

激光干涉结晶技术制备二维有序分布纳米硅阵列^{*}

邹和成 乔峰 吴良才 黄信凡[†] 李鑫 韩培高 马忠元 李伟 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)

(2004 年 12 月 7 日收到, 2005 年 2 月 23 日收到修改稿)

利用结合移相光栅掩模 (PSGM) 的激光结晶技术在超薄 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构样品中制备出二维有序分布的纳米硅阵列. 原始样品是用等离子体增强化学气相淀积法生长. $a\text{-Si:H}$ 层厚为 10 nm, $a\text{-SiN}_x$ 为 50 nm, 衬底材料为 SiO_2/Si 或熔凝石英. 原子力显微镜、剖面透射电子显微镜、高分辨透射电子显微镜对样品表面形貌和微结构的观测结果表明, 采用该方法可以在原始淀积的 $a\text{-Si:H}$ 层中得到位置可控的晶化区域. 每个晶化区域直径约 250 nm, 具有同 PSGM 一致的 $2\ \mu\text{m}$ 周期, 晶化区域内形成的纳米硅颗粒尺寸接近原始淀积的 $a\text{-Si:H}$ 层厚, 且晶粒的择优取向为 $\langle 111 \rangle$.

关键词: 纳米硅, 激光结晶, 定域晶化, 移相光栅

PACC: 4255G, 7360, 8115H

1. 引言

随着微电子器件集成度的不断提高, 人们已经开始研究纳米尺度的电子器件即纳电子器件. 硅作为微电子器件的主要材料具有其他半导体材料无可比拟的优越性和良好的应用背景, 因此如何以与硅平面工艺兼容的方法制备出高密度、尺寸可控的纳米硅薄膜正成为当今纳米半导体领域的研究热点之一^[1-3]. 而且从硅纳米电子器件的实用化出发, 还需要实现对纳米硅量子点的空间分布进行有目的控制, 即形成量子点的有序定域分布, 这样才能满足纳电子器件的设计要求. 目前使用后处理方法从非晶硅薄膜制备纳米硅薄膜的主要方法有: 激光诱导晶化^[4-7]、双光束激光干涉晶化^[8,9]、准静态热退火及瞬态热退火^[10]等, 如美国 Rochester 大学的研究小组在 $a\text{-Si}/\text{SiO}_2$ 多层膜结构中通过快速热退火和准静态热退火相结合的方法制备纳米硅 (nc-Si)^[11]. 但此种方法不仅需要样品经历长时间高温退火, 而且不能形成量子点的定域分布. 激光诱导晶化也不能实现定域分布. 双光束激光干涉晶化虽然可以控制量子点的空间位置, 但需要较为复杂的光路系统. 基于以上考虑, 我们利用移相光栅掩模 (PSGM) 结合激

光晶化, 提出了一种简单、易操作的激光干涉结晶 (LIC) 技术^[12], 曾成功地将 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 多层膜中的 $a\text{-Si}$ 子层晶化. 本文利用这种技术, 在 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构样品的单层超薄氢化非晶硅 ($a\text{-Si:H}$) 层中制备出了二维有序分布的纳米硅阵列.

2. 实验

实验所用超薄 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构薄膜由等离子增强化学气相淀积 (PECVD) 方法制备. 射频源的频率为 13.56 MHz, 功率为 30 W. $a\text{-Si:H}$ 层淀积时, 反应气源为纯硅烷 (SiH_4), 反应气压 16 Pa, 衬底温度为 250 °C, 淀积速率约为 0.1 nm/s, 单层 $a\text{-Si:H}$ 层厚设计为 10 nm. $a\text{-SiN}_x$ (50 nm) 层淀积时的反应气源为 SiH_4 和 NH_3 的混合气体, 使用衬底为 SiO_2/Si 或熔凝石英, 其中 SiO_2 层是在 $\langle 100 \rangle$ 抛光硅片上热氧化后形成的, 氧化温度为 1000 °C, 氧化时间为 2 h, 氧化层厚度约为 600 nm.

使用 KrF 准分子脉冲激光器作为激光辐照光源, 其波长 $\lambda = 248\ \text{nm}$, 脉冲时延 30 ns. 样品置于可移动平台上, 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

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 60471021, 90301009, 90101020, 10174035) 和国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2001CB610503) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. Tel: 025-83594836, E-mail: xhuang@netra.nju.edu.cn

样品表面的束斑面积来调节. 实验为单脉冲辐照.

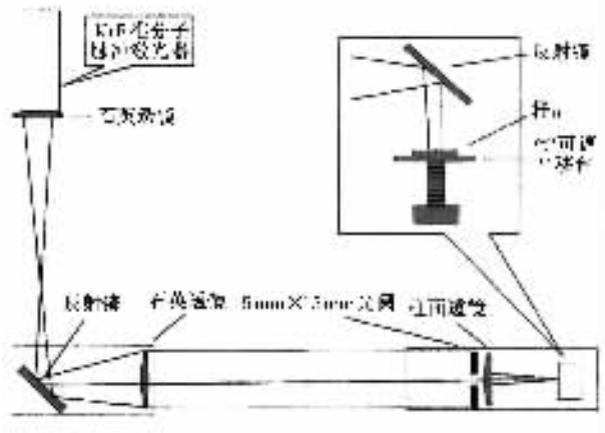


图 1 激光干涉结晶实验装置示意图(样品置于 x-y 可调平移台上)

图 1 是激光辐照实验装置示意图. 激光束经光学系统(俯视图)后垂直辐照在样品表面, 内置图为样品台部分的侧视图. 在激光辐照实验时, 我们将二维 PSGM 放置在样品的表面. 二维 PSGM 是由石英制成的, 设计周期为 $2\ \mu\text{m}$, 深度为 $d = \frac{\lambda}{2(n-1)} = 276\ \text{nm}$, 其中折射率 $n = 1.45$. PSGM 表面形貌的光学显微镜照片如图 2 所示, 周期为 $2\ \mu\text{m}$. 当激光束垂直入射到 PSGM 表面时, 由于多光束的干涉效应导致出射光能量重新分布, 在到达样品表面的激光光斑内形成强弱相间的二维周期性分布, 使 a-Si:H 层定域晶化, 形成二维分布的纳米硅阵列.

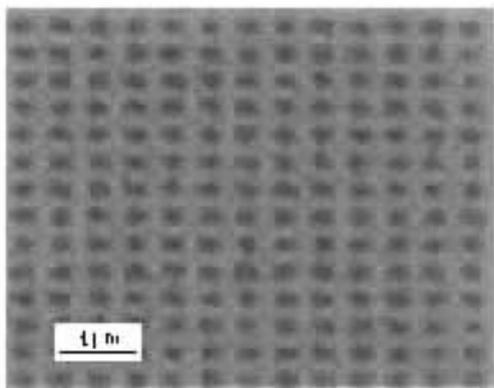


图 2 二维 PSGM 形貌的光学显微镜照片 周期为 $2\ \mu\text{m}$

用原子力显微镜(AFM)和扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌在晶化前后的变化, 用剖面透射电子显微镜(X-TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)分析样品晶化后的微结构.

3. 结果与讨论

图 3 为经过激光辐照后的 a-Si_n/a-Si:H/a-Si_x 三明治结构样品表面的 SEM 照片. 从图 3 可以清楚地看到一个由晶化区域组成的二维点阵图样, 点阵周期为 $2\ \mu\text{m}$, 与 PSGM 的周期一致, 每个圆斑的直径约为 $250\ \text{nm}$.

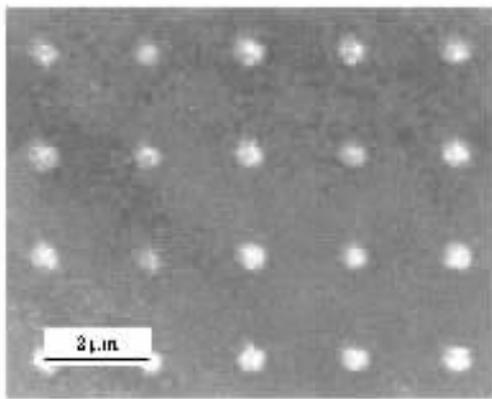


图 3 激光辐照后 a-Si_n/a-Si:H/a-Si_x 三明治结构样品表面 SEM 照片

为了得到合适的激光辐照能量密度范围, 利用不同能量密度的激光辐照 a-Si_n/a-Si:H/a-Si_x 薄膜样品, 研究能量密度对有序分布的 nc-Si 阵列形成的影响. 图 4 是不同能量激光辐照前后的样品表面形貌的 AFM 照片. 图 4(a)显示了平坦的原始淀积 a-Si_n/a-Si:H/a-Si_x 薄膜样品表面. 从图 4(b)~(d)可观察到由突起区域构成的周期为 $2\ \mu\text{m}$ 的二维图样, 而且突起区域的高度与区域直径随激光辐照能量密度由 $210\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 增强到 $240\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 而逐渐变大. 在图 4(b)中, 突起区域的高度低于 $5\ \text{nm}$, 直径为 $250\ \text{nm}$. 由下面的 X-TEM 和 HRTEM 分析可知, 轻微突起区域的出现是由于 nc-Si 颗粒在这些区域中形成, 而突起区域的周围仍然是原始的 a-Si:H. 当激光辐照能量密度增强到 $240\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 时, 突起区域的高度为 $20\ \text{nm}$, 但是考虑到原始淀积的 a-Si:H 厚度只有 $10\ \text{nm}$, 这时可以认为样品顶层的 Si_n 层已经被破坏, 在其他实验中我们也曾观察到类似的现象. 为了得到高质量的 nc-Si 并且避免表面损伤, 在 LIC 实验中合适的激光辐照能量密度范围为 $210\text{--}220\ \text{mJ}/\text{cm}^2$.

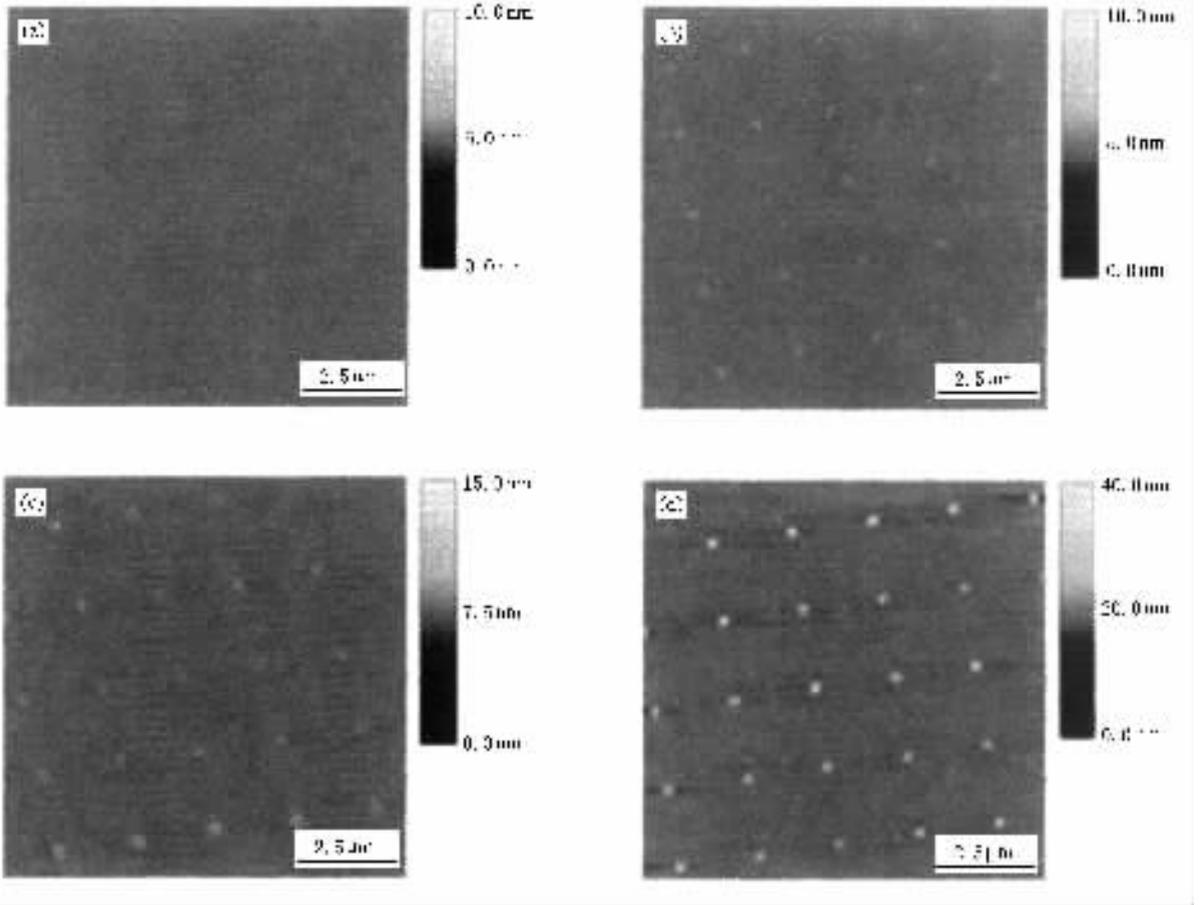


图4 a-Si_x/a-Si:H/a-Si_x 三明治结构样品激光辐照前后的表面形貌 AFM 照片 (a)原始淀积 (b)210 mJ/cm² (c)220 mJ/cm² , (d)240 mJ/cm²

为了证实 nc-Si 颗粒在这些轻微突起区域中已经形成,进行了 X-TEM 分析,成功地观察到了图 5 (a)中所示的突起区域及其附近区域的微结构,在原始淀积的 a-Si:H 层中出现了 nc-Si 区域,nc-Si 颗粒在这些区域里紧密排列,且 nc-Si 区域与 a-Si:H 区域之间的界面清晰.图 5 (b)中 HRTEM 照片给出了纳米硅颗粒清晰的晶格像,nc-Si 颗粒形状接近于球形、尺寸接近原始淀积的 a-Si:H 层厚.通过对样品平面 TEM 的分析,电子衍射(ED)结果为锐利的衍射环,显示在薄膜生长方向上晶粒的择优取向为 <111>.

上述结果表明,通过 LIC 方法我们得到了二维图样化的样品表面.这个由轻微突起区域构成的二维图样的周期为 2 μm,与所使用的 PSGM 的周期一致.X-TEM 结果证实 nc-Si 颗粒在略大于 AFM 中观察到的突起区域的范围内形成,而区域周围仍是原始淀积的 a-Si:H.晶化区域远小于激光能量分布的

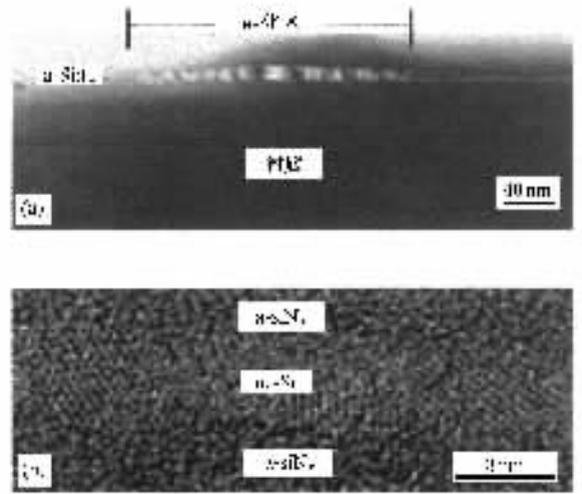


图5 a-Si_x/a-Si:H/a-Si_x 三明治结构样品的超薄 a-Si:H 层中晶化区域的 X-TEM(a)和 HRTEM(b)照片

半周期,这是因为 a-Si:H 的晶化存在能量阈值,只有在能量大于该阈值的区域才能发生晶化.晶化区

域 的 分 布 位 置 与 图 样 可 由 PSGM 的 几 何 形 状 决 定 , 这 意 味 着 采 用 LIC 方 法 得 到 的 nc-Si 颗 粒 的 分 布 位 置 与 图 样 是 可 控 的 .

在 合 适 的 激 光 辐 照 能 量 密 度 下 , nc-Si 颗 粒 尺 寸 接 近 原 始 淀 积 的 a-Si :H 层 厚 . 这 是 因 为 受 到 激 光 辐 照 后 , nc-Si 颗 粒 经 历 了 成 核 、 生 长 过 程 . 根 据 限 制 性 结 晶 原 理^[13] , 当 颗 粒 尺 寸 达 到 SiN_x 层 时 , nc-Si 与 a-SiN_x 之 间 的 界 面 能 将 影 响 晶 粒 的 进 一 步 生 长 , 由 于 晶 粒 生 长 自 由 能 的 增 加 , 导 致 生 长 停 止 , 使 得 nc-Si 颗 粒 纵 向 尺 寸 等 于 a-Si :H 层 厚 . 根 据 最 小 表 面 能 量 原 理 , 如 图 5(b) 所 示 , 球 形 是 nc-Si 颗 粒 的 理 想 形 状 . 我 们 遵 循 限 制 性 结 晶 原 理 , 采 用 a-SiN_x/a-Si :H/a-SiN_x 结 构 样 品 , 制 备 出 颗 粒 尺 寸 相 同 、 二 维 定 域 分 布 的 纳 米 硅 阵 列 .

4. 结 论

使 用 PECVD 技 术 在 SiO₂/Si 或 熔 凝 石 英 衬 底 上 制 备 a-SiN_x/a-Si :H/a-SiN_x 三 明 治 结 构 样 品 . 利 用 LIC 方 法 使 a-Si :H 层 定 域 晶 化 , 采 用 AFM , X-TEM , HRTEM 等 测 试 手 段 分 析 了 晶 化 后 样 品 的 表 面 形 貌 与 微 结 构 . 实 验 结 果 表 明 , nc-Si 颗 粒 在 位 置 可 控 的 晶 化 区 域 内 形 成 , 尺 寸 可 由 原 始 淀 积 的 a-Si :H 层 厚 控 制 , 晶 粒 的 择 优 取 向 为 < 111 > . 二 维 分 布 的 nc-Si 阵 列 的 周 期 与 PSGM 一 致 , 图 形 由 PSGM 的 几 何 形 状 决 定 . 因 此 , 通 过 改 变 a-Si :H 层 厚 度 以 及 PSGM 的 几 何 尺 寸 和 形 状 , 可 在 室 温 下 瞬 时 得 到 有 序 定 域 分 布 的 nc-Si 阵 列 . 综 上 所 述 , 在 各 种 制 备 nc-Si 的 方 法 中 LIC 是 很 有 应 用 前 景 的 .

- [1] Chen K J , Huang X F , Xu J *et al* 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069
 [2] Rossi M C , Salvatori S , Galluzzi F *et al* 2000 *Mat. Sci. Eng.* **69—70** 299
 [3] Averboukh B , Huber R , Qin G G *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 3564
 [4] Qiao F , Huang X F , Zhu D *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4303 (in Chinese) [乔 峰 、 黄 信 凡 、 朱 达 等 2004 物 理 学 报 **53** 4303]
 [5] Zhu L Y , Huang X F , Fan W B *et al* 2002 *Superlat. Microstruc.* **31** 285
 [6] Lengsfeld P , Nickel N H , Fuhs W 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1680
 [7] Shieh J M , Chen Z H , Dai B T *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85**

1232

- [8] Groos G , Stutzmann M 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **227—230** 938
 [9] Tsybeskov L , Grom G F , Jungo M *et al* 2000 *Mat. Sci. Eng. B* **69—70** 303
 [10] 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]
 [11] Tsybeskov L , Hirschman K D , Duttagupta S P *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 43
 [12] Huang X F , Wang L , Li J *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266—269** 1015
 [13] Zhang L , Chen K , Wang L *et al* 2002 *J. Phys : Condens. Matter* **14** 10083

Two-dimensional patterned nc-Si arrays prepared by the method of laser interference crystallization^{*}

Zou He-Cheng Qiao Feng Wu Liang-Cai Huang Xin-Fan[†] Li Xin

Han Pei-Gao Ma Zhong-Yuan Li Wei Chen Kun-Ji

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

(Received 7 December 2004; revised manuscript received 23 February 2005)

Abstract

The method of laser-induced crystallization combining with the phase-shifting grating mask (PSGM) was carried out to fabricate nanocrystal silicon (nc-Si) with the two-dimensional (2D) patterned distribution within a-SiN_x/a-Si:H/a-SiN_x sandwiched structure grown on the SiO₂/Si or fused quartz substrate by plasma-enhanced chemical vapor deposition technique. The thicknesses of a-Si:H and a-SiN_x layer are 10 and 50 nm, respectively. The results of atomic force microscopy, cross-section transmission electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy show that the controllable crystallized regions within the initial a-Si:H layer are selectively formed with a diameter of about 250 nm and are patterned with the same 2D periodicity of 2.0 μm as that of the PSGM. Si nano-crystallites, the size of which is almost the same as the thickness of the a-Si:H layer, are formed in the crystallized regions, and have <111> preferred orientation.

Keywords: nanocrystal silicon, laser crystallization, selective crystallization, phase-shifting grating mask

PACC: 4255G, 7360, 8115H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60471021, 90301009, 90101020, 10174035) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2001CB610503).

[†] Corresponding author. Tel: 025-83594836, E-mail: xfhuang@netra.nju.edu.cn