

激光诱导单层纳米硅结构的形成及其发光特性*

岑展鸿 徐 骏† 李 鑫 李 伟 陈 三 刘艳松 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, 南京 210093)

摘要: 结合激光退火与常规热退火方法对超薄非晶硅层作用, 在绝缘衬底上获得了高密度的、均匀的单层纳米硅结构. 所得样品通过原子力显微镜、透射电子显微镜和 Raman 散射谱进行表征, 证实了晶化过程的发生和纳米硅晶粒的形成. 在得到的 5nm 厚晶化样品中观察到在 660nm 左右范围内光致发光峰, 初步的分析表明其发光与纳米硅晶粒的形成有关.

关键词: 纳米硅; 激光晶化; 光致发光

PACC: 6146; 4262A; 7855

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)06-1016-05

1 引言

随着超大规模集成电路的集成度不断提高, 芯片上功能元件的尺寸也要求相应地减小, 已到纳米尺度范围. 自从 Canham 发现多孔硅在室温下的强烈发光后^[1], 对于硅基纳电子器件和光电子器件的研究引起了人们越来越大的关注, 而实现硅基光电集成是人们所追求的目标之一. 其中最为关键的一步是如何采用与当今微电子工艺相兼容的制备方法在绝缘衬底上获得高密度的、尺寸可控的纳米硅(nc-Si)阵列. 迄今已有许多方法被提出来制备纳米硅结构. 如利用电子束曝光结合反应离子刻蚀直接在硅的体材料上刻出纳米硅颗粒^[2], 或在硅衬底上氧化一层 SiO₂. 再把硅离子注入其中, 经高温退火后形成 nc-Si 晶粒^[3]等. 但这些方法要么制作成本昂贵, 技术复杂, 要么难以对形成的纳米硅尺寸和密度进行有效控制. 在我们以前的工作中, 提出了一种新的制备技术, 即采用激光退火技术与硅基多层膜结构相结合, 通过激光诱导限制性晶化原理使非晶硅层发生由非晶态到晶态的晶化转变, 制备出尺寸可控, 均匀的纳米硅基多层结构, 并且在室温下观察到了强的可见光发射现象^[4,5].

准分子超短脉冲激光因其波长短、脉冲短和对衬底伤害少等优点而被广泛使用于晶化大面积非晶硅薄膜. 薄膜厚度一般在微米量级, 从而获得多晶硅材料, 但超短的辐照过程会产生大量的缺陷. 准静态常规热退火方法能使 a-Si:H 薄膜在晶化过程中应力得到缓慢释放, 从而减少晶化过程中产生的晶体

缺陷, 但一般需要 1000°C 以上的高温处理. 本文将以上两种晶化方法相结合, 将准分子超短脉冲激光作用于淀积在非晶 SiN_x 绝缘膜上的超薄(<30nm)单层非晶硅薄膜, 通过控制辐照激光能量并结合随后的常规热退火技术来控制纳米晶粒成核和生长, 获得单层高密度的纳米硅材料. 研究了不同的激光辐照能量密度和不同的非晶硅厚度的样品对最终形成的纳米硅薄膜的影响, 发现利用本文的方法能制备出高密度(>10¹¹ cm⁻²), 横向平均尺寸约 10~30nm 的纳米硅量子点阵列. 通过一系列的实验对纳米硅材料的微结构进行了研究, 同时, 在室温下观测到了较强的光致可见光发射信号.

2 实验

我们在等离子体增强化学气相淀积(PECVD)系统里通过对硅烷(SiH₄)的分解来淀积超薄的非晶硅薄膜. 4~30nm 厚的非晶硅(a-Si:H)薄膜被淀积在覆盖了一层非晶 SiN_x 膜的石英或者硅衬底上. 非晶 SiN_x 绝缘层是由 PECVD 系统生长, 厚度为 30nm, 在激光辐照过程中起着热绝缘层、缓冲层作用. 非晶硅薄膜生长过程中, 使用的射频频率为 13.56MHz, 射频功率和生长衬底温度分别为 30W 和 250°C, 而反应腔中的生长气压为 20Pa.

激光退火所用的激光器(KrF Lambda Physik 准分子脉冲激光)的工作波长为 248nm, 激光脉冲延时时为 30ns. 激光束经过矩形光阑和柱面透镜聚焦来调整激光的辐照面积后, 在空气环境下垂直辐照到样品上. 本文使用单脉冲晶化, 晶化过程中的激光辐照能

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:10374049, 60425414, 50472066)

† 通信作者. Email: junxu@nju.edu.cn

2005-11-13 收到, 2006-01-18 定稿

量密度可以通过改变激光器的输出功率或者激光的辐照面积来调节。实验采用的激光能量密度从 0.4 到 1.4 J/cm², 激光辐照面积调整到 0.3 cm × 0.5 cm。激光退火后, 在氮气的保护下, 对辐照后的样品进行 30 min 的 900 °C 常规热退火处理。

Digital Instruments Nano Scope III 型原子力显微镜 (AFM) 在轻触模式下对经过处理的样品表面进行扫描, 观察样品的表面形貌。通过 Raman 散射谱来观察激光辐照后样品的晶化状况。透射电子显微镜 (TEM) 技术也用来分析晶化后样品的微结构和晶化过程中形成的 Si 颗粒的尺寸大小。对 AFM 和 TEM 结果中的 Si 颗粒进行了统计, 计算出晶化后 Si 纳米颗粒的平均尺寸与密度。光致发光谱 (PL) 是在室温条件下通过波长为 488 nm 的 Ar⁺ 激光以 25 mW 功率激发下测量的。

3 结果与讨论

图 1 是经过 KrF 准分子脉冲激光辐照 (能量密度为 0.79 J/cm²) 和热退火后, a-Si:H 薄膜厚 5 nm 的样品表面形貌的 AFM 俯视图。从图中可以看出, 原始沉积时平坦的膜面在经过激光晶化后, 形成了高密度纳米量级大小的半球形突起。经过对纳米尺

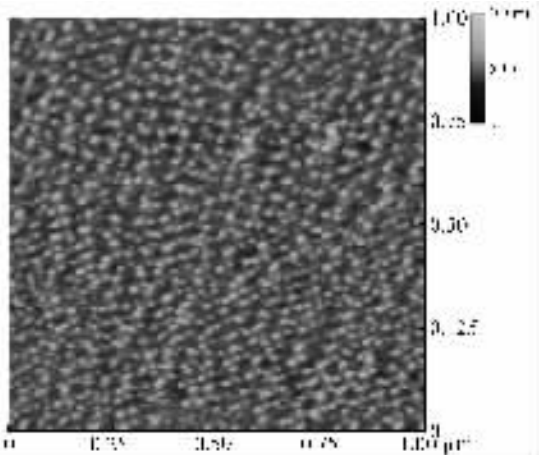


图 1 使用能量密度为 0.79 J/cm² 的激光辐照和经 900 °C, 30 min 常规热退火处理后 5 nm 厚样品表面的 AFM 俯视图

Fig.1 Top view AFM surface morphology for the 5 nm thick sample after irradiated at 0.79 J/cm² and subsequent thermal annealing. The scanning area is 1 μm × 1 μm.

度外突的统计分析得出, 那些外突的横向尺寸约为 11.9 nm, 尺寸分布的标准偏差为 2.2 nm, 而外突的密度高达 1.6 × 10¹¹ cm⁻²。从 AFM 的剖面形貌图分析可以发现, 晶化后样品表面形成的颗粒纵向高度在 2.3 nm 左右。图 2 给出了 5 nm 厚样品表面突起的横向平均尺寸与密度随入射激光能量密度的变化

曲线。从图中明显看出只有当激光辐照能量超过一个阈值时, 样品的膜面才会发生变化, 产生如此高密度的突起。根据我们以前的工作^[6], 这种突起与晶化后形成的 nc-Si 晶粒有关。这种纳米尺寸突起形成的原因, 在我们以前的工作^[6]中做了详细的分析。随着激光辐照能量的增加, 纳米突起的平均尺寸逐渐增加, 从 10.2 递增至 16 nm, 然而密度却经历了一个从上升到下降的变化, 在激光能量为 0.79 J/cm² 时达到极大值。研究表明, 在合适的激光辐照能量范围内, 可以在控制较小晶粒尺寸的情况下, 在绝缘衬底上获得高密度的硅纳米结构。对于 5 nm 厚样品, 合适的辐照激光能量存在于 0.7 和 0.9 J/cm² 之间。

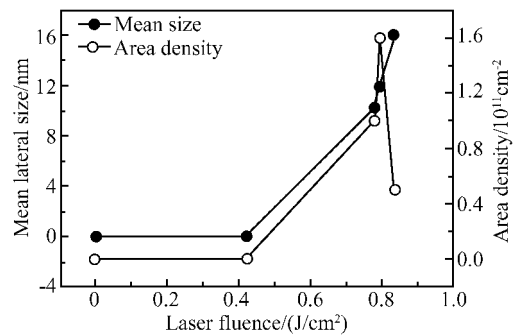


图 2 5 nm 厚样品晶化后, 表面突起的横向平均尺寸与密度随激光辐照能量的变化

Fig.2 Variation of outgrowth mean lateral size with the laser fluence for the 5 nm thick samples

除了辐照激光能量密度外, 非晶硅层的原始沉积厚度对于控制形成的纳米硅结构的尺寸同样起着非常重要的作用。图 3 给出了原始厚度分别为 10 和 30 nm、激光退火条件同为 0.6 J/cm² 样品的平面 TEM 图片。TEM 图片表明经过晶化处理后, 样品由大量纳米尺度大小的硅晶粒组成, 而且硅晶粒是镶嵌于晶化后剩下的非晶硅里。经过对比不同厚度样品的 TEM 图片, 发现硅晶粒的大小跟非晶硅层的原始厚度有关。10 nm 样品晶化后, 硅晶粒的平均尺寸处于在 20 nm 左右, 而 30 nm 厚样品的硅晶粒的平均尺寸大约为 30 nm, 明显比 10 nm 厚样品的晶粒大。尽管从 TEM 图片中看出 30 nm 厚样品的晶粒尺寸分布相对于 10 nm 厚样品来说不那么均匀, 可是这个尺寸分布的不均匀性可以通过改变激光辐照能量来进行改善。10 nm 厚样品中的纳米硅颗粒的电子衍射图在图 3(a) 的插图中给出。电子衍射图中衍射环由一系列数字来标明, 它们分别代表着 1. Si (111), 2. Si (220), 3. Si (311), 4. Si (222), 5. Si (400), 6. Si (331), 7. Si (422)。这表明经过晶化处理后, 原有的非晶硅薄膜发生了非晶态到晶态的转变, 并且通过对非晶硅原始沉积厚度的控制来调控最终形成的 nc-Si 晶粒的尺寸大小。

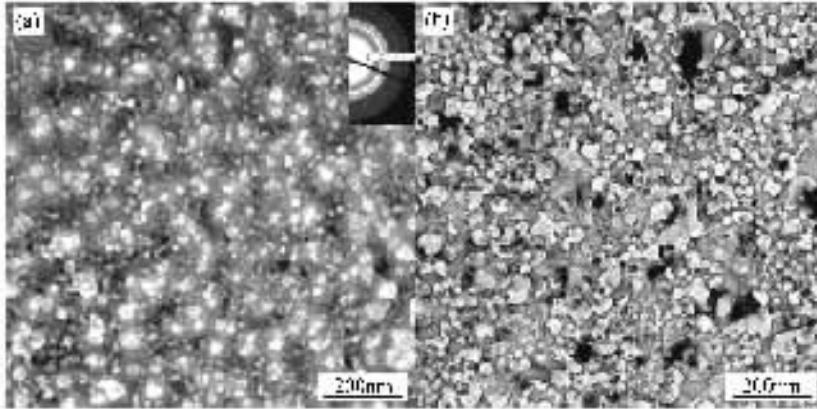


图 3 (a) 10nm 厚样品晶化后(激光辐照能量为 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$)的平面 TEM 照片 插图为硅粒的电子衍射图,衍射环用数字进行表明;(b) 30nm 厚样品晶化后(激光辐照能量为 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$)的平面 TEM 照片

Fig.3 (a) Planar-view TEM micrograph of 10nm thick sample irradiated at $0.6\text{J}/\text{cm}^2$ The insert is the electron diffraction of the Si grains. The diffraction rings are marked by numbers;(b) Planar-view TEM micrograph of the crystallized (laser fluence = $0.6\text{J}/\text{cm}^2$) sample with initial thickness of 30nm

样品的晶化过程可以通过 Raman 散射光谱来进行表征.图 4 为三种不同厚度(分别是 5,15 和 30nm)样品在晶化处理后的 Raman 散射谱.从 Raman 谱中可以看出三个样品都已晶化,而且也都存在位于 480cm^{-1} 处的非晶硅 TO 声子振动信号.这表明 nc-Si 晶粒由非晶硅包裹,这与平面 TEM 照片得出的结果一致.经过对比不同厚度样品的 Raman

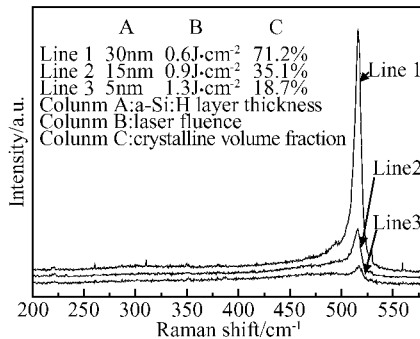


图 4 厚度分别为 5,15 和 30nm 样品晶化后的 Raman 散射谱中列表给出晶化所用的激光辐照条件以及样品的晶化比率

Fig.4 Raman spectra of 5,15 and 30nm thick samples The irradiation conditions and the crystalline volume fractions are given in the figure.

谱线,发现尽管 5nm 厚样品的激光辐照能量高达 $1.3\text{J}/\text{cm}^2$,但它的晶化比率为 18.7%比 15nm 厚样品的 35.1%(在 $0.9\text{J}/\text{cm}^2$ 条件下辐照)低.这样的差别在 15nm 厚样品和 30nm 厚样品的对比中同样存在.这表明激光晶化阈值随着非晶硅层厚度的减小明显增大.这个激光晶化阈值随厚度的变化趋势与非晶硅热退火晶化实验的结果一致.非晶硅薄层晶化所需的温度随着层厚的减少而显著上升^[7].这

也许是由于熔融的液态硅在薄的非晶硅薄膜的传播中比厚的困难^[5].

图 5 为 5nm 厚样品原始淀积、激光退火(激光能量密度 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$)后和激光退火(激光能量密度 $0.6\text{J}/\text{cm}^2$)与热退火(900°C , 30min)后三个阶段的光致发光谱.在原始淀积样品中,没有强烈的可见光发光被探测到.在只经过激光退火晶化处理的样品中,同样没有观察到可见光发光.在合适激光能量密度辐

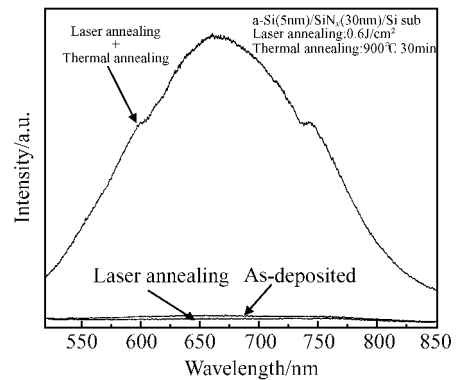


图 5 5nm 厚样品原始淀积、激光退火后和激光退火与热退火后的光致发光谱 激光退火中用的激光辐照能量为 $0.5\text{J}/\text{cm}^2$
Fig.5 Room-temperature PL spectra of 5nm thick samples; as-deposited, post-treated only by laser irradiation, and post treated by laser irradiation and subsequent thermal annealing The laser fluence is $0.5\text{J}/\text{cm}^2$.

照下的样品经过 900°C 热退火后,可以测量到室温下的强可见光发光,发光峰峰位位于 660nm (1.87eV),半高宽为 0.45eV .这是因为在激光退火过程中产生了大量的缺陷,抑制了发光,而准静态热

退火能减少缺陷和释放 nc-Si 层中的应力,所以 900°C, 30min 的准静态热退火除了能让激光退火中形成的晶粒和晶核继续生长外,还能钝化 nc-Si 晶粒的表面,改善样品的性质. 根据晶化后样品的微结构分析,我们认为光致可见光的出现跟 nc-Si 晶粒的形成有关. 现在对于 nc-Si 晶粒的发光来源尚在争论中,但很多人认为发光来自硅量子点本身,因为量子限制效应,禁带变宽,而且由于量子点的高密度,电子和空穴复合发出比体硅禁带能量大的强可见光. 然而也有人支持缺陷辅助复合机制发光的机理,辐射复合中的载流子(电子或空穴或电子和空穴)被表面态俘获^[8]. 在我们的研究中,高密度硅量子点的形成及良好的表面钝化才能观察到强可见光发射现象. 初步认为光致发光的产生可能是光生载流子在 nc-Si 晶粒内或者通过硅晶粒的表面态的电子-空穴对辐射复合发光. 虽然激光作用中所用的激光是超短脉冲激光(30ns),但在激光退火和热退火过程中,大气中的氧气有可能对纳米硅进行氧化而在表面生成很薄的 SiO₂ 膜. 由 AFM 结果可以得出纳米硅晶粒在生长方向上的尺寸约为 3~4nm. 因为纳米硅晶粒受到 SiN 和 SiO₂ 所包裹,我们用三维限制模型^[5,9]粗略地估算出纳米硅带隙可以扩展到 1.8eV,这与 PL 的谱峰位置相符,进一步的实验和分析正在进行.

4 结论

本文介绍了一种结合 KrF 激光退火和常规准静态热退火的方法在非晶 SiN_x 绝缘衬底上制备高密度、尺寸均匀的单层纳米硅结构阵列. 通过 AFM 和 TEM 的照片来观察 nc-Si 晶粒的分布密度与大小尺寸,而且探讨了激光辐照密度和非晶硅层原始厚度对 nc-Si 晶粒形成的影响. Raman 散射谱证实了非晶硅层晶化过程的发生,并且表明当激光能量超过一个阈值的时候,样品会发生由非晶态到晶态

的转变. 激光能量阈值随着非晶硅层的减小而上升. 利用波长为 488nm 的 Ar⁺ 激光对所得的 5nm 厚样品中高密度硅基纳米结构进行激发,在 660nm 左右范围内观察到光致发光峰. 初步的分析认为光致发光与纳米硅结构的形成有关.

参考文献

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(10): 1046
- [2] Fujiwara A, Takahashi Y, Yamazaki K, et al. Double-island single-electron devices-A useful unit device for single-electron logic LSI's. *IEEE Trans Electron Devices*, 1999, 46(5): 954
- [3] Song Haizhi, Bao Ximao. Photoluminescence excitation and photoelectron spectra of Si⁺ implanted thermal SiO₂ film. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18(11): 820 (in Chinese)[宋海智, 鲍希茂. Si⁺ 注入热生长 SiO₂ 的光致发光激发谱与光电子能谱. *半导体学报*, 1997, 18(11): 820]
- [4] Wang Mingxiang, Huang Xinfan, Xu Jun, et al. Observation of the size-dependent blueshifted electroluminescence from nanocrystalline Si fabricated by KrF excimer laser annealing of hydrogenated amorphous silicon/amorphous-SiN_x: H superlattices. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(6): 722
- [5] Chen Kunji, Huang Xinfan, Xu Jun, et al. Visible photoluminescence in crystallized amorphous Si: H/SiN_x: H multi-quantum-well structures. *Appl Phys Lett*, 1992, 61(17): 2069
- [6] Xu Jun, Li Xin, Cen Zhanhong, et al. Formation of a dense nanocrystalline Si array on an insulating layer by laser irradiation of ultrathin amorphous Si films. *Scr Mater*, 2005, 53(7): 811
- [7] Zacharias M, Bläsing J, Veit P, et al. Thermal crystallization of amorphous Si/SiO₂ superlattices. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(18): 2614
- [8] Pavesi Lorenzo. Routes toward silicon-based lasers. *Materials Today*, 2005, 8(1): 18
- [9] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M, et al. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(1): 197

Formation of a Single-Layer Si Nanostructure and Its Luminescence Characteristics *

Cen Zhanhong, Xu Jun[†], Li Xin, Li Wei, Chen San, Liu Yansong, Huang Xinfan, and Chen Kunji

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

Abstract: Silicon nanostructures with high density (up to 10^{11} cm^{-2}) and with a lateral size of $10 \sim 30 \text{ nm}$ and a vertical size limited by the film thickness are fabricated on insulating SiN_x layers by combining laser irradiation on an ultrathin ($4 \sim 30 \text{ nm}$) amorphous Si film and subsequent thermal annealing. Atomic force microscopy, transmission electron microscopy, and Raman scattering spectroscopy are employed to characterize the surface morphology, crystallization process, and crystallite. The influence of the laser irradiation and the thickness of the initial amorphous Si layer on the formation of the Si nanostructures is studied. A strong photoluminescence with a peak located at about 660 nm , which we tentatively attribute to the crystalline Si grains, can be detected from the 5 nm thick crystallized sample.

Key words: nanocrystalline Si; laser crystallization; photoluminescence

PACC: 6146; 4262A; 7855

Article ID: 0253-4177(2006)06-1016-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 10374049, 60425414, 50472066)

[†] Corresponding author. Email: junxu@nju.edu.cn

Received 13 November 2005, revised manuscript received 18 January 2006

©2006 Chinese Institute of Electronics