,与该样品的 AFM 观察结果一致,同样证实激光干涉结晶法导致的 a-Si:H 子层中的定域晶化过程。同时,我们还利用 X-TEM 观察了样品表面结晶区的微结构,如图 4 所示。从图中可看出晶化后 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 子层之间的陡峭界面依然保持完好,a-SiN_x:H 层正如我们所预测的无明显变化,同时也清楚地观察到了在原始 a-Si:H 层中 nc-Si 的形成。

综上所述,可得到这样一个图像:利用准分子脉冲激光干涉结晶法辐照处理 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜,实现了 a-Si:H 子层的三维定域晶化,使形成的 nc-Si 分布在平行于膜面方向的周期性区域内,同时在垂直于膜面方向上,nc-Si 的生长受到了两侧 a-

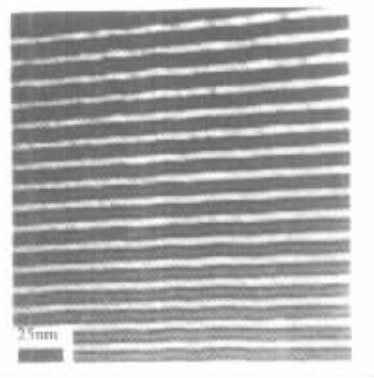


图 4 辐照能量密度为 180 mJ/cm² 时 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜样品条状晶化区域的剖面电镜照片

Fig.4 Cross-section TEM photograph of the crystalline stripes on a-Si:H/a-SiN_x:H multilayers sample irradiated at 180 mJ/cm²

SiN_x:H 层的限制,只能分布在原始 a-Si:H 子层中,在纵向上形成周期与 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜周期相等的规则分布,即形成了三维有序 nc-Si 阵列。

三维有序纳米硅阵列中的纳米硅尺寸可通过改变原始淀积多层膜中 a-Si:H 子层厚度来控制,阵列的几何结构可以通过改变原始淀积多层膜的周期和移相光栅周期常数等来控制,这就为以后的“低温”且与 Si 平面工艺兼容的纳米硅定域制备提供了一种有效的方法。

参 考 文 献

- 1 S. Furukawa, T. Miyasato. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **38**(8): 5726 ~ 5729
- 2 K. J. Chen, X. F. Huang, J. Xu *et al.*. Visible photoluminescence in crystallized amorphous Si:H/SiN_x:H multiquantum-well structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(17): 2069 ~ 2071
- 3 K. J. Chen, M. X. Wang, W. H. Shi. Visible electroluminescence from crystallized a-Si:H/a-SiN_x:H multiquantum well structures [J]. *J. Non-cryst. Solids*, 1996, **198-200**(1): 833 ~ 836
- 4 H. Kumomi, F. G. Shi. Direct measurement of the free-energy barrier to nucleation from the size distribution of dendritic crystallites in a-Si thin films [J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(23): 16753 ~ 16761
- 5 X. F. Huang, Z. F. Li, W. Wu *et al.*. Microstructures and optical properties in crystallized a-Si:H multi-quantum wells using excimer laser annealing [J]. *J. Non-cryst. Solids*, 1996, **198-200**(1): 821 ~ 824
- 6 M. Jiang, M. X. Wang, M. Wang *et al.*. Light intensity distribution in laser interference crystallization by using a phase-shift grating and Talbot effect [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1999, **B8**(2): 142 ~ 148 (in English)
- 7 G. X. Chen, H. Xia, K. J. Chen *et al.*. Raman measurement of the grain size silicon crystallites [J]. *Phys. Status Solid A*, 1990, **118**(k51): 118 ~ 122

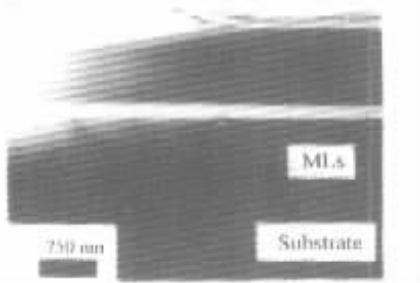


图 3 辐照能量密度为 180 mJ/cm² 时样品的剖面电镜照片

Fig.3 Cross-section TEM photograph of the sample irradiated at 180 mJ/cm²