

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0214-04

掺铒对激光烧蚀制备纳米硅晶薄膜形貌的影响

周 阳¹, 褚立志¹, 王英龙¹, 彭英才², 傅广生¹

(河北大学¹ 物理科学与技术学院; ² 电子信息工程学院, 河北 保定 071002)

摘要 在 2×10^{-4} Pa 真空下, 采用 XeCl 准分子激光器(波长 308 nm), 调整激光单脉冲能量密度为 3 J/cm^2 , 交替烧蚀高纯单晶硅(Si)靶和铒(Er)靶, 通过调整辐照两靶的激光脉冲个数比来控制掺 Er 浓度, 分别在 Si 衬底和石英衬底上制备了掺 Er 非晶 Si 薄膜。在 N_2 气保护下经高温热退火实现纳米晶化, 退火时间为 30 min。采用扫描电子显微镜(SEM)观察所得到的样品的表面形貌显示, 铒掺杂影响着薄膜的表面形貌, 与不掺 Er 情况相比, 掺入适量的 Er 可以在较低的退火温度下得到晶粒尺寸分布更均匀的薄膜; 拉曼谱的测量结果表明, 在相同的退火温度下, Er 的掺入有利于晶粒的长大, 但同时降低了薄膜的晶化度, 掺 Er 非晶 Si 薄膜要实现完全晶化需要更高的退火温度。

关键词 薄膜; 掺 Er 纳米 Si 晶薄膜; 激光烧蚀; 表面形貌

中图分类号 O484 文献标识码 A

Influence of Er-Doping on Nanocrystalline Si Films Morphology Fabricated by Pulsed Laser Ablation

ZHOU Yang¹, CHU Li-zhi¹, WANG Ying-long¹, PENG Ying-cai², FU Guang-sheng¹

(¹ College of Physics Science and Technology, ² College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract Both the single crystalline Si and Er targets are ablated alternately by XeCl excimer laser (wavelength 308 nm) to fabricate Er-doped amorphous Si films on Si and quartz substrates in the vacuum chamber at the pressure of 2×10^{-4} Pa, and the concentration of Er-doping can be controlled through laser pulse ratio on both Si and Er targets. The samples are subsequently annealed for 30 min in flowing nitrogen. The scanning electron microscope (SEM) images of the samples indicate that more uniform nc-Si films could be achieved at lower annealing temperature by choosing reasonable Er-doping concentration comparing to un-doped samples; The Raman spectra show that Er-doping is valid for the growing of the nanoparticles, but decreases the crystalline degree of the samples at the same annealing temperature. Higher annealing temperature is needed for crystalline of Er-doped amorphous Si films than the amorphous Si films.

Key words thin film; Er-doped nanocrystalline Si film; laser ablation; morphology

1 引 言

纳米 Si 晶薄膜明显的量子发光效应^[1]以及 Si 成熟的集成工艺使之在大规模光电集成领域有着诱人的应用前景。人们利用各种薄膜生长技术制备纳米 Si 晶薄膜, 如: 射频磁控溅射^[2]、等离子体化学气相沉积技术^[3]、脉冲激光烧蚀沉积技术(PLA)^[4~6]等。在诸多制备纳米 Si 晶薄膜的方法中, PLA 技

术因具有玷污小和生长速率快等优点, 引起了人们的广泛关注。人们广泛研究了实验条件对 PLA 技术制备纳米 Si 晶薄膜的影响, 例如调整环境气体的种类及压强^[4]、靶衬间距^[5]、激光脉冲频率^[6]等。但制备的薄膜普遍存在晶粒尺寸大小不一、分布不均匀的缺点, 严重影响着 Si 纳米晶粒在光电集成上的实际应用。因此, 进一步提高薄膜中纳米粒子的有

基金项目: 河北省自然科学基金(503125; E2005000129)和河北大学自然科学基金(2005Q08)资助课题。

作者简介: 周 阳(1979—), 男, 河北献县人, 硕士研究生, 主要从事纳米材料研究。E-mail: hdzhouy@yahoo.com.cn

导师简介: 王英龙(1965—), 男, 河北人, 教授, 硕士生导师, 主要从事激光与物质相互作用的研究。

E-mail: hdwangyl@sina.com

序性是亟待解决的问题。

在薄膜中掺入异种原子是改善薄膜中粒子有序性的有效途径之一。Zhao 等^[7]利用 KrF 激光在真空系统中烧蚀含有 Er 原子的 Si:Er 复合靶材料,后经退火处理制备了较均匀的掺 Er 纳米 Si 晶薄膜。但是并没有对薄膜的形貌、晶化程度等相关性质作进一步的系统研究。本文采用 XeCl 准分子激光器,在 2×10^{-4} Pa 真空下,交替烧蚀高纯单晶 Si 靶和 Er 靶,通过调整辐照两靶的激光脉冲个数比来控制掺 Er 浓度,在石英或 Si 衬底上制备了掺 Er 非晶 Si 薄膜,后经退火实现其晶化。采用 X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电子显微镜(SEM)、拉曼(Raman)光谱等检测手段,对其成分含量、表面形貌以及晶化程度进行了分析,研究掺 Er 对 PLA 制备纳米 Si 晶薄膜形貌的影响,以探讨实现尺寸分布均匀的纳米 Si 晶粒的实验条件。

2 实 验

PLA 实验装置见文献[8]。使用的激光光源为德国 Lambda Physik 公司生产的 XeCl 准分子激光器,输出波长为 308 nm,脉冲宽度为 15 ns。来自激光器的光束经透镜聚焦后透过主真空室的石英窗口会聚到靶上,激光束与靶面成 45° 角,聚焦面积为 2 mm^2 。保持主真空室的真空度约为 2×10^{-4} Pa,调整靶和衬底间的距离为 5 cm,单脉冲激光能量密度为 3 J/cm^2 ,频率为 1 Hz。单独烧蚀高纯 Si 靶(电阻率为 $3000 \Omega \cdot \text{cm}$)或分时交替烧蚀 Er 靶和单晶

Si 靶,在单晶 Si(111)或石英衬底上沉积了非晶 Si 薄膜和掺 Er 非晶 Si 薄膜。两种衬底上沉积的时间分别为 15 min 和 30 min。制备掺 Er 非晶 Si 薄膜时,取烧蚀 Er 靶和 Si 靶的脉冲个数分别为 1:1 和 1:2。所制备的非晶薄膜在 N_2 气保护下,经不同温度进行热退火处理以实现薄膜的晶化,退火时间为 30 min。

采用美国 PHI 公司生产的 PHI5300ESCA/610 SAM 型 XPS 仪对所制备薄膜中 Er 的含量进行了定量分析;使用荷兰 FEI 公司生产的 XL30S-FEG 型场发射 SEM 对沉积在 Si 衬底上的薄膜进行了表面形貌测量;使用 MKI-2000 型拉曼谱仪(He-Ne 激光器 632.8 nm 为光源,聚焦面积 $1 \mu\text{m}^2$,功率为 1 mW)对沉积在石英衬底上的样品进行拉曼谱测量。

3 结果及分析

为了研究掺 Er 对制备纳米 Si 薄膜形貌的影响,对分别沉积到 Si 衬底上的纳米 Si 薄膜和掺 Er 纳米 Si 薄膜进行了表面形貌测量。图 1 给出了纳米 Si 薄膜的 SEM 结果,图 1(a),(b),(c),(d)和(e)分别对应退火温度为 700°C , 800°C , 900°C , 1000°C 和 1100°C 的情况。SEM 图显示当退火温度为 700°C 时,薄膜表面比较平整,没有出现明显的纳米粒子;随着退火温度的增加,粒子间的团聚现象越来越明显,纳米粒子的轮廓逐渐明显,在温度约为 1100°C 时,形成了轮廓明显的纳米 Si 晶粒结构。

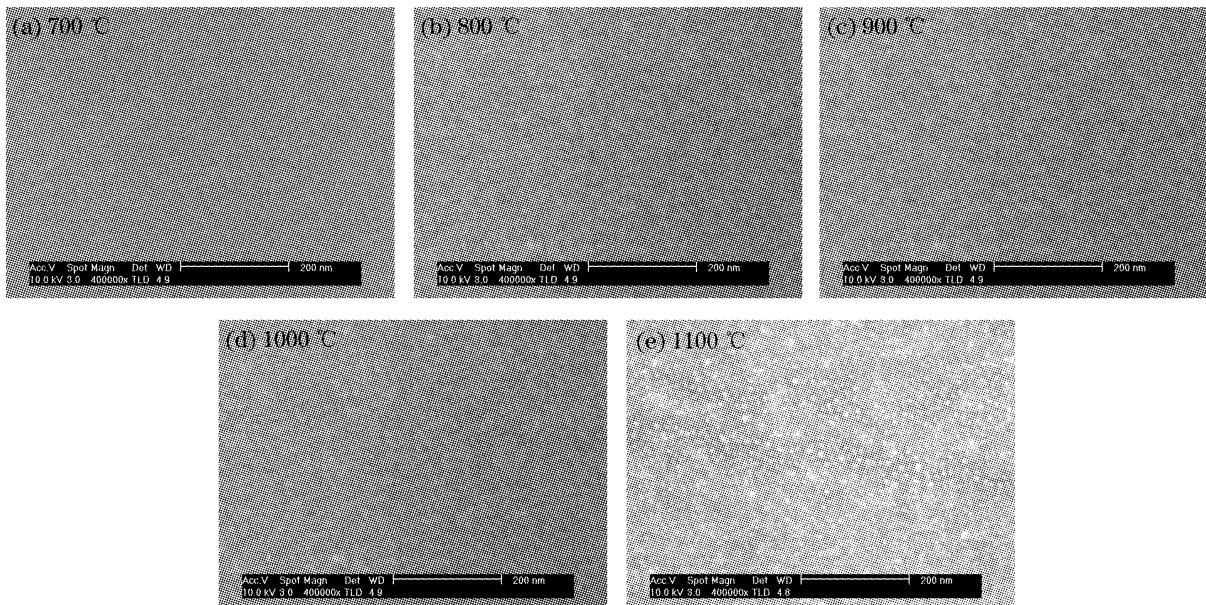


图 1 纳米 Si 薄膜经不同温度热退火后的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of nc-Si films annealed at different temperature

为了得到掺 Er 纳米 Si 薄膜中 Er 原子的原子数分数含量,采用 XPS 仪对所制备的薄膜成分含量进行了定量分析。图 2 给出了 XPS 仪对烧蚀 Er 靶和 Si 靶的脉冲个数分别为 1:1 和 1:2 所制备的掺 Er 纳米 Si 薄膜的测量结果。图中两谱在 171 eV 和 154 eV 的位置均出现两个峰,分别对应着 Er-4d 峰和 Si-2s 峰。通过计算两峰面积比,可以得出两样品中 Er 的原子数分数分别为 29.8% 和 9.9%。

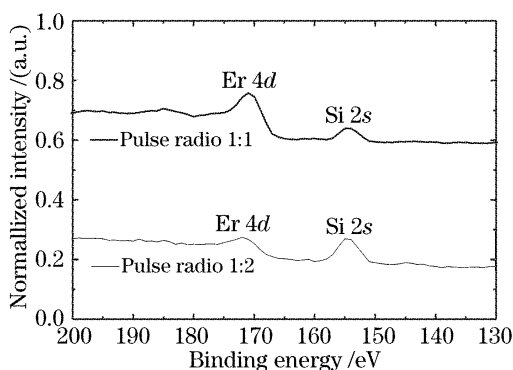


图 2 不同激光脉冲比样品的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of different laser pulse ratio

图 3 给出了 Er 的原子数分数分别为 29.8% 和 9.9% 样品经 1000 °C 退火后的 SEM 图。从图 3(a) 可以看到,Er 原子数分数为 29.8% 的样品表面发生了很明显的粒子团聚现象。这是由于 Er 本身具有易团聚的性质而且其在 Si 中的固溶度很小,高浓度的 Er 原子在高温退火时发生团聚,偏析现象严重,不利于得到均匀的掺 Er 纳米 Si 晶薄膜。而 Er 原子数分数为 9.9% 的样品经 1000 °C 热退火已形成轮廓明显的纳米 Si 粒子[见图 3(b)],这一温度比不掺 Er 情况要小。此外,对比图 1(e) 和图 3(b),可以明显看到 Er 原子数分数为 9.9% 的纳米 Si 晶粒的尺寸分布比不掺 Er 情况下的结果更为均匀。这是由于 Er 原子的半径大于 Si 原子的半径,因此在非晶 Si 膜层中 Er 原子的周围产生应变场,使得 Er 原子起到成核中心的作用;在非晶膜退火时,纳米晶化过程将首先发生在 Er 原子的周围,使 Si 纳米晶粒的成核和长大有效分

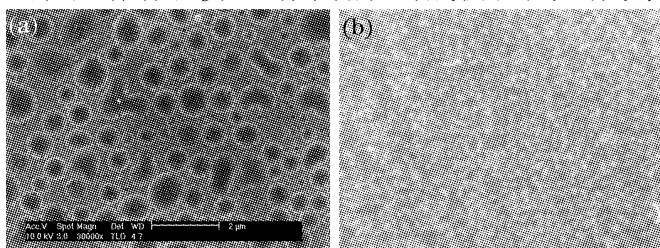


图 3 不同 Er 含量的样品经 1000 °C 热退火后的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of the different Er-doping

concentration samples annealed at 1000 °C

(a) 29.8%; (b) 9.9%

开,变为两个独立的动力学过程,从而实现晶粒尺寸分布可控的纳米 Si 晶薄膜的形成。因此,只要严格控制 Er 的含量以及退火的工艺条件,就可以得到晶粒尺寸分布比较均匀的纳米 Si 晶薄膜。

采用拉曼谱仪对沉积在石英玻璃衬底上的纳米 Si 薄膜和 Er 原子数分数 9.9% 掺 Er 纳米晶 Si 薄膜进行了测量(见图 4)。两样品的退火温度均为 1000 °C。纳米 Si 薄膜的拉曼谱显示在 514.4 cm^{-1} 处存在一个峰,和单晶 Si 峰(521 cm^{-1})的峰位相比出现明显地左移,表明了纳米 Si 的产生^[9],而且薄膜的晶化程度很高;掺 Er 纳米 Si 晶薄膜的拉曼谱显示在 488 cm^{-1} 和 520.2 cm^{-1} 处分别出现两个峰,其中 488 cm^{-1} 的峰位对应着非晶 Si 峰,520.2 cm^{-1} 峰与纳米 Si 薄膜的 514.4 cm^{-1} 峰相比,明显向高波数方向移动,表明掺 Er 纳米 Si 晶薄膜中的纳米 Si 晶粒比不掺 Er 的样品大,二者的 SEM 图也证实了这一结论。比较两样品的拉曼谱,可以很明显地看到在相同的退火温度下,Er 的掺入有利于晶粒的长大,但同时降低了薄膜的晶化度,掺 Er 非晶 Si 薄膜要实现完全晶化需要更高的退火温度。

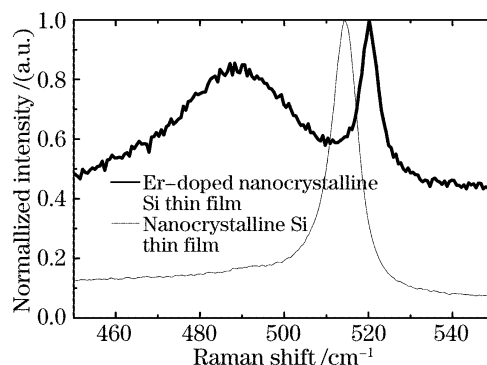


图 4 样品经 1000 °C 热退火后的拉曼谱

Fig. 4 Raman spectra of the samples annealed at 1000 °C

4 结 论

采用 PLA 技术分时烧蚀 Er 靶和 Si 靶,制备了非晶 Si 薄膜和掺 Er 非晶 Si 薄膜,在不同退火温度下进行热退火得到了纳米 Si 晶薄膜。实验结果表明 Er 的掺入影响着薄膜的表面形貌,掺入适量的 Er 可以在较低的退火温度下得到晶粒尺寸分布更均匀的薄膜;在相同的退火温度下,Er 的掺入有利于晶粒的长大,但同时降低了薄膜的晶化度,掺 Er 非晶 Si 薄膜要实现完全晶化需要更高的退火温度。

参 考 文 献

1 L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by

- electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10): 1046~1048
- 2 Kimiaki Toshiyo, Masakazu Tokunaga, Shinji Takeoka *et al.*. Electron spin resonance study of defects in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy nanocrystals embedded in SiO_2 matrices: Mechanism of luminescence quenching [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(9): 4917~4920
- 3 Y. L. He, G. Y. Hu, M. B. Yu *et al.*. Conduction mechanism of hydrogenated nanocrystalline Silicon films [J]. *Phys Rev B*, 1999, **59**(23): 15352~15357
- 4 Takehito Yoshida, Shigeru Takeyama, Yuka Yamada *et al.*. Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(13): 1772~1774
- 5 Douglas H. Lowndes, Christopher M. Rouleau, T. Thundat *et al.*. Silicon and zinc telluride nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation: size distributions and nanoscale structure [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **127~129**: 355~361
- 6 Fu Guangsheng, Chu Lizhi, Zhou Yang *et al.*. Influence of pulse rate on morphology of nanocrystalline Silicon film prepared by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9): 1254~1257
傅广生, 褚立志, 周 阳等. 激光脉冲频率对纳米 Si 晶薄膜形貌的影响 [J]. *中国激光*, 2005, **32**(9): 1254~1257
- 7 Xinwei Zhao, Hideo Isshiki, Yoshinobu Aoyagi *et al.*. Formation and device application of Er-doped nanocrystalline Si using laser ablation [J]. *Mater. Sci. Engng.*, 2000, **B74**: 197~201
- 8 Yan Changyu, Zhou Yang, Chu Lizhi *et al.*. Influence of ambient gas pressure on morphology of nc-Si film deposited by pulsed laser ablation in argon [J]. *J. Hebei University*, 2005, **25**(1): 29~32
闫常瑜, 周 阳, 褚立志等. 氩环境气压对激光烧蚀沉积纳米硅薄膜形貌的影响 [J]. *河北大学学报*, 2005, **25**(1): 29~32
- 9 Jian Zi, H. Büscher, C. Falter *et al.*. Raman shift in Si nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(2): 200~202