

碳化硅薄膜脉冲激光晶化特性研究^{*}

于 威[†] 何 杰 孙运涛 朱海丰 韩 理 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院,保定 071002)

(2003 年 8 月 23 日收到,2003 年 10 月 30 日收到修改稿)

采用 XeCl 准分子激光对非晶碳化硅(a-SiC)薄膜的脉冲激光晶化特性进行了研究.通过原子力显微镜(AFM)和 Raman 光谱技术对退火前后薄膜样品的形貌、结构及物相特性进行了分析.结果表明,选用合适的激光能量采用激光退火技术能够实现 a-SiC 薄膜的纳米晶化.退火薄膜中的纳米颗粒大小随着激光能量密度的增加而增大. Raman 谱分析结果显示了退火后的薄膜的晶态结构特性并给出了伴随退火过程存在的物相分凝现象.根据以上结果并结合激光退火特性,对 a-SiC 的脉冲激光晶化机理进行了讨论.

关键词:激光退火,晶化,碳化硅

PACC:6170A,6150C,6885

1. 引 言

碳化硅(SiC)作为一种硅基宽禁带半导体材料,由于其大的饱和电子漂移速度、高的临界雪崩击穿电场和高热导等特性,在高频、大功率的和高温电子器件方面有重要的应用价值^[1]. SiC 薄膜通常由化学气相沉积(CVD)、电子回旋共振 CVD、异质结外延生长或脉冲激光沉积(PLD)^[2-5]等技术来制备.采用这些技术在较低的衬底温度下制备的薄膜呈现为非晶或微晶特征.晶态 SiC 薄膜需要在 900℃ 以上的衬底温度条件下沉积或通过低温条件下沉积薄膜的后续退火处理获得.实现非晶薄膜晶化的常用技术包括热退火、激光退火、金属诱导晶化、高能离子轰击等.激光退火技术作为实现材料改性的重要手段,利用激光直接加热样品表面,通过在时间和空间上对光束热流的控制可实现材料微观结构调整和合金化.而脉冲激光退火技术因其具有使材料快速升温 and 冷却的特点,能够避免高温处理对衬底的损伤和长时间高温加热引起的衬底与薄膜间杂质扩散.而且该技术与当前微电子工艺兼容,可实现对材料原位和定域处理,在半导体加工领域逐渐受到人们的关注^[6,7].采用激光退火技术实现 SiC 晶化的研究近年来已有报道,对 a-SiC 薄膜激光退火处理可以获

得纳米晶或多晶 SiC 薄膜^[8-10],但对于 SiC 激光退火晶化机理的认识目前仍不清楚. Ahmed 等人实验结果支持激光退火晶化为晶态 SiC 从衬底外延生长的机理; Baeri 和 Hedler 等人则认为激光能量高于 SiC 熔解阈值时发生液相晶化,即熔解层中的晶粒成核生长过程,而低于阈值能量时发生固相晶化过程^[11],但缺乏对薄膜退火后的结构特性的深入分析.本工作在采用 PLD 技术沉积 a-SiC 薄膜的基础上,利用脉冲激光退火技术对 a-SiC 的晶化特性进行了分析,在对激光退火样品形貌、结构及物相分析的基础上,讨论了 a-SiC 的脉冲激光晶化机理.

2. 实 验

非晶碳化硅的制备和激光退火实验均采用波长 308nm、脉宽 20ns 的 XeCl 准分子脉冲激光器来实现.非晶 SiC 本征样品的制备在高真空腔体内完成,本底真空度 2×10^{-5} Pa. 实验中选用 6H-SiC 为靶材,以 Si(100)或石英作为衬底材料,所用激光能量密度为 $4\text{J}/\text{cm}^2$,脉冲频率为 3Hz.激光退火时,激光束由一自动扫描装置控制,经聚焦后垂直照到样品表面.实验中,光束扫描周期为 12s,激光脉冲频率为 3Hz,光束聚焦面积为 20mm^2 ,扫描面积为 $8\text{mm} \times 10\text{mm}$,激光辐照时间选为 6s.环境气体氮气气压为 $667 \times$

^{*} 河北省自然科学基金(批准号:503129)资助的课题.

[†] E-mail: yw_yu_hbu@yahoo.com.cn; 电话: 0312-2049675.

10² Pa.

样品的表面形貌由 Nanoscope 3 型原子力显微镜测量,测量方式采用接触扫描模式, Si₃N₄ 探针尺寸为 15nm;Raman 光谱由 JY-T64000 型拉曼散射检测仪给出,采用 Ar 离子激光器 532nm 输出作为激发光,聚焦面积约为 1μm².

3. 实验结果及讨论

图 1 给出了沉积在 Si 衬底上的 a-SiC 薄膜未退

火时和在 350mJ/cm² 条件下激光退火后的 AFM 形貌图.可以看出,脉冲激光沉积的薄膜表面较为平整,为典型的 a-SiC 薄膜,退火后薄膜表面分布着大小不一的 SiC 颗粒,颗粒平均粒度小于 20nm,纳米颗粒的密度为 4 × 10⁹ cm⁻¹,分布比较均匀,表面粗糙度较大.颗粒大小不均匀可能有两个原因:一方面,在短的激光脉冲结束后, SiC 没能较充分的迁徙而达到平衡,几乎固定在初始成核位置迅速长大;另一方面,激光聚焦面内能量分布不均匀,也会影响 SiC 颗粒的大小分布.

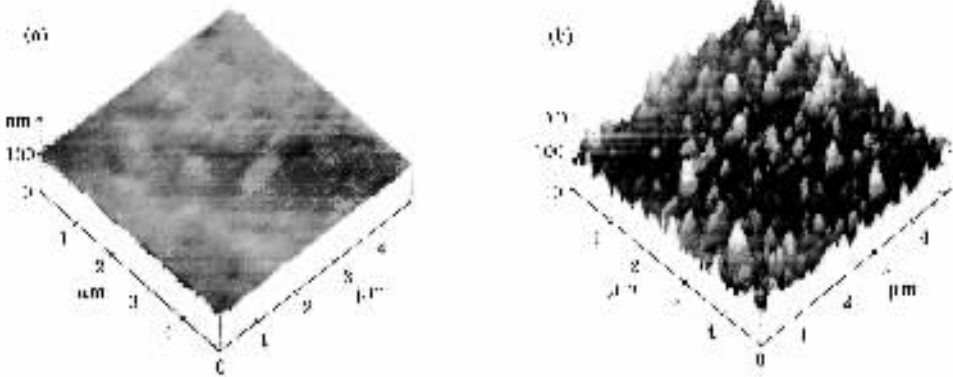


图 1 激光退火前后样品的 AFM 形貌图 (a)退火前 a-SiC 薄膜 (b)350mJ/cm² 激光退火薄膜

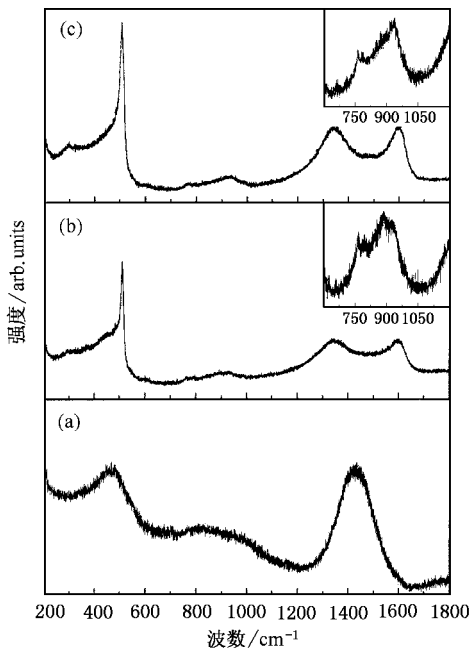


图 2 激光退火前后样品的 Raman 光谱图 (a)退火前 a-SiC 样品 (b)350mJ/cm² 激光退火样品 (c)450mJ/cm² 激光退火样品 ((b)(c)中插图为 600—1200cm⁻¹谱段的精细结构)

图 2 为对应在石英衬底上制备的 a-SiC 和退火样品的 Raman 光谱.从图中可以看出,未退火样品在 480,830 和 1430cm⁻¹附近存在三个宽的 Raman 振动带.480cm⁻¹左右强的 Raman 带主要来自于非晶硅散射,此外,非晶 SiC 声学模也可能对它有贡献^[12];1430cm⁻¹处宽峰来源于非晶态类石墨 C—C 团簇散射,830cm⁻¹附近的相对弱而宽的 Raman 带对应典型的非晶 SiC Raman 振动模.由于 Si—C 相对于 C—C 和 Si—Si 键合结构的 Raman 效率非常小,在氢化非晶 SiC 薄膜中一般探测不到对应的 Raman 散射,因此,830cm⁻¹处 Raman 峰的出现,表明本实验采用激光溅射法制备的 SiC 薄膜具有较高含量的 Si—C 键合结构.经 350mJ/cm² 激光退火后,同 Si 联系的 Raman 峰宽度明显减小,且在 510nm 有一尖峰出现,表明有晶态 Si 成分出现,而非晶成分的存在使得该峰呈不对称结构;1430cm⁻¹处强散射分离成 1340cm⁻¹和 1600cm⁻¹两个峰,分别对应于石墨的 D 峰和 G 峰,表明激光退火可导致硅、碳相分离和晶化,该结果和连续激光退火晶化特征相类似^[13];对应的 Si—C 键 Raman 模峰值宽度明显减小,且除 885cm⁻¹处 Raman 峰外,在 775cm⁻¹和 930cm⁻¹附近

出现两个尖峰,分别对应于晶态 SiC 横向光学声子模(TO)和纵向光学声子模(LO)^[4]. SiC Raman 带宽的减小表明了薄膜内部原子有序度的提高,TO 和 LO 模出现说明经激光退火后样品内部出现 SiC 结晶. 相对于块状晶态 SiC Raman 峰,这两个谱峰均发生了非对称性展宽和红移,该结果可归因于薄膜中的较小 SiC 晶粒的量子限制效应. 由以上结果分析可知,脉冲激光退火导致薄膜内部原子有序度明显提高,伴随晶态 SiC 颗粒的生成,退火样品出现晶态硅和碳结晶. 该结果与非晶碳化硅本身存在的物相不均匀性以及脉冲激光所引起的材料温度的快速变

化相关联,由于激光能量的快速注入,非晶 SiC 熔化结晶的时间极短,晶化过程中硅和碳粒子有限的扩散必将引起物相分布的不均匀. 图 2(c)的结果进一步证明了该结论. 可以看出,对于激光能量密度为 $450\text{mJ}/\text{cm}^2$ 退火样品,对应晶态 SiC 的 TO 和 LO 模的 Raman 散射峰相对图 2(b)结果向高波数方向偏移,而对应晶态纳米 Si 的散射峰向低波数方向偏移且宽度增加. 该结果可作如下解释:随注入激光能量增加,非晶 SiC 熔化结晶的时间增加,晶化过程中硅和碳粒子扩散弛豫时间相对增加,结晶的 SiC 粒度增加,纳米 Si 的尺寸随之减小.

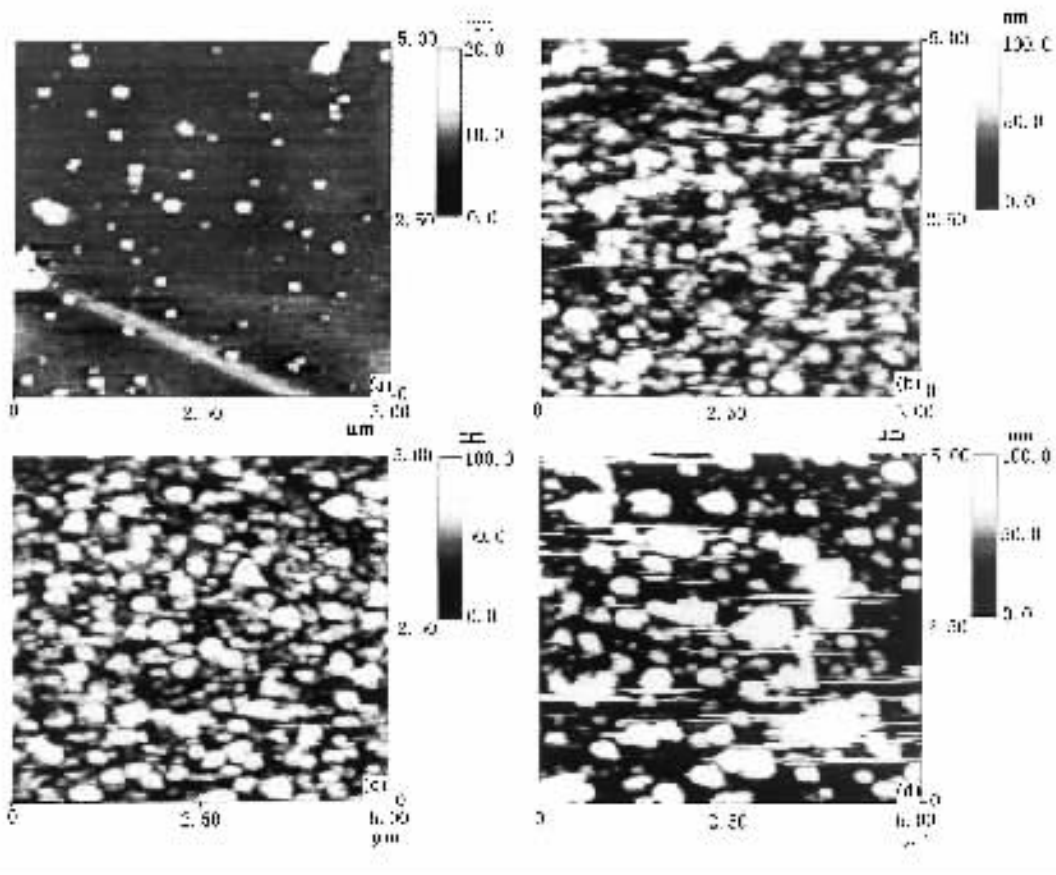


图 3 不同激光能量密度下退火样品的二维 AFM 形貌图 (a)(b)(c)和(d)分别对应能量密度 $240, 350, 450, 520\text{mJ}/\text{cm}^2$ 激光退火样品

为了研究不同能量密度的激光退火对非晶 SiC 薄膜表面形貌的影响,图 3 给出了能量密度分别为 $240, 350, 450, 520\text{mJ}/\text{cm}^2$ 激光退火样品的二维 AFM 形貌图. 可以看出,经 $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ 激光退火后样品表面晶粒密度极低;经 350 和 $450\text{mJ}/\text{cm}^2$ 激光退火后样品晶粒平均尺寸变大,密度增大;当激光能量达到 $520\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,晶粒平均尺寸进一步增大,但该能量密度下样品表面出现了大的孔洞,晶粒密度降低,这可能是由于激光能量太高导致表面发生了激光烧

蚀,也可能是由于全部非晶 SiC 熔化,液态 SiC 结晶引起大颗粒 SiC 形成,并使部分衬底表面显露出来,对该结果的具体机理了解需要进一步实验研究. 由以上结果可以看出,晶化过程存在一个阈值条件,只有当激光的能量密度超过一定的阈值后,材料的微观结构和物性才会发生显著变化. 在阈值能量以上的一定激光能量范围内, SiC 晶粒尺寸随激光能量密度的增高而增大,如图 3(b)(c)所示.

由以上分析可知,激光晶化薄膜的表面形貌和

激光能量密度密切相关. 实现非晶 SiC 晶化的激光能量密度存在一个低能量阈值条件, 同时为了保持较高的晶粒密度, 必须低于一个完全熔化阈值或材料激光烧蚀阈值^[5,10], 如图 3(d) 所示. 低于熔化能量阈值时, 退火晶化过程对应于薄膜内部的固相弛豫过程, 薄膜表面形貌相对非晶薄膜变化较小. 较高激光能量密度下, 发生液相晶化, 该过程可作如下解释: 非晶 SiC 薄膜吸收脉冲激光能量后, 其表面层熔化形成亚稳态 SiC 溶液层. 由于液-固界面较液-气界面有较好的导热性, SiC 熔液首先在液-固界面固化导致成核. 因晶态 SiC 的导热性较好, 这些晶粒附近的液态 SiC 将逐渐聚集在其表面而晶化, 晶粒周围的 SiC 熔液层的厚度随之变薄, 直到晶粒足够大以至突出液态 SiC 表面. 只要液相 SiC 温度低于晶粒的熔点, 以上过程将持续下去直到所有液态 SiC 全部固化结晶. 由此容易理解图 3 中 SiC 颗粒尺寸随激光能量密度逐渐增大的实验结果, 随激光能量增

强, 熔化的非晶 SiC 的厚度增大, 这样, 在较短的冷却时间内将有更多的液态粒子聚集在晶粒表面, 导致生长的晶粒尺寸随之变大. 这从另一方面表明了可以通过调整激光退火能量密度的大小来实现非晶 SiC 薄膜的纳米晶化控制.

4. 结 论

采用脉冲 XeCl 准分子激光退火实现了非晶 SiC 薄膜纳米晶化, 薄膜晶化特征和激光能量密度密切相关. 在较低的激光能量密度下, 薄膜的脉冲激光退火表现为固相过程. 在合适的激光能量密度下, 薄膜的激光退火为液相过程, SiC 表面形貌发生显著变化. 改变激光能量密度可以调整纳米颗粒大小, 由于非晶 SiC 的物相不均匀特性及脉冲激光退火引起的熔化结晶时间较短, 伴随 SiC 的晶化过程存在 C, Si 物相分凝.

[1] Zappe S, Leone M, Yang F and Obermeier E 1997 *Microsystem Technologies* **3** 134
 [2] Wang J P et al 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 1793 [in chinese] 王剑屏等 物理学报 2002 **51** 1793
 [3] Capano M A, Walk S D, Murray P T, Dempsey D and Grant J T 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3413
 [4] Diegel M, Falk F, Hergt R, Hobert H and Stafast H 1998 *Applied Physics A* **66** 183
 [5] Hobert H, Dunken H H, Peiter G, Stier W, Diegel M and Stafast H 1999 *Applied Physics A* **69** 69
 [6] Fu G S, Yu Wei and Li S Q 2003 *Chin. Phys.* **12** 75
 [7] Cappelli E, Orlando S, Mattei G, Montozzi M, Pinzari F and Sciti D 1999 *Applied Physics A* **69** S515

[8] De Cesare G et al 1996 *Appl. Surf. Sci.* **106** 193
 [9] Lau S P, Marshall J M and Tessler L R 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **198-200** 907
 [10] Cho N I, Kim Y M, Lim J S, Hong C, Sul Y and Kim C K 2002 *Thin Solid Films* 409 1
 [11] Hedler A, Urban S, Falk F, Hobert H and Wesch W 2002 *Appl. Surf. Sci.* **9490** 1
 [12] Rimai L, Ager R, Logothetis E M and Weber W H 1991 *Appl. Phys. Lett.* **59** 2266
 [13] Palma C, Rossi M C, Sapia C and Bemporad E 1999 *Appl. Surf. Sci.* **24-28** 138
 [14] Trusso S, Vasi C, Barreca F and Neri F 1998 *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** 3020

Pulse laser crystallization of silicon carbon thin films^{*}

Yu Wei He Jie Sun Yun-Tao Zhu Hai-Feng Han Li Fu Guang-Sheng

(*College of Physics Science and Technology , Hebei University , Baoding 071002 ,China*)

(Received 23 August 2003 ; revised manuscript received 30 October 2003)

Abstract

The pulsed laser crystallization of amorphous silicon carbon (a-SiC) thin films have been implemented by using XeCl excimer laser. The a-SiC thin films were prepared on silicon and quartz substrates by pulsed laser deposition. The surface morphology , atomic order and phase of the as-deposited and post annealing films have been analyzed by atomic force microscopy (AFM) and Raman scattering spectroscopy. AFM results show that a-SiC films can be nanocrystallized at a proper laser energy . The size of nanocrystals in the post annealing films increases with the laser energy density ; the separation into crystalline silicon and carbon after laser annealing is identified through Raman analysis. The mechanism of the pulsed laser crystallization of a-SiC films is discussed to account for the post annealing characteristics.

Keywords : laser annealing , crystallization , SiC

PACC : 6170A , 6150C , 6885

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province , China (Grant No. 503129).