

脉冲激光晶化超薄非晶硅膜的 分子动力学研究*

陈谷然 宋超 徐骏[†] 王旦清 徐岭
马忠元 李伟 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, 江苏省光电信息
功能材料重点实验室, 南京 210093)

(2009 年 11 月 12 日收到; 2009 年 12 月 7 日收到修改稿)

利用准分子脉冲激光晶化非晶硅薄膜是制备高密度尺寸可控的硅基纳米结构的有效方法之一. 本文将脉冲激光对非晶硅超薄膜的影响处理为热传导问题, 采用了基于 Tersoff 势函数的分子动力学方法模拟了在非晶氮化硅衬底上 2.7 nm 超薄非晶硅膜的脉冲激光晶化过程. 研究了不同激光能量对非晶硅薄膜晶化形成纳米硅的影响, 发现在合适的激光能量窗口下, 可以获得高密度尺寸可控的纳米硅薄膜, 进而模拟了在此能量作用下非晶硅膜中成核与生长的机理与微观过程, 并对晶化所获得的纳米硅薄膜的微结构进行了分析.

关键词: 非晶硅, 分子动力学, 脉冲激光晶化

PACC: 7115Q, 4255G

1. 引 言

硅材料是微电子器件和集成电路中的主干材料. 随着半导体工艺技术的不断进步与发展, 半导体器件的尺寸也越来越小, 甚至已进入纳米尺度范围, 因而当前对硅基纳米结构的制备和特性的研究引起了人们极大的兴趣与关注^[1,2]. 相对于体硅材料, 硅纳米材料具有许多独特的性质, 比如较强的光吸收能力、室温下可见光发射特征等, 这使得硅纳米结构材料在未来的硅基光电子集成以及高效率太阳能电池领域具有广阔的应用前景^[3,4].

目前, 已有许多技术方法被用来制备硅基纳米结构, 其中包括利用多孔氧化铝模板与刻蚀技术相结合^[5], Si 离子注入 SiO₂ 膜并在高温下退火形成镶嵌在 SiO₂ 中的纳米硅颗粒等^[6]. 考虑到实际的器件应用, 要求所采用的制备技术能够获得尺寸可控且均匀的硅基纳米材料, 制备方法简单可靠, 且与当今的微加工技术相兼容. 我们小组在先前的工作中

提出了利用激光诱导晶化超薄非晶硅层以形成尺寸可控的纳米硅及纳米硅基多层膜的方法, 制备出了发光纳米硅薄膜^[7,8]. 激光诱导晶化制备纳米硅薄膜具有晶化时间短, 对衬底的热损伤小, 晶化度高, 可大面积均匀制备等优势, 是制备高质量纳米硅的可靠方法. 最近, 我们又对 KrF 准分子脉冲激光对超薄单层非晶硅的晶化过程进行了实验研究, 发现存在一个激光辐照能量窗口, 在此合适的能量范围内可以获得高密度的纳米硅颗粒^[9]. 但对超薄非晶硅膜晶化的微观过程的了解还需要借助理论模拟研究.

分子动力学模拟可以通过计算材料中所有原子的运动轨迹, 获得材料随时间演化的晶化过程, 从而有助于了解激光晶化过程中的成核生长机理以及材料的结构变化. 目前利用这一方法对体材料以及低维材料的模拟研究工作已有报道^[10,11]. 本文中, 我们根据对激光晶化超薄非晶硅膜的实验测量结果, 采用了基于 Tersoff 势函数的分子动力学方法, 对非晶氮化硅衬底上的超薄非晶硅膜(2.7 nm)

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB613401, 2007CB935401), 国家自然科学基金(批准号:10874070)和江苏省自然科学基金(批准号:BK2008253)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: junxu@nju.edu.cn

在不同激光能量下的激光晶化过程进行了模拟,分析讨论了不同激光能量对晶化的影响,并研究了其成核与生长的机理以及所得到的纳米硅结构.

2. 理论模拟

由于 Tersoff 势函数^[12]能很好地描述 Si 不同相(晶相、非晶相、液相)的性质^[13],在模拟中我们采用 Tersoff 势函数,并选取相似的参数分别计算 Si 原子之间, Si 与 N 以及 N 原子之间的力^[14]. 模拟体系大小为 $4.7 \text{ nm} \times 8.1 \text{ nm} \times 8.1 \text{ nm}$,分为两个部分: 9000 个非晶 Si 原子(膜厚 2.7 nm)和 9000 个非晶 SiN 原子(膜厚 2.0 nm)(其中硅氮比为 2:1). 在实验中非晶 SiN 层起热绝缘作用. 我们运用熔化淬火法模拟得到非晶 Si (a-Si)层,具体模拟过程如下:首先,将模拟体系升温至 3000 K ,超过了熔点(Tersoff 势函数计算得到的晶体 Si 熔点为 2547 K ^[15]),再在高温下保持一段时间(约 1 ns),最后体系迅速降温至室温 300 K ,得到 a-Si 层. 非晶 SiN (a-SiN)层也是用类似的模拟方法得到的. 之后,两个部分连接起来,进行 1000 K 下的弛豫模拟,这样可以得到稳定的 a-Si/a-SiN 界面. 图 1 显示了最终模拟得到的 a-Si/a-SiN 体系的剖面图. 在模拟计算中,垂直于界面的两个方向采用周期性边界条件,而体系的顶部是自由边界条件,同时体系的底部($<0.4 \text{ nm}$)的原子是被固定住的. 原子的运动由以下 Langevin 方程计算:

$$m_i \ddot{r}_i(t) = F_i(t) - m_i \gamma \dot{r}_i(t) + R_i(t),$$

其中 m_i 为原子的质量, $r_i(t)$ 为原子的位置, γ 为摩擦常数, $F_i(t)$ 为原子力, $R_i(t)$ 为随机力(用来控制温度). 这个方程的求解是基于 van Gunsteren 和 Berendsen^[16]所建立的算法. 计算的具体参数设置如下:时间步长 $\Delta t = 2 \text{ fs}$, 摩擦常数 $\gamma = 5.0 \text{ ps}^{-1}$ ^[10], 总模拟时间 $t = 50 \text{ ns}$. 模拟得到的是体系中所有原子的位置,为了判断单个 Si 原子属于哪一种相(晶相、非晶相、液相),我们采用一种基于原子的配位、间距和角度的序参数^[17]来区分出属于晶相的原子.

在实验中所用的是 KrF 准分子脉冲激光,脉冲宽度约为 20 ns ,用单个脉冲晶化超薄非晶硅膜,激光照射后,薄膜吸收激光的能量,表面温度急剧上升,同时吸收的热量向衬底方向传导,在激光能量衰减后,热传导导致了薄膜温度的降低. 为了研究单脉冲激光照射对非晶体系的影响,将脉冲激光的

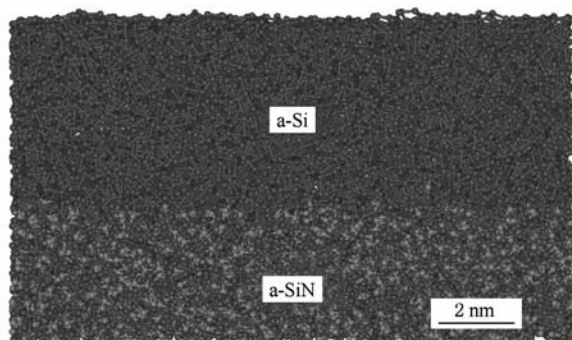


图 1 经过高温淬火得到的超薄 a-Si/a-SiN 双层结构剖面图

影响简化为体系内的热传导问题. 由于激光光斑远大于薄膜厚度,热量的侧向传导可以忽略,主要是纵向的传导,因此我们只考虑一维的温度变化与分布. 美国的研究小组在实验中^[18],测得 a-Si 薄膜在激光照射后的热辐射信号,然后基于普朗克黑体辐射公式计算得到薄膜表面的温度. 参考他们的测量结果,对应于不同激光能量我们设置不同的体系温度变化与分布. 首先将温度变化分为两个阶段:升温与降温. 对于不同激光能量,升温速率均设为 $4.0 \times 10^{11} \text{ K/s}$,而表面最高温度分别为 $1800, 2000$ 和 2300 K ,分别对应于低、中、高激光能量. 考虑到薄膜与衬底间的热传导,造成体系纵向的温度分布,设置 a-Si 层的顶部 2.0 nm 的温度梯度为 100 K/nm ,而 a-SiN 衬底保持为 500 K ,使得晶化反应只在 a-Si 层内进行.

3. 结果与讨论

首先,针对不同的激光能量进行了模拟. 实验中激光照射后非晶硅薄膜的降温速率为 10^9 — 10^{10} K/s ,并且在高能量激光照射时,降温速率略低于低能量激光照射情况^[18]. 这是因为在高能量激光照射时,非晶硅可以吸收更多的光子,相对应的薄膜温度较高,使得晶化程度提高. 而晶化过程一般是放热过程,有一定的潜热在晶化过程中释放出来,从而导致降温速率的降低. 根据以上实验事实和物理分析,在模拟时选择降温速率为 $2.0 \times 10^{10}, 1.0 \times 10^{10}, 1.0 \times 10^{10} \text{ K/s}$,分别对应于低、中、高激光能量. 图 2 显示不同激光能量下表面温度随时间的变化,零时刻对应激光辐射的开始. 经模拟得到了不同激光能量照射下薄膜中属于晶态的 Si 原子的演化,其结果如图 3 所示. 我们发现在低激光能量照射

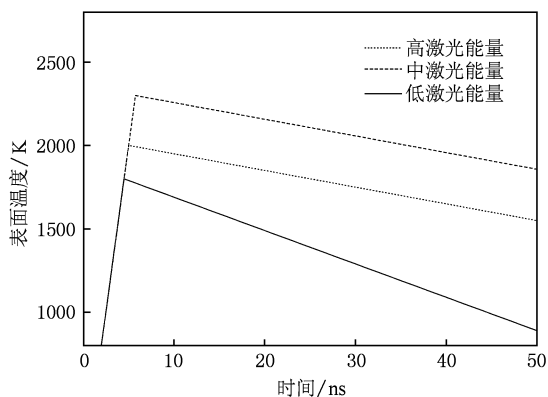


图2 模拟时不同激光能量下薄膜表面温度随时间的变化曲线

下,由于表面最高温度只有 1800 K, Si 原子较难获得足够的动能跨越势垒到达势能最低处(也就是晶格处),因此晶核难以形成. 并且降温速率很高(2.0×10^{10} K/s), 薄膜迅速冷却, 所以已形成的晶核也没有充足的时间生长. 最后只有很少的晶核形成, 并且尺寸很小, 如图 3(a) 所示. 随着激光能量增加, 薄膜温度升高, 有利于非晶态的 Si 原子向晶态转变, 形成晶核. 并且降温速率的减小(1.0×10^{10} K/s), 使得晶核在较长的时期内处于高温状态下, 从而迅速长大, 最终获得更多更大的 Si 纳米颗粒, 如图 3(b) 所示. 在高激光能量的情况下, 由于温度超过了非晶态的熔点, 大量 a-Si 原子熔化. 在液态下, Si 原子获得很高的扩散性, 很难在液相成核. 而在之后的降温过程中, 原子由于带有液相的性质: 高势能与高配位数(在 2000 K 时分别为 -4.10 eV 与 4.26), 导致了 Si 原子难以成核生长, 只能形成密度很低, 尺寸很小的硅晶粒, 如图 3(c) 所示. 通过对这些模拟结果的分析, 我们得出结论: 存在着一个激光辐照能量窗口, 只有采用在这范围内的激光能量来辐照非晶硅膜才能得到高的晶化率和高密度的

纳米硅, 这与我们的实验结果符合得很好^[9].

非晶 Si 薄膜的晶化过程是一个包含了成核与生长的复杂的动力学过程. 由于上述模拟降温速率都较高, 成核与生长均不充分, 晶化率不高, 形成的晶粒尺寸有限. 在实际情况下, 由薄膜表面温度及其变化的实际数据可以发现^[18], 在中等和较高激光能量照射下, 薄膜体系中的降温速率有明显减缓. 为此, 我们研究了不同降温速率对晶化结果的影响.

在模拟过程中, 取表面最高温度为 2000 K, 降温速率为 4.0×10^9 K/s. 通过对薄膜体系结构以及非晶硅晶化过程的模拟, 可以得到非晶态到晶态的相变过程的细节. 图 4 给出了 a-Si 薄膜中晶态 Si 原子的演化过程. 首先, 在激光照射几纳秒后, 一些晶核在薄膜中的随机位置上形成, 如图 4(a), (b) 所示. 继而这些晶核中的一部分逐渐长大, 一部分在随机热运动的作用下消失, 与此同时也出现一些新的晶核, 如图 4(b), (c) 所示. 根据经典成核理论, 成核生长的驱动力是晶态与非晶态之间的吉布斯自由能的差, 每个原子的平均吉布斯自由能等于其化学势能. 我们通过计算 Si 原子的平均势能发现, 成核生长的过程伴随着势能的单调下降(由 2000 K 时 -4.13 eV 降至 1840 K 时 -4.21 eV). 从晶粒生长时的结构变化来看, 在生长初期, 晶核无论在不同晶向还是在横向或纵向上生长速率均相近. 直到在纵向上受到膜厚的限制, 或是在横向上与邻近的晶粒相接, 相应方向才停止生长. 随着晶化的进行, 晶粒不断生长, 最终可以得到分布均匀的纳米硅膜, 如图 4(d), (e) 所示.

从以上模拟过程可以看出, 在合适的激光能量处理下, 可以使超薄非晶硅膜发生晶化, 通过成核与生长两种机制形成纳米硅薄膜. 我们模拟结果显示所形成的纳米硅面密度可达到 4.6×10^{12} cm⁻²,

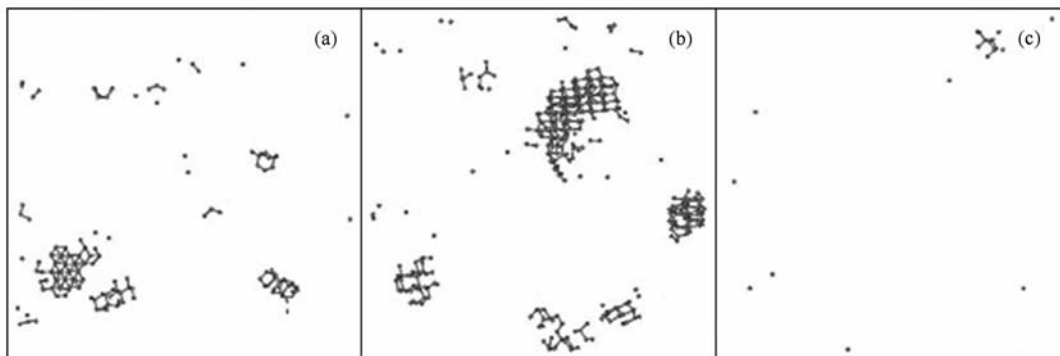


图3 不同激光能量辐照后得到的晶态 Si 原子表面分布图 (a) 低能量; (b) 中等能量; (c) 高能量

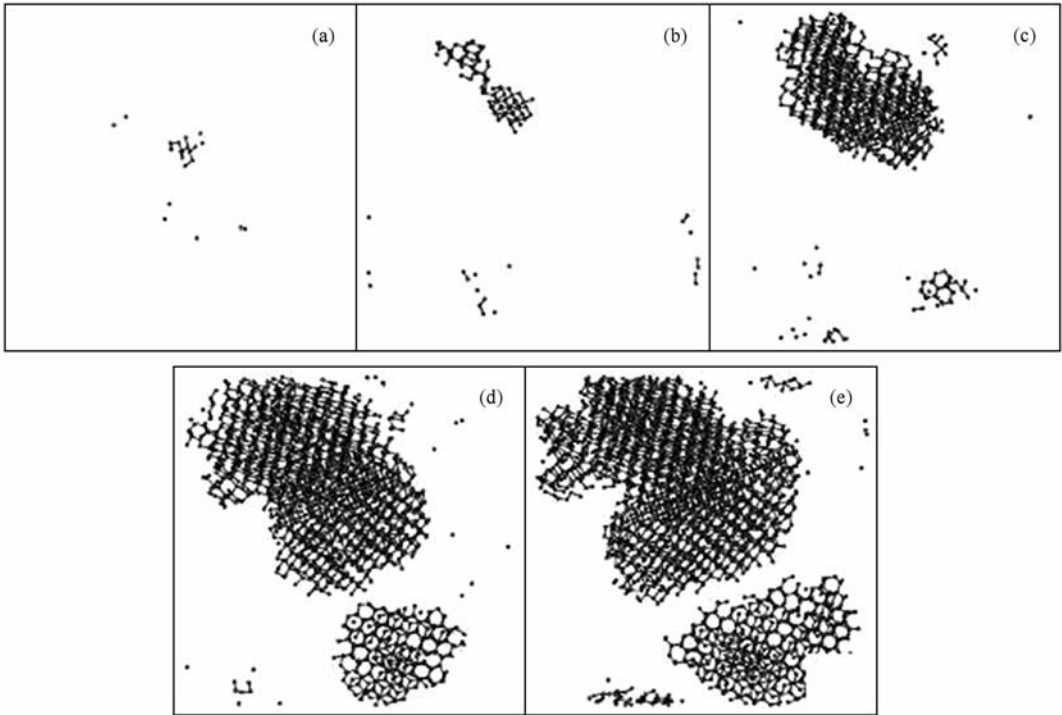


图4 表面最高温度 2000 K, 降温速率 4.0×10^9 K/s 下模拟得到的晶态 Si 原子随时间的演化图 (a) 10 ns; (b) 20 ns; (c) 30 ns; (d) 40 ns; (e) 50 ns

这与我们实验上可获得的面密度为 10^{11} — 10^{12} cm^{-2} [19] 的数据基本一致, 说明利用激光诱导非晶硅薄膜晶化可以获得高密度硅基纳米结构. 另一个值得关注的问题就是所形成的纳米硅的尺寸. 由我们

模拟的结果来看, 在平面方向, 形成的纳米硅颗粒的横向尺寸有一定分布, 约为 2—6 nm, 但在纵向方向上, 尺寸明显受到膜厚的性质, 其大小约为 2.0—2.5 nm.

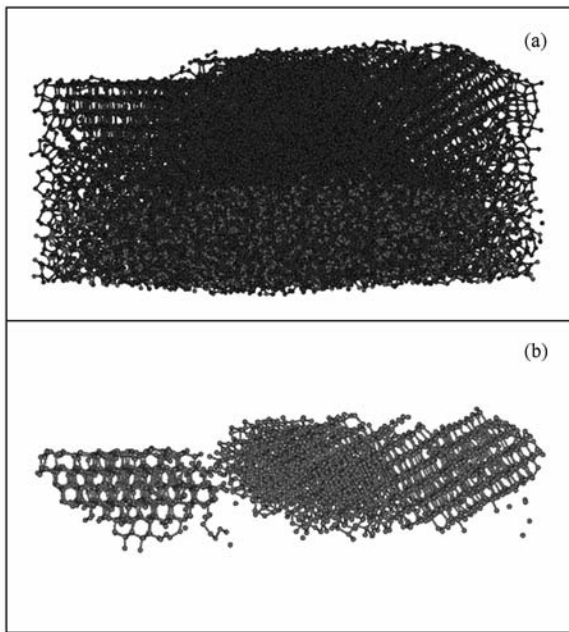


图5 激光晶化后的超薄硅层剖面图 (a) 薄膜; (b) 薄膜中的晶态 Si 原子

图 5(a) 是模拟得到的薄膜剖面图. 可以看到, 形成的颗粒的形状近似于球形或椭球形, 另外薄膜表面有一些隆起, 这与我们在激光诱导晶化形成的

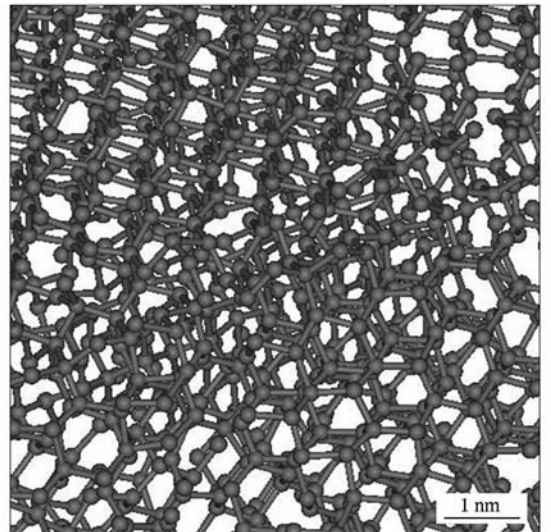


图6 激光晶化后纳米硅形成的晶界原子结构图

纳米硅的剖面电子显微镜图中所观察到的一致^[20]. 这种隆起是由 Si 原子在晶化过程中迁移至表面能最低的位置从而形成的近球形纳米硅颗粒造成的, 如图 5(b) 所示. 另一方面, 所形成的纳米硅颗粒的生长方向也不尽相同, 一些不同晶向的晶粒不断生长最终接合在一起, 形成晶界. 图 6 为晶界的细节, 我们发现晶界比较齐整, 晶界结构一致, 应与此晶界结构的势能较低有关.

4. 结 论

通过分子动力学模拟研究了 a-SiN 衬底上超薄

a-Si 膜(2.7 nm)的激光晶化过程, 分析了不同的激光能量对非晶硅薄膜的晶化效果. 模拟结果表明: 在低激光能量下, 形成的纳米硅少且小; 而在高激光能量下, 大量 Si 原子熔化, 形成的纳米硅密度低, 尺寸小, 而只有在一合适的激光能量窗口下, 才能获得高密度的 ($> 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) 尺寸可控的纳米硅薄膜. 通过模拟我们得到了晶化过程的微观图像, 并分析了成核与生长在晶化过程中的作用. 纳米硅在纵向上的生长造成薄膜表面隆起, 这与实验的结果相一致. 另一方面, 纳米硅纵向上明显受到膜厚的限制, 并且纳米硅生长方向不同会导致晶界的形成, 在横向上限制纳米硅尺寸的增大.

-
- [1] Kovalev D, Heckler H, Polisski G, Koch F 1999 *Phys. Status Solidi*. B **215** 871
- [2] Pavese L, Bettotti P, Cazzanelli M, Cella S, Daldosso N, Dal Negro L, Danese B, Gaburro Z, Oton C J, Pancheri L, Prakash G V 2002 *J. Phys. Condens. Mat.* **14** 8253
- [3] Xia Z Y, Han P G, Wei D Y, Chen D Y, Xu J, Ma Z Y, Huang X F, Chen K J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6691 (in Chinese) [夏正月、韩培高、韦德远、陈德媛、徐 骏、马忠元、黄信凡、陈坤基 2007 物理学报 **56** 6691]
- [4] Pavese L 2008 *Advances in Optical Technologies* **2** 416926
- [5] Ding G Q, Zheng M J, Xu W L, Shen W Z 2006 *Thin Solid Films* **508** 182
- [6] Wang T, Wei D Y, Sun H C, Liu Y, Chen D Y, Chen G R, Xu J, Li W, Ma Z Y, Xu L, Chen K J 2009 *Physica E* **41** 923
- [7] Wang M X, Huang X F, Xu J, Li W, Liu Z G, Chen K J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 722
- [8] Liu Y S, Chen K, Qiao F, Huang X F, Han P G, Qian B, Ma Z Y, Li W, Xu J, Chen K J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5403 (in Chinese) [刘艳松、陈 铠、乔 峰、黄信凡、韩培高、钱 波、马忠元、李 伟、徐 骏、陈坤基 2006 物理学报 **55** 5403]
- [9] Li X, Wang X W, Li X F, Qiao F, Mei J X, Li W, Xu J, Huang X F, Chen K J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4293 (in Chinese) [李 鑫、王晓伟、李雪飞、乔 峰、梅嘉欣、李 伟、徐 骏、黄信凡、陈坤基 2004 物理学报 **53** 4293]
- [10] Lee B M, Seong B S, Munetoh S, Motooka T 2006 *J. Korean Phys. Soc.* **49** 2353
- [11] Liu W L, Zhang K W, Zhong J X 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2920
- [12] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [13] Izumi S, Hara S, Kumagai T, Sakai S 2004 *Comp. Mater. Sci.* **31** 258
- [14] Mota F D, Justo J F, Fazzio A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 8323
- [15] Cook S J, Clancy P 1993 *Phys. Rev. B* **47** 7686
- [16] van Gunsteren W F, Berendsen J C 1982 *Mol. Phys.* **45** 637
- [17] Uttormark M J, Thompson M O, Clancy P 1993 *Phys. Rev. B* **47** 15717
- [18] Hatano M, Moon S, Lee M, Suzuki K, Grigoropoulos C P 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 36
- [19] Xu J, Li X, Cen Z H, Li W, Ma Z Y, Rui Y J, Huang X F, Chen K J 2005 *Scripta Mater.* **53** 811
- [20] Zhou J, Chen G R, Liu Y, Xu J, Wang T, Wan N, Ma Z Y, Li W, Song C, Chen K J 2009 *Opt. Express* **17** 156

Molecular dynamics simulations of pulsed laser crystallization of amorphous silicon ultrathin films^{*}

Chen Gu-Ran Song Chao Xu Jun[†] Wang Dan-Qing Xu Ling Ma Zhong-Yuan
Li Wei Huang Xin-Fan Chen Kun-Ji

(*National Laboratory of Solid State Microstructures, Jiangsu Provincial Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials
Sciences and Technology, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 12 November 2009; revised manuscript received 7 December 2009)

Abstract

Laser crystallization of amorphous Si thin films is one of reliable method of preparing nanocrystalline silicon with high density and controllable size. In the present work, molecular dynamics simulation based on Tersoff potential was used to study the laser crystallization process of ultrathin amorphous silicon film (2.7 nm) on amorphous silicon nitride substrate. The influence of laser fluences on the crystallization and formation of nanocrystalline Si was investigated. It was found that there exists a laser fluence window in which nucleation and growth of nanocrystalline Si can be realized, which is in agreement with our previous experimental observations. The nucleation and growth processes in microscopic scale were simulated and the size of formed nanocrystalline Si was limited in both vertical and lateral directions by the film thickness and the formation of grain boundaries.

Keywords: amorphous silicon, molecular dynamics, pulsed laser crystallization

PACC: 7115Q, 4255G

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2007CB613401, 2007CB935401), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874070) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2008253).

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