

# 激光限制结晶技术制备 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜<sup>\*</sup>

乔 峰 黄信凡 朱 达 马忠元 邹和成 隋妍萍 李 伟 周晓辉 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 12 月 30 日收到, 2004 年 3 月 18 日收到修改稿)

在等离子体增强化学气相淀积系统中, 采用 a-Si:H 层淀积和原位等离子体氧化相结合的逐层生长技术制备了 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜. 在激光诱导限制结晶原理基础上, 使用 KrF 准分子脉冲激光为辐照源, 对 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜进行辐照, 使纳米级厚度的 a-Si:H 子层晶化. Raman 散射谱和电子衍射谱的结果表明, 经过激光辐照后纳米 Si 颗粒在原始的 a-Si:H 子层内形成, 晶粒尺寸可以根据 a-Si:H 层的厚度精确控制. 还研究了样品的光致发光(PL)特性以及激光辐照能量密度对 PL 性质的影响.

关键词: 脉冲激光, 多层膜, 限制结晶

PACC: 6855, 7360N, 4255

## 1. 引 言

纳米硅(nc-Si)材料的制备与性能表征是当今凝聚态物理与微电子学领域中的研究热点之一, 它将为今后发展纳电子与光电子器件提供基础. 不同研究小组采用从限制在 SiN<sub>x</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 层之间纳米级厚度的 a-Si 层的可控晶化形成 nc-Si/SiN<sub>x</sub> 或 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜这种新方法, 成功地制备出了硅基量子点结构<sup>[1-5]</sup>. 在这种结构中, Si 层是由形状相同、尺寸几乎相等的 Si 纳米晶粒组成. 分隔它们的绝缘层由于界面达到原子级平坦且组分陡变, 提供了深载流子限制, 满足功能量子器件的关键条件. 从 a-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜制备 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜的方法之一是两步退火法, 即先通过快速热退火(RTA), 再长时间高温( $\geq 700$  °C)热退火(FA), 使得原有的超薄 a-Si 子层发生固相结晶(SPC), 经历成核和生长过程, 从而形成 nc-Si 颗粒<sup>[5]</sup>. 但是高温处理是微电子工艺中所尽量避免的, 更为重要的是随着超薄 a-Si 层的厚度减小, 晶化所需要的退火温度显著上升. 特别是当 a-Si 层厚度小于 3 nm 时, 由于晶格失配过大(40%), 由此产生 Si/SiO<sub>2</sub> 界面中的强应力使得固相结晶非常困难. 尽管退火温度已经达到 1100 °C 以上, 但是仍然未得到高晶化比率的 nc-Si 薄膜<sup>[4]</sup>. 因此常规热退

火方法制备 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜在未来器件制造中的应用是有限的. 本研究小组先前已提出了一种新的方法——超薄 a-Si 子层的激光诱导限制结晶方法<sup>[6]</sup>, 在室温环境下瞬时完成对超薄 a-Si 子层的可控晶化. 本文采用 KrF 准分子脉冲激光辐照 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜样品, 使得 a-Si:H 子层晶化. 在合适的激光能量密度下, 室温、瞬时(几十纳秒)制备出高晶化比率的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜.

## 2. 实验方法

我们在电容耦合等离子体增强化学气相淀积(PECVD)系统<sup>[5,7]</sup>中淀积纳米级厚度的 a-Si:H, 并采用原位等离子体氧化的方法对其进行氧化, 制备了周期数为 15 的 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜. a-Si:H 子层的淀积是通过分解 SiH<sub>4</sub> 和 Ar 的混合气体, 淀积条件为: 气压 36 Pa, 射频功率 50 W, 衬底温度 250 °C. SiO<sub>2</sub> 层是通过对 a-Si:H 氧化来完成的. 等离子体氧化的气源采用高纯氧(99.999%), 气压为 37 Pa, 射频功率和衬底温度仍然为 50 W 和 250 °C. SiO<sub>2</sub> 子层的厚度由氧气通入的时间决定, 由于氧化要消耗 a-Si:H 子层的厚度, 所以每个周期实际得到的 a-Si:H 子层厚度等于原始淀积的 a-Si:H 子层厚度减去生长 SiO<sub>2</sub> 子层所消耗的厚度. a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜制备过

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 90101020, J0174035, 90301009), 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2001CB610503)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20010284035)资助的课题.

程中气体流量的改变均由计算机控制质量流量计完成.在本实验使用的 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜中,a-Si:H 和 SiO<sub>2</sub> 子层的厚度设计值分别为 5.0 和 2.5 nm.

在激光晶化(LA)实验中,我们使用 KrF 准分子脉冲激光器作为激光光源,其波长  $\lambda = 248$  nm,脉冲时延 30 ns.选择 KrF 脉冲激光器作为激光晶化光源的原因如下(1)对于波长为 248 nm 的激光,a-Si:H 的吸收系数约为  $1.5 \times 10^6$  cm<sup>-1</sup>,而 SiO<sub>2</sub> 则几乎不吸收,因此激光能量主要被 a-Si:H 层吸收.a-Si:H 层吸收激光能量后温度升高,当温度超过其固相晶化温度(700℃)时,发生晶化相变.(2)由于脉冲激光器比连续激光器有更高的输出能量,激光辐照面积也大得多,因此晶化实验效率高.实验中激光光束通过聚焦透镜垂直辐照到样品上.实验为单脉冲激光辐照,辐照过程中实际到达样品表面的激光能量密度,可以通过改变激光器的输出功率或者改变聚焦透镜与样品之间的距离从而改变到达样品表面的激光束斑面积来调节.详细实验介绍见文献[6].

我们采用 Raman 散射谱,透射电子显微镜(TEM)和电子衍射(ED)来表征多层薄膜样品的结晶性质与微结构特性.Raman 和光致发光(PL)仪器同为 JYT64000 系统,激发波长为 514.5 nm,测量面积约为 100  $\mu\text{m}^2$ .TEM 与 ED 仪器为 JEM200CX 型.

### 3. 结果及分析

图 1 为采用 PECVD 和原位等离子体氧化的方法制备的 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜样品的剖面 TEM 照片.从图 1 可以看到,a-Si:H 和 SiO<sub>2</sub> 子层之间具有非常陡峭的界面,各子层厚度分别为 5.0 2.3 nm,与我们的设计值相符.这表明采用 PECVD 和等离子体原位氧化技术可以得到预先所设计的多层膜样品,而且各子层厚度能够实现纳米级的控制.

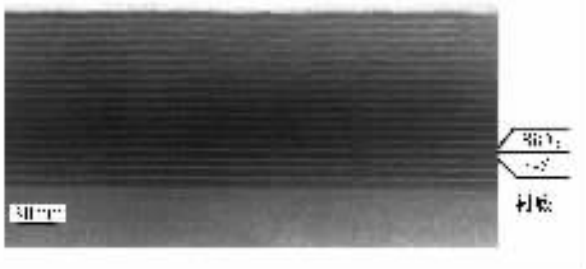


图 1 原始生长的 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜的剖面 TEM 照片

我们用 KrF 脉冲激光对 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜样品进行辐照.图 2(a)给出了原始淀积样品和受到能量密度为 300 mJ/cm<sup>2</sup> 的激光辐照后的 Raman 谱线.我们可以清楚地看到原始样品只在 480 cm<sup>-1</sup> 处有一个弥散的非晶峰,经能量密度为 300 mJ/cm<sup>2</sup> 激光辐照后,谱线在 512 cm<sup>-1</sup> 处出现了尖锐的峰,这个峰来源于 nc-Si 中类横光学声子,而原本该在 480 cm<sup>-1</sup> 左右、标志 a-Si 成分的弥散峰则完全消失,这表示该样品经过能量密度为 300 mJ/cm<sup>2</sup> 的激光辐照后已完全晶化,成为 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜.为了与常规热退火比较,图中也给出了 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜样品采用两步退火法得到晶化样品的 Raman 谱线.具体退火流程为:先是快速热退火,温度 1100℃,时间 100 s;随后高温热退火,温度 1100℃,时间 1 h.我们看到样品在经受了如此长时间高温处理,即经历了成核和生长过程后,其 Raman 谱线在 480 cm<sup>-1</sup> 处仍有明显的抬起,计算晶化比率后发现还是有相当数量 a-Si 成分存在,晶化结果不理想.这个对比很清楚地反映了激光结晶方法在制备 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜中具有明显的优势,可以在室温下瞬时晶化超薄 a-Si 子层.为了验证 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜样品已晶化,我们利用平面 TEM 和 ED 对该样品进行分析.图 2(b)为 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜受到激光辐照后的 ED 图,辐照激光能量密度为 300 mJ/cm<sup>2</sup>.我们可以看到有明显的衍射环存在,再一次证实 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜得到了晶化,成为 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜.通过计算,发现晶粒沿薄膜生长方向具有择优取向  $\langle 111 \rangle$  和  $\langle 220 \rangle$ .

为了进一步研究激光辐照能量密度对 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜晶化过程的影响,我们用不同能量密度的激光对该多层膜样品进行辐照.图 3 是原始样品和经不同能量激光辐照后样品的 Raman 谱.在激光辐照后,当能量密度不低于 130 mJ/cm<sup>2</sup>,a-Si:H 子层发生晶化,由原始的完全非晶态逐渐过渡到非晶与晶态共存,在 512 cm<sup>-1</sup> 处逐渐出现了明显的晶化峰.我们认为,能量密度 130 mJ/cm<sup>2</sup> 就是使该样品发生晶化所需的能量密度阈值.随着能量密度的不断升高,晶化峰也越来越尖锐,这表示原始淀积的 a-Si:H 子层中的 nc-Si 成分逐渐增多.值得注意的是,在图 3 峰强明显地改变而峰位不变,都位于 512 cm<sup>-1</sup>.我们知道,晶化峰位与 nc-Si 颗粒的尺寸是直接对应的,峰位不变表示了 nc-Si 尺寸同样没有变化.只要激光辐照能量密度大于晶化能量密度阈值,使 a-Si:H 子层能够发生晶化相变,那么最终得到的

nc-Si 颗粒尺寸与具体的激光辐照能量密度值无关, nc-Si 颗粒数目和晶化比率则随着能量密度的升高而增加. 但是激光辐照能量密度也存在着一个上限, 能量密度如果大于这个上限则将会破坏样品结构.

*D*. 对于我们的样品, *D* 约为 4.3 nm. 这个值接近我们所设计的 a-Si:H 子层的厚度, 体现了限制结晶的特点. 因此当激光辐照能量密度大于晶化阈值, 最后形成的 nc-Si 颗粒尺寸与激光辐照能量密度无关, 而是接近或等于原始淀积的超薄 a-Si:H 子层厚度.

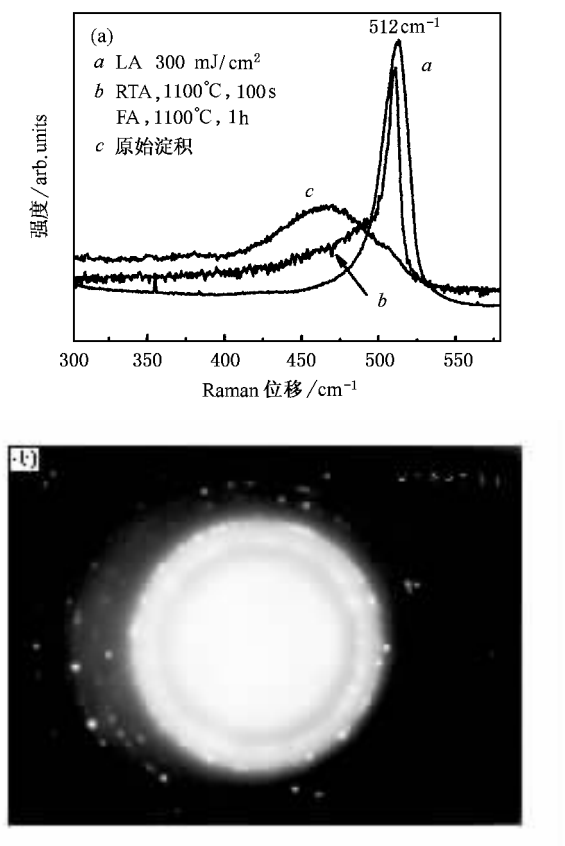


图 2 原始淀积、激光辐照和热退火处理后的样品的 Raman 谱 (a) 以及激光辐照后的样品 ED 谱 (b) 激光能量密度为 300 mJ/cm<sup>2</sup>

我们曾经按照经典热力学理论计算过 nc-Si 与 a-SiN<sub>x</sub> 之间的界面能, 根据晶化过程中吉布斯自由能的变化, 定量讨论了界面及 nc-Si 形状对晶粒生长的影响, 建立了多层膜限制性结晶模型<sup>[8]</sup>: 当 nc-Si 晶粒成核并开始生长后, 由于纵向(多层膜的生长方向)受到上下两层 SiO<sub>2</sub> 的限制, 当晶粒尺寸达到 SiO<sub>2</sub> 的界面时生长停止; 而在横向上由于遵循最小表面能原理, 生长随即停止, nc-Si 晶粒呈球形. 这就是最终得到的 nc-Si 颗粒尺寸与具体的激光辐照能量密度无关的原因.

根据声子限制模型<sup>[9]</sup>,

$$\Delta\omega(D) = -A(a/D)\gamma(\text{nm}),$$

其中  $a = 0.357 \text{ nm}$  是 Si 的晶格常数,  $\Delta\omega$  是晶化峰位相对单晶 Si ( $521 \text{ cm}^{-1}$ ) 的 Raman 位移,  $\gamma = 1.44$ ,  $A = 47.41 \text{ cm}^{-1}$  我们可估算出薄膜中 nc-Si 的平均尺寸

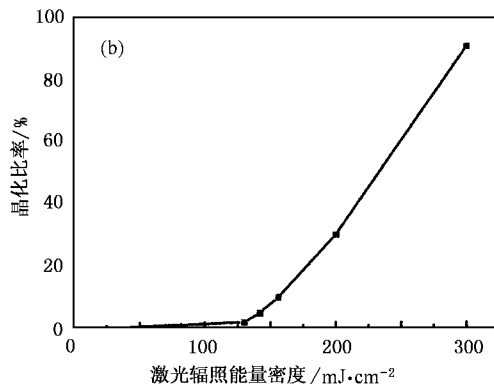
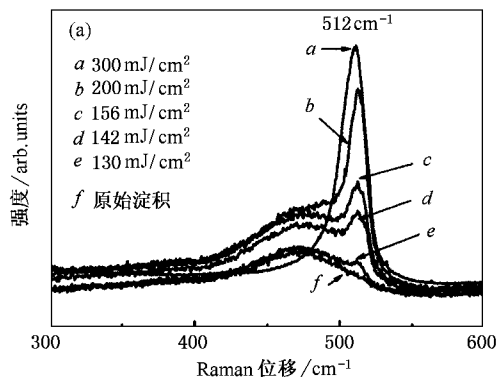


图 3 不同能量密度激光辐照后的样品的 Raman 谱和晶化比率 (a) 为不同能量密度激光辐照后的样品的 Raman 谱, (b) 为晶化比率与激光辐照能量密度的关系

通过分峰拟合, 我们计算了该样品的晶化比率, 晶化比率定义为

$$R = \frac{[I_c]}{[I_c] + \beta[I_a]},$$

其中  $I_c$  为晶化峰对应的积分面积,  $I_a$  为非晶峰对应的积分面积,  $\beta$  为权重因子, 取报道值 0.88. 当能量密度值为  $200 \text{ mJ/cm}^2$  时, 晶化比率为 50%. 在较高的能量密度下 ( $300 \text{ mJ/cm}^2$ ), 晶化比率可以达到 90%. 这种随着激光辐照能量密度提高晶化比率增加的关系表示在图 3(b) 中.

以上结果表明, 本文的方法——脉冲激光诱导限制结晶, 能够使 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜中的超薄 a-Si:H 子层得到晶化, 形成 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜. 这不仅避免了传统的长时间的高温热退火, 而且可获得

较高的晶化比率,同时只要改变原始淀积的 a-Si:H 子层厚度,就可以得到精确可控的 nc-Si 颗粒尺寸.此外,nc-Si 颗粒由于尺寸很小,有很大的表面体积比,因此 nc-Si 颗粒表面有许多的悬挂键.而悬挂键对 nc-Si 的光电性质有很严重的影响.在我们的样品结构中,由于 a-Si:H 中的 H 组分不可能在 30 ns 内完全逸出,残余 H 组分的存在有利于 nc-Si 颗粒表面悬挂键受到钝化.

近年来很多研究小组报道过 nc-Si 的 PL 特性,提出了多种 PL 机制和模型,归纳起来主要有以下几种:(1)量子限制模型,nc-Si 颗粒的带隙加宽,使得 PL 峰位蓝移至可见光范围内.(2)界面态模型,载流子在颗粒内部吸收光子后热弛豫到相关的界面态,进而辐射复合.(3)化学结构模型,发光是由某种化学结构产生的.(4)缺陷发光,发光与氧的缺陷有关.在采用激光限制结晶技术制备 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜样品的基础上,我们同样研究了样品的 PL 特性,以期探寻 nc-Si 发光的实质.图 4 为经不同能量密度的激光辐照后获得的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜样品的 PL 谱线,为便于比较,图 4 中还给出了原始淀积的 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜的 PL 谱线.原始样品的 PL 谱线只存在一个位于 760 nm 处的发光峰,而样品经激光辐照后,我们可以清楚地发现 PL 谱线在 650 nm 处出现了另一个发光峰,且峰值强度随激光辐照能量密度增大而逐渐增加,当激光辐照能量密度为 300 mJ/cm<sup>2</sup> 时,其强度远大于 760 nm 处的峰值强度.而 760 nm 处的发光峰则始终存在,强度无明显变化.通常认为该发光峰与 SiO<sub>2</sub> 层中的缺陷相关<sup>[10]</sup>,而与 nc-Si 无关.由于 650 nm 处发光峰的峰值强度明显与激光辐照能量密度密切相关,而且参照样品结构在激光辐照后发生的变化,即 nc-Si 颗粒在 a-Si:H 子层中出现且数量随激光辐照能量密度增大而逐渐增多,相应的发光峰强度同样增加,因此我们认为该发光峰来源于 nc-Si.在我们采用激光辐照方法得到的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 多层膜样品中,由于残存着大量的 H 组

分,nc-Si 颗粒表面悬挂键受到钝化,表面态消除,载流子在 nc-Si 表面处的辐射复合受抑制,但在 nc-Si 内部的带边跃迁的概率加大,因此产生了较强的 650 nm 处的发光峰.根据文献 [11] 中采用电子密度函数理论计算出的 H 饱和 Si 纳米结构的带隙值,尺寸为 4 nm 的 nc-Si 颗粒带隙值约为 1.9 eV,这个结论与本文的实验结果符合较好,650 nm 处的发光峰来源于 nc-Si 中的带边跃迁.目前这方面的研究我们正继续进行.

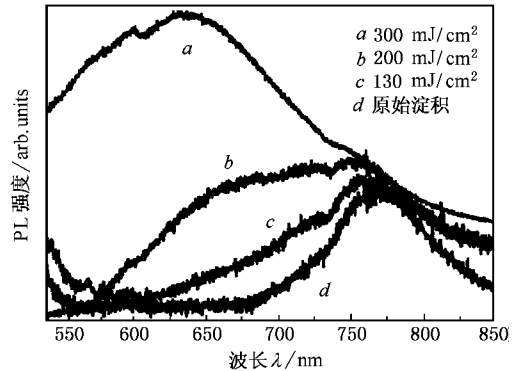


图 4 不同能量激光辐照后的样品的 PL 谱

## 4. 结 论

我们采用 a-Si:H 层淀积和原位等离子体氧化相结合的逐层生长技术制备了 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜,并利用脉冲激光诱导限制结晶的方法,使超薄 a-Si:H 子层晶化.晶化过程是在室温下瞬时完成的.经过激光辐照后 nc-Si 颗粒在原始的 a-Si:H 子层中形成,尺寸为 4.3 nm,接近原始 a-Si:H 子层厚度,且具有  $\langle 111 \rangle$  和  $\langle 220 \rangle$  的择优取向.我们的实验结果表明,改变原始淀积的 a-Si:H 子层厚度,可以得到精确可控的 nc-Si 颗粒尺寸,而且晶化比率较高. PL 结果显示,位于 650 nm 处的发光峰值强度随着激光辐照能量密度的升高而增加.

[1] Chen K J, Huang X F, Xu J *et al* 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069

[2] Tsybeskov L, Hirschman K D, Dutttagupta S P *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 43

[3] Ma Z Y, Huang X F, Chen K J *et al* 2002 *J. Non-Cryst.* **299** 648

[4] Lu Z H, Lockwood D J, Baribeau J M 1996 *Solid-State Elect.* **40** 197

[5] 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

[6] Jiang M, Wang M X, Chen K J 1999 *Chin. J. Lasers* **B 8** 142

[7] Dai M, Zhang L, Chen K *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 944

- [ 8 ] Zhang L , Chen K , Wang L *et al* 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 10083
- [ 9 ] Zi J , Büscher H , Falter C *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 200
- [ 10 ] Averboukh B , Huber R , Cheah K W *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3564
- [ 11 ] Delley B , Steigmeier E F 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2370

## Nc-Si/SiO<sub>2</sub> multilayer prepared by the method of laser constrained crystallization \*

Qiao Feng Huang Xin-Fan Zhu Da Ma Zhong-Yuan Zou He-Cheng

Sui Yan-Ping Li Wei Zhou Xiao-Hui Chen Kun-Ji

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

( Received 30 December 2003 ; revised manuscript received 18 March 2004 )

### Abstract

We prepared a-Si :H/SiO<sub>2</sub> multilayer by using layer by layer deposition of a-Si :H sublayer and in-situ plasma oxidation in the plasma-enhanced chemical vapor deposition system. Based on the constrained crystallization principle of a-Si :H sublayer , we employed KrF excimer laser to irradiate a-Si :H sublayer and crystallize it. The results of Raman scattering spectroscopy and electron diffraction show that nanocrystal silicon ( nc-Si ) has been formed within the as-deposited a-Si :H/SiO<sub>2</sub> multilayer , and that the size of nc-Si can be controlled precisely according to the thickness of a-Si :H sublayer. We also studied the photoluminescence ( PL ) property of the sample and the effect of laser energy density on PL.

**Keywords** : pulsed laser , multilayer , constrained crystallization

**PACC** : 6855 , 7360N , 4255

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 90101020 , 10174035 , 90301009 ) , the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2001CB610503 ) , and the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China ( Grant No. 20010284035 ) .