

激光干涉结晶法制备一维周期结构的 纳米硅阵列^{*}

姚尧¹⁾ 方忠慧¹⁾ 周江¹⁾ 李伟¹⁾ 马忠元¹⁾ 徐骏¹⁾
黄信凡^{1)†} 陈坤基¹⁾ 宫本恭幸²⁾ 小田俊理²⁾

1) 南京大学物理系 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

2) 东京工业大学物理电子学系 日本东京 152-8552)

(2007 年 11 月 25 日收到 2008 年 2 月 29 日收到修改稿)

利用激光干涉结晶方法,采用周期为 400 nm 的一维 1D 移相光栅掩模调制 KrF 准分子激光器的脉冲激光束斑的能量分布,在不同厚度的超薄氢化非晶硅(a-Si:H)膜内直接制备 1D 有序纳米硅(nc-Si)阵列.拉曼散射谱表明,样品上呈条状分布的受辐照区域发生晶化.原子力显微镜和透射电子显微镜测试结果表明,1D 的 nc-Si 阵列的周期和移相光栅掩模一样.随着 a-Si:H 膜厚度从 10 nm 降至 4 nm,通过控制激光的能量密度,每个周期中 nc-Si 条状分布区宽度可达到 30 nm. nc-Si 条状分布区的高分辨电子显微镜照片显示出清晰的 nc-Si 晶格像.

关键词:纳米硅,激光干涉结晶,移相光栅,定域晶化

PACC:4255G,7360,8115H

1. 引 言

纳米硅(nc-Si)薄膜作为半导体材料中的重要一员,其制备方法及性能研究已成为国际上的热点之一.基于 nc-Si 材料的纳电子与光电子器件,如硅基单电子晶体管^[1]、场发射器^[2]、电致发光器件^[3]和非挥发性存储器^[4,5]等正在被许多研究小组所广泛研究.要想使 nc-Si 器件走出实验室进入实用领域,必须寻找一种制备技术,能够同时控制 nc-Si 的尺寸、密度及位置,并且所采用的技术方案还要和当前的硅基微加工工艺相兼容.迄今为止,为了实现 nc-Si 的定域分布,许多研究小组提出了多种新的制备技术,包括模版法^[6]、双/多光束干涉结晶方法^[7]以及电子束刻蚀法^[8]等等.

文献[9]曾报道过一种激光干涉结晶的方法,即在激光晶化光路中放置周期为 2 μm 的一维(1D)移相光栅掩模(PSGM),调制到达样品表面的激光能量,使束斑内的能量密度呈周期性分布,在超薄(厚度小于 10 nm)氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜内与能量密度直接相关的相变区域也因此呈现周期性分布,从

而形成了周期为 2 μm 的 1D nc-Si 阵列^[10].为了提高器件的密度,必须进一步减小 nc-Si 阵列的周期,即减小光栅的周期.

本文运用电子束光刻(EBL)与反应离子刻蚀(RIE)相结合的方法,在熔融石英片上制作了周期为 400 nm 的 1D 浮雕型 PSGM,并应用到纳米厚度的 a-Si:H 薄膜的激光干涉结晶实验中.结果表明:在用等离子增强化学气相淀积(PECVD)技术制备的不同厚度超薄 a-Si:H 薄膜中获得了周期为 400 nm 的 1D 分布的 nc-Si 阵列.

2. 实 验

2.1. 光栅制备

我们在实验中所使用的是 KrF 准分子激光器,其波长 $\lambda = 248$ nm,脉冲时延为 30 ns.为了使激光在通过 PSGM 后呈周期性分布的相消和相长干涉,我们设计光栅的刻蚀深度为 $d = \frac{\lambda}{2(n-1)} = 248$ nm,其中 $n = 1.5$ 为石英片的折射率,而所设计的光栅

^{*} 国家自然科学基金(批准号 90301009,60571008,60471021)国家重点基础研究发展规划(批准号 2006CB932202)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xfhuang@netra.nju.edu.cn

周期为 400 nm.

图 1 是在石英片上用 EBL 与 RIE 相结合的方法制作的浮雕型 1D-PSGM 的原子力显微镜 (AFM) 照片. 通过对照片进行分析得到, 1D-PSGM 的周期为 400 nm, 线宽 (即光栅的半周期) 为 200 nm, 深度约为 250 nm. 这些测量值都与设计值相符.

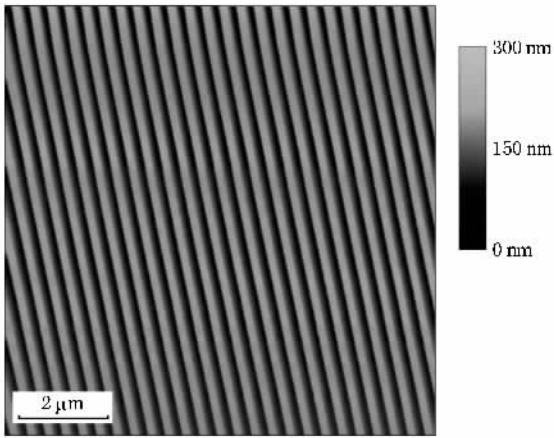


图 1 1D-PSGM 的 AFM 照片(平面图)

2.2. 薄膜样品制备

实验所用超薄 a-Si:H 单层薄膜以及 a-SiN_x/a-Si:H/a-SiN_x 三明治结构薄膜样品均由 PECVD 方法制备. 射频源的频率为 13.56 MHz, 功率为 30 W. a-Si:H 层淀积时, 反应气源为纯硅烷 (SiH₄), 用 Ar 气携带, 反应气压为 33 Pa, 衬底温度为 250 °C, 淀积速率约为 0.1 nm/s. 单层 a-Si:H 层厚设计分别为 10, 7 和 4 nm, 而三明治结构中 a-SiN_x 层厚为 30 nm, 淀积时的反应气源为 NH₃ 和 SiH₄ 的混合气体 (流量比为 1:5), 也是由 Ar 气携带. 三明治结构样品中上下两层 a-SiN_x 作为中间层 a-Si:H 的保护层, 目的是为了增加用于透射电子显微镜 (TEM) 分析的样品结构稳定性. 实验使用衬底为 SiO₂/Si 片或熔凝石英片, 其中 SiO₂ 层是在 (100) 抛光硅片上用热氧化方法形成的, 厚度约为 500 nm.

2.3. 激光晶化

在进行激光干涉结晶实验时, 样品置于 x, y, z 三个方向可移动的平台, 1D-PSGM 放置在样品的表面. 实验使用的光路图已在文献 [9] 中介绍. 晶化过程中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控制到达样品表面的束斑面积来调节, 实验为单脉冲辐照. 激光束垂直通过 1D-PSGM 时, 经过光栅的调制, 在到达样品表面的激光光斑内形成能量强弱相间的 1D 周期性分布, 使 a-Si:H 层定域晶化, 形成 1D 的 nc-Si 阵列.

2.4. 对激光辐照后薄膜样品的检测

在激光晶化实验完成以后, 我们采用 Nanoscope III 型 AFM 观察样品的表面形貌. 用拉曼散射检测样品的结晶特性, 拉曼散射谱仪的型号为 JYT64000, 激发波长为 488 nm, 测量面积约为 1 μm². 为了确认 nc-Si 的形成, 又用 JEM400 型 TEM、高分辨电子显微镜 (HREM) 及电子衍射 (ED) 来分析结晶膜的微结构.

3. 结果及讨论

图 2 是 a-Si:H (10 nm)/SiO₂/Si 样品经过用 1D-PSGM 能量调制后的激光束 (透过光栅前的能量密度为 360 mJ/cm²) 辐照后的表面 AFM 照片. 从图 2 可以看到, 在 a-Si:H 薄膜上已经形成由 nc-Si 颗粒构成轻微突起的 1D 阵列, 其周期为 400 nm, 和 1D-PSGM 一致. 这样就实现了 nc-Si 1D 维方向上的位置控制.

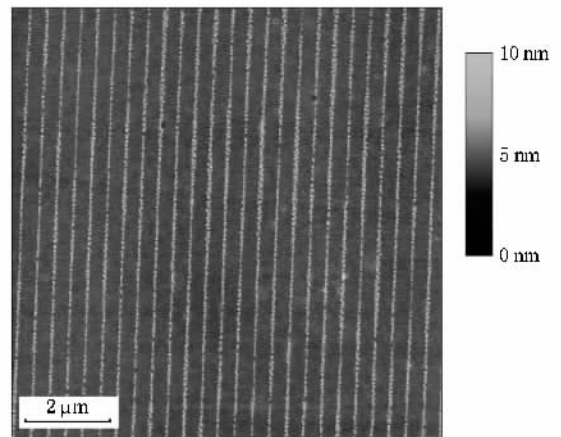


图 2 a-Si:H (10 nm) 样品经能量密度为 360 mJ/cm² 的激光辐照后的表面 AFM 照片

为了证实这些轻微突起区域中已经形成 nc-Si 颗粒, 对辐照后的样品进行了微区拉曼测试. 图 3 中的曲线 a 是 a-Si:H (10 nm) 样品经过 1D-PSGM 能量

调制的激光辐照后的拉曼散射谱,激光能量密度为 360 mJ/cm^2 . 为了进行对比,图 3 还给出了未经激光辐照的原始淀积 a-Si:H 样品的拉曼谱(曲线 *b*). 从图 3 可以看出,曲线 *b* 仅有 480 cm^{-1} 位置的弥散峰(对应于非晶态硅的 Si-Si TO 模),曲线 *a* 不仅有 480 cm^{-1} 位置的峰,而且还有 517 cm^{-1} 位置的峰(对应于 nc-Si 中的光学声子散射). 这是因为在测量激光辐照后的样品时,直径为 $1 \mu\text{m}$ 的光斑中包含突起区域(晶化)和平坦区域(未晶化)两部分. 虽然 480 cm^{-1} 位置的峰仍然存在,但由于 nc-Si 光学声子散射,所以在图 3 曲线 *a* 中呈现 517 cm^{-1} 位置的峰. 这说明经激光辐照后,在样品的轻微突起区域中已经形成 nc-Si 颗粒.

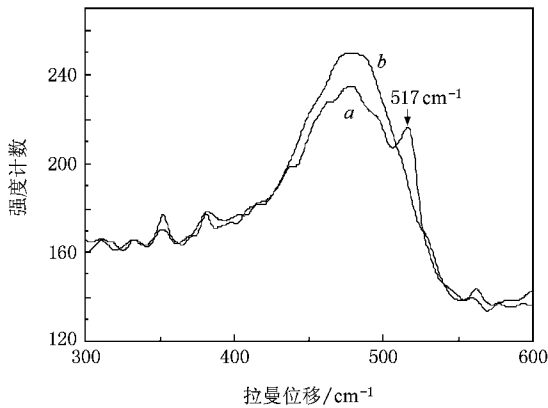


图 3 a-Si:H (10 nm) 样品经能量密度为 360 mJ/cm^2 的激光辐照后的拉曼散射谱. 曲线 *a* 对应于受激光辐照后的样品,曲线 *b* 对应于原始淀积的样品

为了进一步证实 nc-Si 的形成,我们还进行了平面 TEM, HREM 以及 ED 分析. 图 4(a) 为 a-Si_x/a-Si:H (10 nm)/a-Si_x 样品经能量密度为 380 mJ/cm^2 的激光辐照后的平面 TEM 照片. 图 4(a) 中晶化长条的宽度约为 100 nm , 周期为 400 nm , 右下方的 ED 图样再次证明了 nc-Si 颗粒的形成. 图 4(b) 为样品条状晶化区域的 HREM 照片, 可以看到清晰的 nc-Si 晶格像.

为了研究激光能量密度对有序分布的 nc-Si 阵列尺寸的影响,我们改变激光的能量密度后辐照 a-Si:H (10 nm) 样品表面,然后用 AFM 观察 1D nc-Si 阵列的形貌变化,结果如图 5 所示. 通过对 AFM 照片进行分析可知:随着激光能量密度从 480 mJ/cm^2 降低到 360 mJ/cm^2 , 晶化条纹的宽度在减小,从 234

nm 减到 80 nm , 而条纹的高度也在降低,由 5.4 nm 降至 2.4 nm . 当激光的能量密度为 400 mJ/cm^2 时,晶化条纹的宽度为 157 nm , 小于光栅的线宽. 当激光的能量密度为 300 mJ/cm^2 时,样品表面无明显起伏,说明该能量条件未能使样品发生晶态转变. 形成上述现象的原因可以通过激光透过光栅后在样品表面的能量分布(图 6)来说明. 激光经 1D-PSGM 能量调制后,在样品表面能量密度呈一维强弱相间的周期性分布. 在每个周期内,随着激光能量的降低,能量密度超过 a-Si:H 薄膜晶化能量阈值^[11](使非晶态转变为晶态时的能量密度)的那部分激光分布区域的宽度 x 也在减小,从而使薄膜中晶化区域的

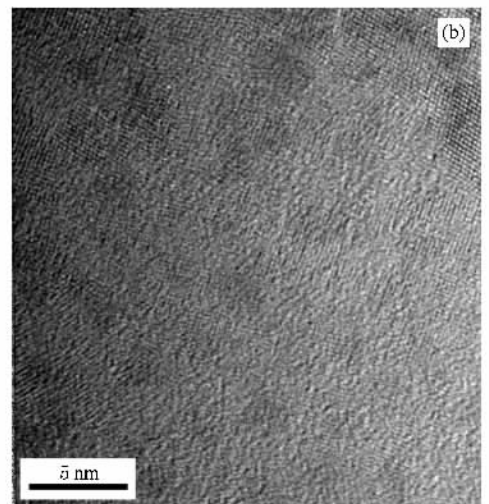
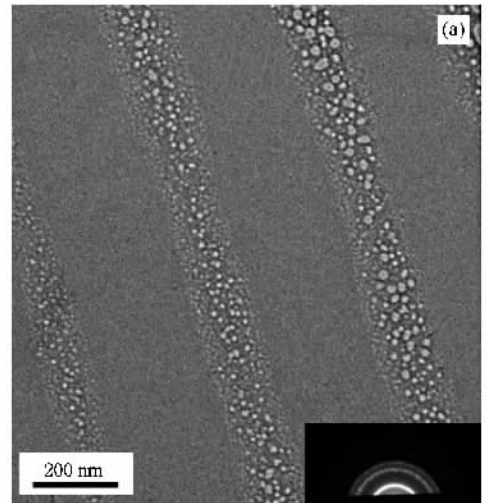


图 4 a-Si_x/a-Si:H (10 nm)/a-Si_x 结构样品经能量密度为 380 mJ/cm^2 的激光辐照后的 TEM 和 HREM 照片 (a) 平面 TEM 照片 (内插图为 ED 图样) (b) HREM 照片

宽度,即晶化条纹的宽度随着激光能量密度降低而减小.

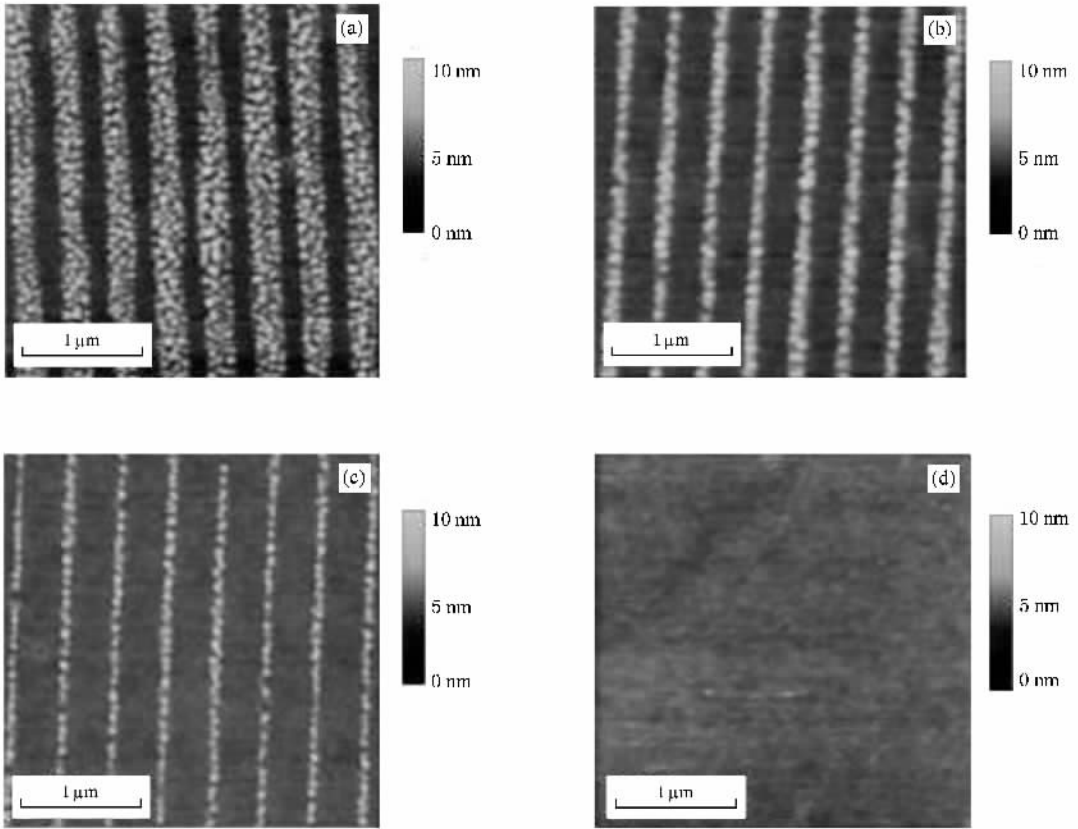


图 5 a-Si:H (10 nm) 样品表面经能量密度为 480、400、360、300 mJ/cm² 的激光辐照后的 AFM 照片 (a) 480 mJ/cm², (b) 400 mJ/cm², (c) 360 mJ/cm², (d) 300 mJ/cm²

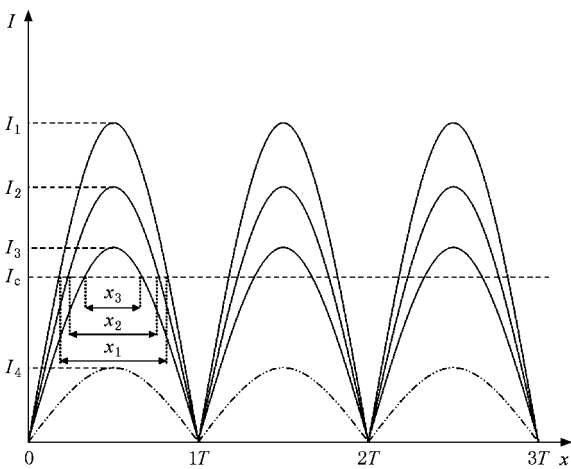


图 6 激光透过光栅后在样品表面沿 x 方向的能量分布. 图中 I_c 为样品的激光晶化能量阈值; T 为激光能量分布的周期, 此处为 $T = 400 \text{ nm}$

此外,为了研究 a-Si:H 薄膜的厚度对 nc-Si 阵列形成的影响,我们还用 1D-PSGM 调制能量密度为 360 mJ/cm^2 的激光束分别辐照 10、7 和 4 nm 厚的 a-Si:H 样品,然后用 AFM 观察样品表面 nc-Si 阵列的分布,结果如图 7 所示.随着 a-Si:H 层厚度的降低,在每个周期内,nc-Si 长条的宽度,即发生相变区域的宽度也在减小,分别为 80、40 和 30 nm.这是因为随着 a-Si:H 薄膜厚度的降低,其晶化能量阈值也在升高.对于固定的激光能量密度,在每个分布周期内(图 6),超过 a-Si:H 薄膜晶化能量阈值的那部分激光分布区域的宽度随着薄膜晶化能量阈值的提高而减小,从而导致样品相变区域的宽度随着薄膜厚度的降低而减小.因此,我们可以通过改变激光的能量密度以及改变 a-Si:H 薄膜的厚度来控制 nc-Si 阵列的尺寸.

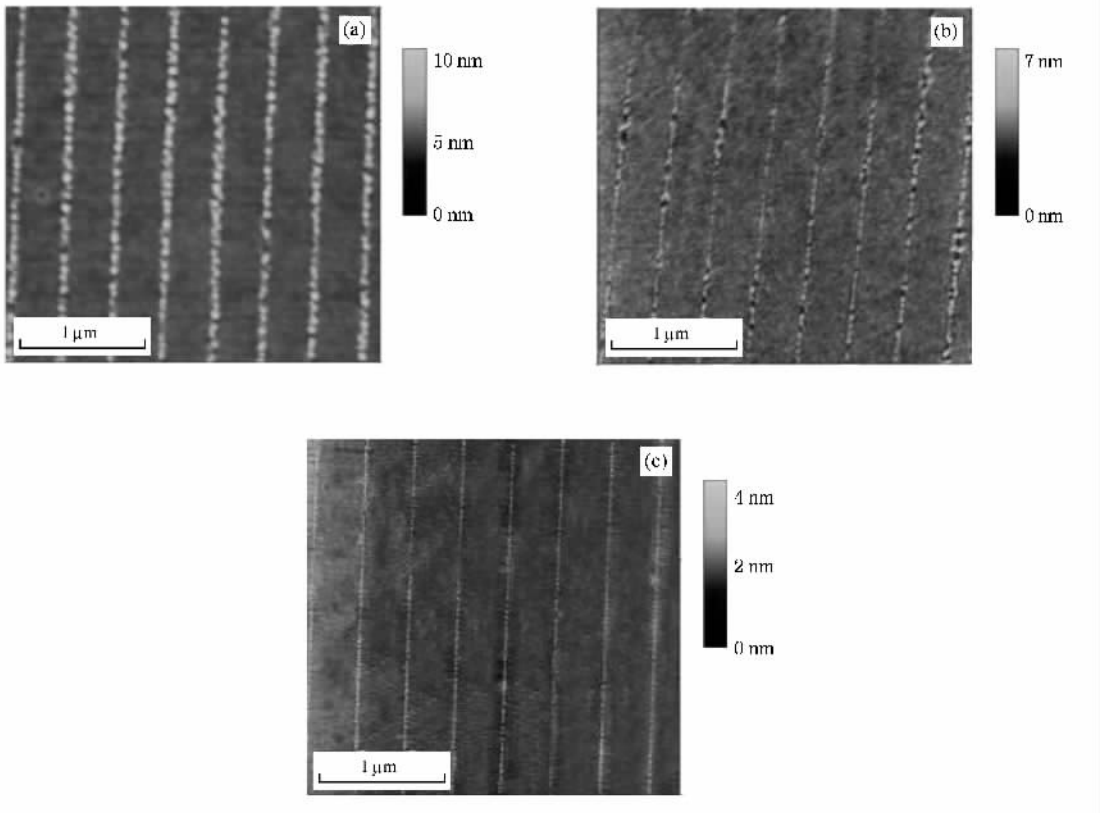


图7 厚度为10.7 nm的超薄a-Si:H薄膜样品经能量密度为360 mJ/cm²的激光作用后的表面AFM照片 (a)10 nm, (b)7 nm (c)4 nm

4. 结 论

实验使用EBL与RIE相结合的方法,在熔融石英片上成功地制作了周期为400 nm的1D浮雕型PSGM.利用PECVD技术在SiO₂/Si或石英衬底上制备了a-Si:H及a-SiN_x/a-Si:H/a-SiN_x三明治结构样品,再利用激光干涉结晶法使样品中a-Si:H层定域晶化.用AFM对样品的表面形貌进行表征、用拉曼散射谱对样品的结晶特性进行了分析,并用TEM和HREM对样品的微结构进行了观察.结果表明:由激

光干涉结晶法在a-Si:H薄膜中制备的nc-Si阵列的周期与PSGM一致,通过改变激光的能量密度和a-Si:H层的厚度,可在室温下使每个周期中nc-Si条状分布区域的宽度达到30 nm.因此,在制备图形化nc-Si的方法中,激光干涉结晶法应该具有很好的应用前景.

感谢美国Rutgers State University的蒋伟博士在光栅制备时所给予的帮助,同时感谢南京大学物理系朱健民教授在电子显微镜测量及分析时所给予的帮助和有益的讨论.

- [1] Kobayashi S, Imaeda M, Matsumoto S 2006 *Mater. Sci. Eng. C* **26** 889
- [2] Tang Y F, Silva S R P, Boskovic B O, Shannon J M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 22
- [3] Yanagisawa S, Sato K, Hirakuri K 2007 *Thin Solid Films* **515** 7990
- [4] Jung S, Kim K, Park D H, Sohn B H, Jung J C, Zin W C, Hwang S, Dhungel S K, Yoo J, Yi J 2007 *Mater. Sci. Eng. C* **27** 1452

- [5] Brunets I, Aarnink A A I, Boogaard A, Kovalgin A Y, Wolters R A M, Holleman J, Schmitz J 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 9209
- [6] Chou S Y, Krauss P R, Zhang W, Guo L, Zhuang L 1997 *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 2897
- [7] Dahlheimer B, Karrer U, Nebel C E, Stutzmann M 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **916** 227
- [8] Heitmann J, Müller F, Zacharias M, Gösele U 2005 *Adv. Mater.* **17** 795

- [9] Zou H C , Qiao F , Wu L C , Huang X F , Li X , Han P G , Ma Z Y , Li W , Chen K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3646 (in Chinese) [邹和成、乔峰、吴良才、黄信凡、李鑫、韩培高、马忠元、李伟、陈坤基 2005 物理学报 **54** 3646]
- [10] Wang X W , Qiao F , Zhu L Y , Huang X F , Li J , Li W , Li X F , Kang L , Chen K J 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 1
- [11] Wang L , Li J , Huang X F , Li W , Chen K J 2000 *Appl. Surf. Sci.* **85** 165

One-dimensional periodic nanocrystalline silicon arrays made by pulsed laser interference crystallization^{*}

Yao Yao¹⁾ Fang Zhong-Hui¹⁾ Zhou Jiang¹⁾ Li Wei¹⁾ Ma Zhong-Yuan¹⁾ Xu Jun¹⁾
Huang Xin-Fan^{1)†} Chen Kun-Ji¹⁾ Yasuyuki Miyamoto²⁾ Shunri Oda²⁾

¹ *State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China*)

² *Department of Physical Electronics , Tokyo Institute of Technology , Tokyo 152-8552 , Japan*)

(Received 25 November 2007 ; revised manuscript received 29 February 2008)

Abstract

One-dimensional periodic nanocrystalline silicon (nc-Si) arrays were fabricated by laser interference crystallization combined with one-dimensional phase shifting grating mask (PSGM). The laser energy density irradiated on the surface of samples with different thicknesses of a-Si :H can be modulated by the PSGM with periodicity of 400 nm. Raman spectra confirmed the crystallization of the irradiated stripe-patterned area of the samples. The transmission electron microscopic and atomic force microscopic images demonstrate that the periodicity of one-dimensional nc-Si arrays is the same as that of the PSGM. And by controlling the laser energy density , a stripe width of 30 nm in each period was obtained as the thickness of a-Si :H decreased from 10 to 4 nm. The high resolution transmission electron microscope images show the clear crystalline lattice of nc-Si within the stripe patterns.

Keywords : nanocrystalline silicon , laser interference crystallization , phase shifting grating , local crystallization

PACC : 4255G , 7360 , 8115H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90301009 , 60571008 , 60471021) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB932202).

[†] Corresponding author. E-mail : xhhuang@netra.nju.edu.cn