

# 绝缘衬底上高密度均匀纳米硅量子点的 形成与表面形貌\*

李 鑫 王晓伟 李雪飞 乔 峰 梅嘉欣 李 伟 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, 南京 210093)

(2003 年 6 月 17 日收到, 2004 年 7 月 16 日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相淀积技术, 在绝缘氮化硅( $\text{SiN}_x$ )衬底上制备超薄非晶硅( $\text{a-Si:H}$ )薄膜, 通过超短脉冲激光辐照与准静态常规热退火技术处理, 制备出高密度、均匀纳米硅( $\text{nc-Si}$ )量子点. 使用原子力显微镜对处理前后样品的表面形貌进行了研究, 发现激光辐照能量密度增加的同时, 所形成的  $\text{nc-Si}$  尺寸也随之增加. 在合适的能量密度范围内, 可以得到面密度大于  $10^{11}/\text{cm}^2$ 、尺寸分布标准偏差小于 20% 的 10 nm  $\text{nc-Si}$  量子点薄膜, 表明所制备的  $\text{nc-Si}$  量子点具有较好的均匀性及较高的面密度. 同时, 对  $\text{nc-Si}$  量子点的形成过程进行了初步探讨.

关键词: 纳米硅, 激光诱导, 尺寸分布

PACC: 6146, 4262A

## 1. 引 言

随着现代微纳电子技术的迅速发展, 微电子器件的集成度不断提高. 目前超大规模集成电路的集成度已经开始向  $10^{12}$  水平迈进, 其芯片上的功能元件尺寸相应地不断减小, 已从亚微米进入深亚微米以至纳米尺度范围. 对于如何获得半导体纳米结构已成为纳米技术中的关键内容之一. 特别是在绝缘衬底上获得高密度、尺寸均匀可控的纳米硅( $\text{nc-Si}$ )量子点薄膜的方法, 更是引起人们的关注与兴趣.

在我们以前的工作中, 利用激光诱导限制性晶化原理, 即通过非晶态到晶态的晶化转变过程来获得  $\text{nc-Si}$  量子点薄膜, 取得了很好的结果, 其尺寸可由初始淀积的非晶硅层厚度来控制, 并且在室温下观察到了可见光发射现象<sup>[1-3]</sup>. 同时, 利用光栅技术实现了图形化定域晶化<sup>[3, 4]</sup>. 也有小组报道了利用热退火的方法获得  $\text{nc-Si}$  量子点薄膜的研究结果<sup>[5]</sup>.

激光晶化技术常被用来晶化大面积非晶硅薄膜, 以获得应用于液晶平板显示电路中的多晶硅薄膜. 其晶化过程可以实现瞬态处理, 晶化后多晶硅薄膜具有较低的缺陷态密度, 因而是当前微电子工艺发展的方向之一<sup>[6]</sup>. 常规热退火方法则是一个准静

态过程, 可以使  $\text{a-Si:H}$  薄膜晶化过程中的应力得到缓慢释放, 减少结晶过程中产生的晶体缺陷, 晶化后制备的薄膜均匀性较好<sup>[7]</sup>. 本文将以上两种方法相结合, 运用激光晶化的瞬态过程完成晶化的成核过程, 随后使用常规热退火方法使晶粒缓慢生长. 通过对形成过程与表面形貌的研究, 发现利用这种方法可以在绝缘衬底上获得高密度、尺寸可控(约 10 nm)的纳米硅量子点薄膜, 并对其形成过程进行了初步的讨论.

## 2. 实 验

我们使用等离子体增强化学气相淀积(PECVD)技术来制备超薄氢化非晶硅( $\text{a-Si:H}$ )和氢化非晶氮化硅( $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ )薄膜. 首先在经过严格清洗后的  $\text{p}$  型 100  $\Omega/\text{cm}^2$   $\text{Si}$  衬底上, 利用硅烷和氨气的混合气体淀积 30 nm 厚的  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  薄膜, 然后在  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  绝缘层上利用硅烷和氨气的混合气体继续淀积 4 nm 厚的  $\text{a-Si:H}$  薄膜. 生长时使用的射频源频率为 13.56 MHz, 生长时射频源功率和生长温度分别为 30 W 和 250°C, 淀积速率约为 0.1 nm/s.

对原始淀积的  $\text{a-Si:H}/\text{a-SiN}_x/\text{P-Si}$  结构的样品, 我们利用两步退火方法(即激光诱导结晶方法结合

\* 国家自然科学基金(批准号: 10374049, 90301009, 90101020), 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2001CB610503), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2002407)和南京大学分析测试基金资助的课题.

准静态常规热退火方法)来制备高密度 nc-Si 量子点薄膜. 实验中使用 KrF 准分子脉冲激光器作为辐照光源, 其波长  $\lambda = 248 \text{ nm}$ , 脉冲延时 30 ns. 将样品置于一个平稳的水平平台上, 激光束首先经过一个矩形光阑, 然后通过一个柱面透镜的压缩后经反射镜反射垂直辐照到样品上. 实验为单脉冲晶化, 晶化过程中样品表面的能量密度可以通过改变激光器的输出功率或者控制透镜的聚焦面积来调节. 本实验使用的能量密度从 423 到  $870 \text{ mJ/cm}^2$ , 辐照面积为  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ . 随后, 在  $\text{N}_2$  气保护下, 对用不同激光能量密度辐照的样品, 在  $900^\circ\text{C}$  进行了 30 min 的常规热退火处理.

实验使用 Digital Instruments Nano Scope III 型原子力显微镜 (AFM) 观察样品的表面形貌<sup>[8]</sup>. 测量时, 采用轻触模式对样品表面进行扫描. 使用这种方法, 在没有对样品表面破坏的同时, 我们获得了较高分辨率的样品表面形貌的俯视图像和侧视图像. 通过对激光晶化与热退火前后样品表面形貌的观测, 计算了晶化后形成的 nc-Si 量子点的密度、平均尺寸及其尺寸分布.

### 3. 实验结果及讨论

图 1 所示为原始淀积薄膜样品表面形貌的 AFM 侧视图像, 其扫描范围是  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ . 由 AFM 图像可以看出, 样品表面非常平坦, 基本没有起伏, 其表面平均粗糙度 ( $R_a$ ) 为  $0.193 \text{ nm}$ , 这与生长 a-Si:H 薄膜前硅片表面的平均粗糙度基本一致<sup>[9]</sup>.

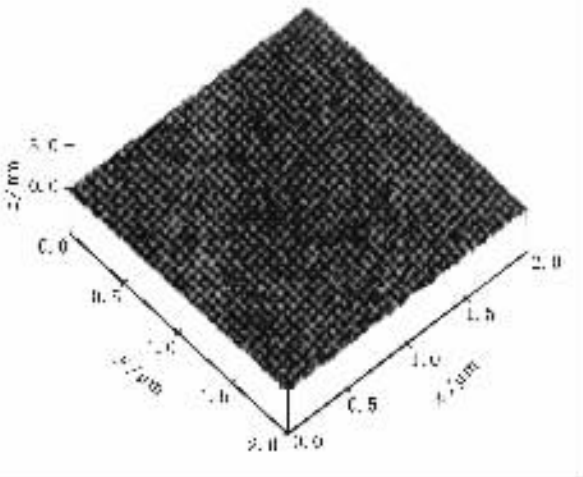


图 1 原始淀积 a-Si:H (4 nm)/a-SiN<sub>x</sub>:H (30 nm)/P-Si 样品的 AFM 表面形貌图

图 2 是经过 KrF 准分子脉冲激光辐照 (能量密度为  $834 \text{ mJ/cm}^2$ ) 和  $900^\circ\text{C}$ , 30 min 常规热退火处理后样品的表面形貌 AFM 图片. 由侧视图可以看出, 经过两步退火方法处理后, 原来平坦的表面呈现出较高密度的半球形突起. 根据我们以前的工作<sup>[4]</sup>, 这种突起是晶化后所形成的 nc-Si 晶粒. Raman 测试结果表明, 经过处理后, 原有的非晶硅薄膜发生了非晶—晶态的转变. 从 AFM 剖面形貌分析图可以发现, 晶化后样品表面形成的颗粒纵向高度约为 2 nm, 横向尺寸约为 10 nm.

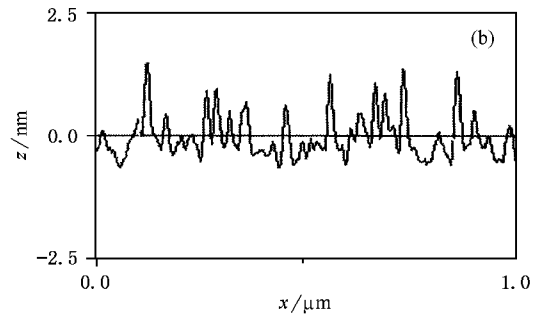
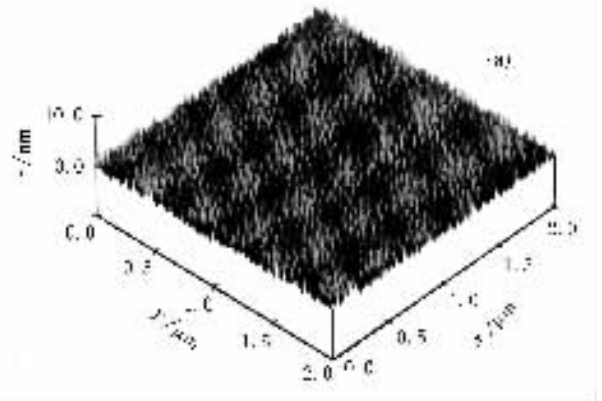


图 2 采用两步退火方法制备样品的 AFM 表面形貌图 (a) 和剖面形貌图 (b)

在未来的纳电子器件应用中, 制备出尺寸约为 10 nm, 面密度为  $10^{11} \sim 10^{12} / \text{cm}^2$ , 同时又有较好尺寸均匀性的纳米硅量子点是非常重要的<sup>[10]</sup>. 为了进一步改善所获得的 nc-Si 量子点的性质, 我们研究了不同激光辐照能量密度对 nc-Si 形成的影响, 发现存在一个非常窄的“能量窗口”. 在这个能量范围内, 可以在控制较小晶粒尺寸的情况下, 同时获得较好的分布均匀性.

图 3 (a)、图 4 (a) 和图 5 (a) 所示是激光辐照能量密度分别为 795, 779 和  $870 \text{ mJ/cm}^2$  样品表面形貌的 AFM 照片. 同样可以从图中看出, 经过两步退火方法处理后, 样品表面形成了高密度的 nc-Si 量子点.

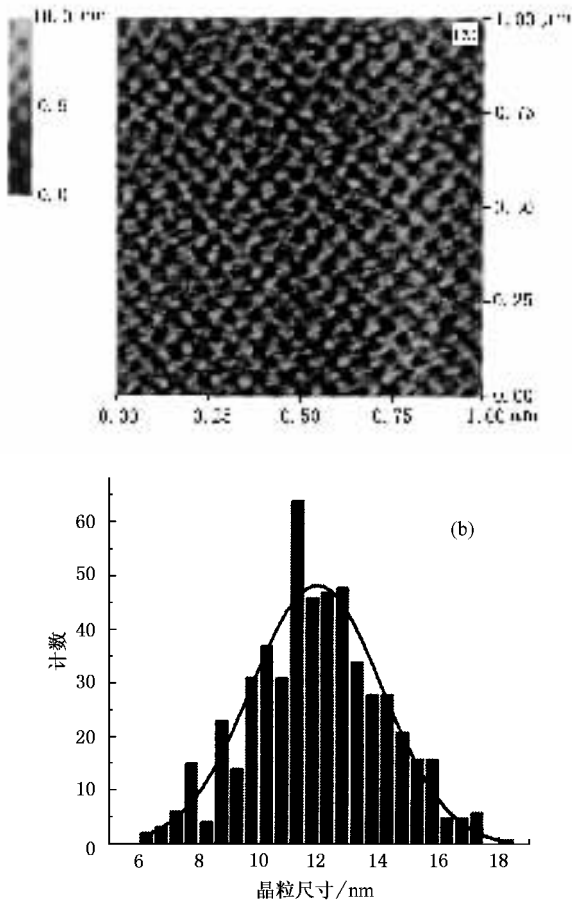


图3 使用能量密度为  $795 \text{ mJ/cm}^2$  的激光辐照处理和经  $900^\circ\text{C}$  ,  $30 \text{ min}$  常规热退火处理后的样品 (a)表面 AFM 照片, (b)尺寸分布

对于这三个样品的 AFM 平面像进行分析后可发现,随着激光辐照能量的增加,其表面粗糙度  $R_a$  亦随之增大,反映了较高辐照能量密度可导致形成较大尺寸的 nc-Si 晶粒,使表面进一步粗糙.图 3、图 4 和图 5 同时给出的还有在三种激光辐照能量密度下的 nc-Si 量子点横向尺寸分布,平均尺寸分别为  $11.9$  ,  $10.2$  和  $15.4 \text{ nm}$  ,纵向尺寸分别约为  $1.5$  ,  $1.0$  和  $4.4 \text{ nm}$  .对于较低能量的前两个样品其面密度大于  $10^{11}/\text{cm}^2$  .对尺寸分布进行的高斯模拟得到的尺寸标准偏差小于  $20\%$  ,显示了较好的尺寸均匀性.具体结果列于表 1 中.

表 1 不同激光辐照能量密度的样品中 nc-Si 尺寸统计与分布

样品编号	辐照条件/ $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	晶粒平均尺寸/ $\text{nm}$	尺寸分布/ $\%$	$R_a/\text{nm}$	面密度/ $10^{11} \text{ cm}^{-2}$
NSN781130	795	$11.9 \pm 2.2$	18.0	0.642	1.6
NSN781140	779	$10.2 \pm 2.0$	19.6	0.268	1.0
NSN811280	870	$15.4 \pm 4.0$	25.9	1.116	0.5

对激光辐照能量密度较高样品表面所形成的 nc-Si 量子点作进一步分析,我们发现经过两步退火方法处理后,在大晶粒周围存在很多较小晶粒.对比退火前该样品的表面形貌 AFM 照片(图 5(c)),我们认为这些较小晶粒为退火过程中生成.高斯模拟分析也表明,在退火后样品表面量子点的尺寸分布形成双峰结构.正是这些小晶粒的产生使量子点的平均尺寸由  $19.3 \text{ nm}$  降低到  $15.4 \text{ nm}$  的同时,尺寸分布由  $18.1\%$  增加到  $25.9\%$  ,从而破坏了量子点的尺寸均匀性.而对于激光辐照能量密度较低的样品,则没有观察到上述高能量密度情形下的现象.

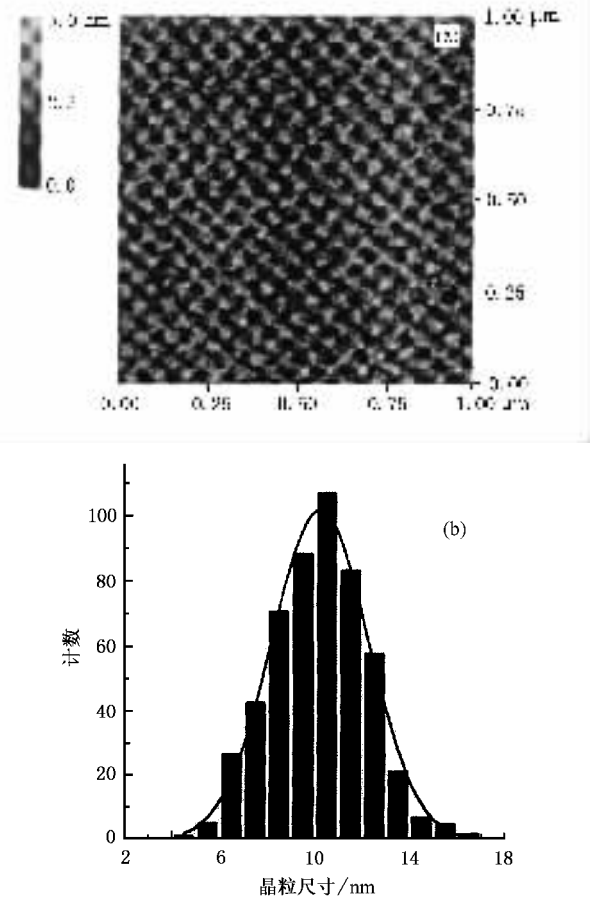


图4 使用能量密度为  $779 \text{ mJ/cm}^2$  的激光辐照处理和经  $900^\circ\text{C}$  ,  $30 \text{ min}$  常规热退火处理后的样品 (a)表面 AFM 照片 (b)尺寸分布

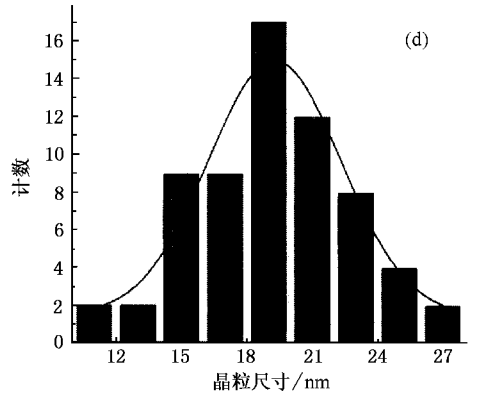
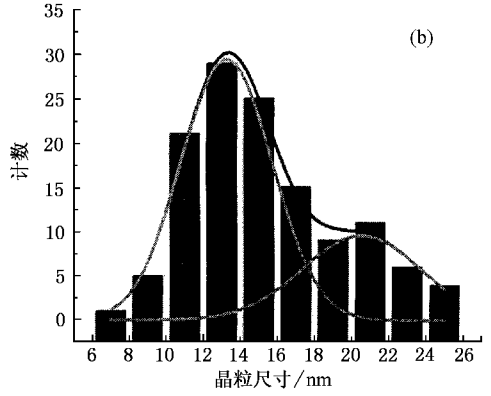
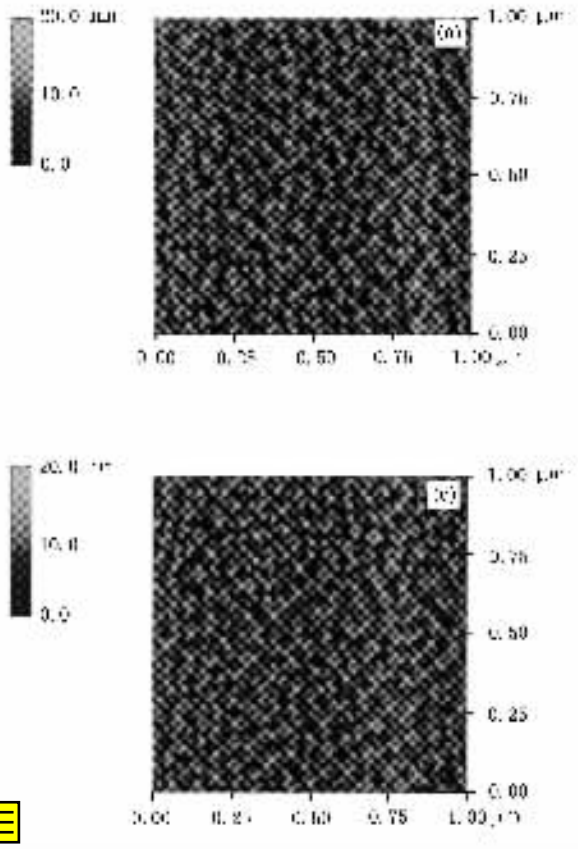


图5 使用能量密度为 870 mJ/cm<sup>2</sup> 的激光辐照处理和经 900℃、30 min 常规热退火处理前后的样品 (a)退火处理后样品表面 AFM 照片, (b)退火处理后样品尺寸分布 (c)退火处理前样品表面 AFM 照片 (d)退火处理前样品尺寸分布

对超薄非晶硅层进行激光晶化与热退火相结合的处理后,硅材料从非晶相通过晶化形成纳米硅结构,一般要经过成核与生长两个过程.当激光能量大于一定的阈值能量时,吸收了光子能量而形成熔融态的 Si 原子在表面力的作用下,发生了横向移动<sup>[11]</sup>,进而聚集形成一稳定结构,同时使整个系统的自由能降低.随着更多 Si 原子的不断聚集,突破临界尺寸之后即形成了晶核.稳定的核心存在必须满足一定条件,即必须克服它的成核势垒并且核心达到临界尺寸.由于成核率正比于  $\exp(-\Delta F^*/KT)$ ,  $\Delta F^*$  为成核势垒,当使用的脉冲激光辐照能量足以克服成核势垒时,非晶硅层中将会产生微晶晶核,即成核中心.而辐照能量密度的大小会对最终形成的 nc-Si 密度产生直接影响,这主要原因是:对于 KrF 准分子脉冲激光,样品中的 a-SiN<sub>x</sub>:H 层对 KrF 准分子脉冲激光的吸收系数要比 a-Si:H 层的吸收系数低两个数量级,且 a-SiN<sub>x</sub> 具有较好的热、电绝缘性质.因此在激光诱导成核过程中,样品中的 a-Si:H 子层吸收了大部分的入射能量,而淀积在 a-Si:H 子层下的 a-SiN<sub>x</sub> 层,可以有效地防止 a-Si:H 子层吸收激光

能量后的热量扩散,从而使 a-Si:H 层获得足够能量形成作为 nc-Si 生长的种子晶核.当激光辐照能量密度较低时成核密度较低,甚至不能形成微晶晶核,因而无法形成高密度 nc-Si 量子点.而当辐照能量密度过大时成核密度过高,以致相邻的成核中心相遇而连接在一起,从而构成较大晶粒,同样会降低样品表面的 nc-Si 量子点的面密度,并导致最终形成的 nc-Si 量子点尺寸较大.我们的实验结果也表明了这一点.当激光辐照能量密度小于 0.423 J/cm<sup>2</sup> 时,基本上没有形成纳米硅结构,在高能量密度区域,纳米硅尺寸较大,同时晶粒密度下降,只有在一个较窄的能量密度“窗口”范围内,才能形成均匀、高密度的 nc-Si 量子点结构.

在晶化过程中,初始非晶硅薄膜的厚度对最终形成的 nc-Si 量子点的尺寸起着重要的作用.根据 Wakayama 等<sup>[12]</sup>的报道,当晶粒尺寸小于原始淀积 a-Si:H 层厚度时,系统自由能变化可以描述为

$$\Delta G = \Delta H_{ac} V + \sigma_{ac} S,$$

式中  $\Delta H_{ac}$  为不考虑相界面的出现,单位体积由非晶态向晶态转变的自由能变化;  $V$  为晶粒体积;  $\sigma_{ac}$  为

非晶与晶态之间界面自由能  $\gamma$ ;  $S$  为相界面面积. 计算结果显示, 系统的自由能随着晶粒尺寸的增大而降低. 这表明, 此时晶粒的生长是一个自由生长过程, 不受到边界限制, 其尺寸较大且分散. 当非晶硅薄膜厚度很薄时, 考虑晶粒尺寸大于 a-Si:H 层厚度, 此时, 系统自由能的变化可以用下式来描述:

$$\Delta G = \pi r^2 d \Delta H_{ac} + 2\pi r d \sigma_{ac} + \pi r^2 (\sigma_{cn} - \sigma_{an}) + \pi r^2 (\sigma_a - \sigma_c),$$

式中  $r$  为晶粒的半径,  $d$  为 a-Si:H 层厚,  $\sigma_{cn}$  为 c-Si/a-SiN<sub>x</sub> 之间的界面能,  $\sigma_{an}$  为 a-Si/a-SiN<sub>x</sub> 之间的界面能,  $\sigma_a$  和  $\sigma_c$  分别为单位体积的 a-Si 和 c-Si 表面自由能, 即晶粒生长到一定程度时, 其生长受到薄膜表面与界面的限制. 本实验条件下, 也就是受到了薄膜上表面与 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub> 界面的限制. 生长所需自由能增加时, 晶粒生长受到抑制, 只有在外界提供较大能量的情况下才能继续长大. 另外, 当非晶硅转化为纳米硅时, 体积会变小, 残余的非晶硅和纳米硅之间会产生张应力, 即在 a-Si:H 子层中形成应力场, 也会抑制晶粒的生长. 在我们的实验中, 在相似的退火条件下, 当初始 a-Si:H 薄膜厚度增加时, 最

终形成的 nc-Si 晶粒尺寸也增大. 因而, 通过控制成核与生长两个过程, 同时再控制原有 a-Si:H 层的厚度, 就有可能控制所形成的 nc-Si 的尺寸及其分布.

在超短脉冲激光辐照后随即采用较低温度的退火处理过程中, 可以使晶粒缓慢生长, 同时不再产生新的成核中心, 从而形成均匀、高密度的 nc-Si 量子点结构.

## 4. 结 论

我们采用 KrF 准分子脉冲激光辐照与常规热退火相结合的方法, 对超薄 a-Si:H 薄膜进行处理. 利用 AFM 对处理前后的样品表面形貌进行了观察. 结果显示: 通过两步退火方法, 可以在绝缘 a-SiN<sub>x</sub>:H 衬底上获得面密度大于  $10^{11}/\text{cm}^2$ , 晶粒横向平均尺寸约为 10 nm 的高密度 nc-Si 量子点. 尺寸分布研究表明, 在合适的激光辐照能量密度范围内, 尺寸分布的标准偏差小于 20%. 这表明通过分别控制晶粒的成核与生长过程的方法, 可以制备出高密度、均匀的 nc-Si 量子点薄膜.

- [ 1 ] Chen K J, Huang X F, Xu J *et al* 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069  
 [ 2 ] Xu J, Chen K J, Han H X *et al* 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 1938 (in Chinese) [ 徐 骏、陈坤基、韩和湘等 1992 物理学报 **41** 1938 ]  
 [ 3 ] Sui Y P, Ma Z Y, Chen K J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 989 (in Chinese) [ 隋妍萍、马忠元、陈坤基等 2003 物理学报 **52** 989 ]  
 [ 4 ] Li J, Wang L, Huang X F *et al* 2000 *Chin. Phys.* **9** 537  
 [ 5 ] Tsybeskov L, Hirschman K D, Fauchet P M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 43  
 [ 6 ] Boreland M 1999 *Ph. D. Thesis* (Sydney: University of New South Wales)

- [ 7 ] Grom G F, Lockwood D J, McCafferty J P *et al* 2000 *Nature* **407** 358  
 [ 8 ] Bai C L 1991 *Technique of Scanning Tunneling Microscopy and Its Applications* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers) [in Chinese] [ 白春礼 1991 扫描隧道显微术及其应用(上海:上海科学技术出版社) ]  
 [ 9 ] Xu J, Chen K J, Feng D *et al* 1998 *Thin Solid Films* **335** 130  
 [ 10 ] Baron T, Martin F, Mur F *et al* 2000 *J. Cryst. Growth* **209** 1004  
 [ 11 ] Groos G, Stutzmann M 1998 *J. Non-Cryst. Solids*. **227—230** 938  
 [ 12 ] Wakayama Y, Tagami T, Tanaka S 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 8492

# The formation of high-density uniform silicon nanocrystals on insulator substrate and their surface morphology<sup>\*</sup>

Li Xin Wang Xiao-Wei Li Xue-Fei Qiao Feng Mei Jia-Xin

Li Wei Xu Jun Huang Xin-Fan Chen Kun-Ji

(*State Key Laboratory of Solid Microstructures, Department of Physics,  
Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 17 June 2003; revised manuscript received 16 July 2004)

## Abstract

The method of pulsed laser induced nucleation combined with furnace annealing for crystal growth is successfully performed to fabricate uniform silicon nanocrystals with high density from initial hydrogen amorphous silicon(a-Si:H) ultra thin film, deposited by a plasma-enhanced chemical vapor deposition system. Atomic force microscopy was employed to characterize the morphological modifications of samples. It is shown that the size of nc-Si is increased as the laser fluence increased. Nano-crystal silicon dots with lateral sizes of ~10 nm in diameter, size deviation less than 20% and with surface density about  $10^{11}/\text{cm}^2$  are obtained. The growth mechanism of nc-Si dots is also briefly discussed.

**Keywords** : nanocrystal-silicon, laser induce, size distribution

**PACC** : 6146, 4262A

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant Nos. 10374049, 90301009, 90101020 ), the State Key Development Program for Basic Research of China( Grant No. 2001CB610503 ), and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China( Grant No. BK2002407 ), and the Foundation of Center of Materials Analysis of Nanjing University, China.