

退火处理对激光诱导化学气相沉积制备 纳米硅红外光谱的影响*

张海燕^{1,2}, 陈可心¹, 刘颂豪¹, 梁礼正², 王卫乡¹

(1. 华南师范大学量子电子学研究所, 广东 广州 510631;

2. 广东工业大学应用物理系, 广东 广州 510090)

摘 要: 研究激光诱导化学气相沉积 (LICVD) 法制备纳米硅粒子的工艺过程, 分析了影响纳米硅形成及尺寸的主要工艺参数, 获得了最佳的工艺条件. 并讨论了退火处理对纳米硅红外光谱各吸收峰的强度, 位置和退火气氛与退火温度的关系.

关键词: 纳米硅; 激光诱导化学气相沉积 (LICVD); 红外光谱

中图分类号: O434.14; O561.3 **文献标识码:** A

硅是微电子领域中最重要半导体材料, 它具有与其它半导体材料无可比拟的优越性, 微电子技术借助于硅的优越性质发展了高精度的平面技术, 设计了理想的器件集成结构, 形成了材料、工艺技术和器件之间极为和谐的匹配, 使集成电路技术以惊人的速度发展. 创造了当今微电子工艺的辉煌成就. 但是, 目前平面器件已逐渐趋向其物理极限, 进一步发展要求概念上的突破——发展光电子集成. 光电子集成技术的关键问题是寻找合适的基底材料, 它应有优良的电学性质和光学性质. 首先考虑到的是以砷化镓为代表的三五族半导体材料, 直接带隙半导体砷化镓是一种仅次于硅、锗的优良的化合物半导体材料, 并且它还有良好的光学性能, 是最重要的半导体发光材料之一, 可是, 由于未能发展出一套可以与硅抗衡的平面工艺和集成技术, 因而人们又把寻找光电子集成的基底材料的希望转向了硅, 如果能利用硅制造发光材料, 就可利用已有的硅电子集成技术发展一套硅光电子集成技术, 从而完全改变信息技术的面貌.

但是, 硅是间接带隙半导体材料, 其导带底和价带顶位于 K 空间不同的位置, 间接带隙跃迁发光为了满足动量守恒的条件, 需要声子的参加, 而这种二级过程发生的几率很小, 因此发光效率很低. 此外, 硅的能隙很小 ($T = 300\text{ K}$ 时, $E_g = 1.14\text{ eV}$), 使得室温下大块硅在可见光范围内不可能有发光. 在克服硅的这一缺陷, 寻找硅基发光材料的过程中, 使用最多的方法是, 设法制备硅的低维材料 (如量子阱、量子线、量子点等), 以利用其能带结构上的量子尺寸限制效应, 通过加宽能隙, 或者使能隙由间接向直接带隙转变, 来增加发光复合的几率, 纳米硅^[1,2]和多孔硅^[3,4]便是研究最多的两种硅发光材料. 纳米尺寸硅材料可见发光的发现为硅在光电子领域上的应用打开了大门, 使到其研究受到世界科技工作者的普遍关注.

目前制备纳米硅的方法很多, 如硅烷热解、微波等离子体化学气相沉积 (PECVD)

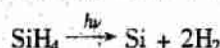
* 收稿日期: 2000-09-18; 作者简介: 张海燕 (1957~), 女, 博士后; 研究方向: 纳米材料的合成结构及其性质的研究.

激光诱导化学气相沉积(LICVD)等, 这些方法各有特点. 相比之下, LICVD方法具有高纯、粒度分布均匀、无粘结、产量较高和可连续生产等特点, 是纳米材料重要的制备方法之一.

红外光谱可以检测半导体材料的原子振动模式、它们的晶格结构, 杂质缺陷以及材料的成份等, 特别是对于Si-H系半导体材料, 红外光谱是研究H在这些材料中的局域振动模式的最有效的方法之一, 可以获得与其它元素键合的原子数目以及局部键合的空间组态等方面的信息. 本文研究用LICVD方法合成纳米硅的工艺过程及退火处理对纳米硅红外光谱的影响.

1 实验

LICVD制备硅纳米粒子的基本原理是利用反应气体分子(SiH_4 分子)对特定波长激光(CO_2 激光)的共振吸收, 诱导反应气体分子产生激光热解, 激光离解等化学反应, 在一定工艺条件下(激光功率密度, 反应室气体压力, 反应气体配比, 流速和反应温度等), 反应生成物成核和生长, 通过控制成核和生长过程, 达到提高成核率, 降低生长速度, 即可获得Si纳米粒子. 我们采用连续 CO_2 激光器(SPECTRA 820, USA)和 $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ 体系, 利用 SiH_4 分子对 CO_2 激光($10.6 \mu\text{m}$)的强吸收效应, 用连续 CO_2 激光束辐照快速流动的反应气体, 诱导 SiH_4 分子热解生成Si和 H_2 , 其化学过程是



LICVD制备纳米硅粒子可控工艺参数包括激光束强度, 反应温度, 硅烷浓度, 气体流量和反应室压强, 在实验里, 激光功率120~800 W, 激光功率密度是750~2400 W/cm^2 , 硅烷体积比10%~20%, 反应气体流量60~120 sccm, 反应室压强1332~53329 Pa, 用高纯氩作稀释气体. 将反应产物纳米硅粉末作X射线射(XRD), 红外光谱(IR), 透射电镜(TEM)的测量.

2 结果和讨论

纳米Si粉末的透射电镜(TEM)形貌图如图1所示, 可以看到, 由激光诱导化学气相沉积方法制备的纳米Si粒子大小相当均匀, 平均直径约15 nm. 由X射线衍射测量表明(图2)其结晶状态良好, 衍射峰的晶面间距与块状硅基本一致, 只是由于纳米效应使衍射峰较之块状硅展宽.

制备工艺参数对Si粉末特征起决定作用, 在可控的工艺参数当中, 激光强度对粒子尺寸影响最大, Si纳米粒子直径随激光强度的增加而增加. LICVD法的特点之一是具有很高的加热速率, 提高激光强度还可以加快加热升温速率, 从而提高成核速率, 有利于获得粒度分布均匀的纳米

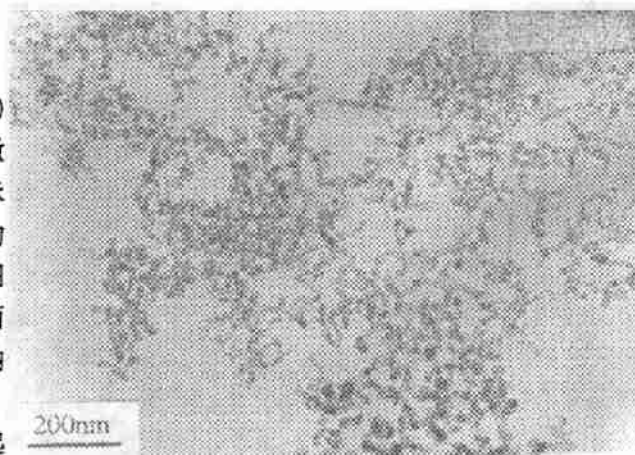


图1 LICVD法制备的纳米Si样品的透射电镜照片

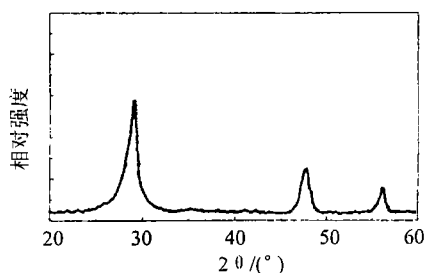


图2 LICVD法制备的纳米Si
样品的X射线衍射图

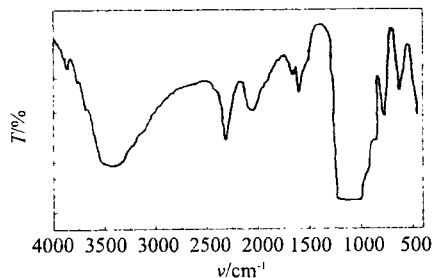


图3 LICVD法制备的纳米Si样品
的红外吸收谱图

粒子. 实验发现激光功率密度对粉末的制备存在阈值, 低于该阈值不能产生足够高的加热速率, 达不到足够的反应温度以维持反应过程正常进行, 在我们的实验中, 该阈值约为 750 W/cm^2 , 此阈值还随 SiH_4 体积分数 φ , 气体流量, 反应室压力的不同而变化. 另外, $\varphi(\text{SiH}_4)$ 对粒径也有影响, $\varphi(\text{SiH}_4)$ 高时, 可用于形核生长的硅原子浓度也高, 所以一般来说最终的颗粒尺寸也会较大. 但最终的颗粒尺寸有赖于成核的数量和可用于形核生长的硅原子浓度. LICVD 各工艺参数之间的调控不是相互独立的, 它们之间存在最佳的匹配关系, 我们获得的较为合适的制备工艺条件是: 激光功率密度 750 W/cm^2 , $\varphi(\text{SiH}_4)$ 为 $5\% \sim 20\%$, 反应气体流量 40 sccm , 稀释气体 (Ar 气) 流量 400 sccm , 反应室压力 $26\ 664 \sim 53\ 329 \text{ Pa}$.

样品的红外 (IR) 透射全谱如图 3 所示, 它有 4 组吸收带分别位于 $3\ 440$ 、 $2\ 150$ 、 $1\ 100$ 和 636 cm^{-1} . 位于 $3\ 440 \text{ cm}^{-1}$ 处是一宽的吸收带, 它是与 O-H 伸展振动有关的吸收峰, 由于 Si 纳米粒子有较大的表面积, 测量又是暴露在大气中的, 样品不可避免地会吸收大气中的氧和水, 使在 IR 谱中 O-H 伸展振动吸收峰较强, 这一吸收带应是纳米粒子所具有的共同特征, 并且取决于退火的情况, 如图 4 (a) 所示, 退火后 $3\ 440 \text{ cm}^{-1}$ 带的强度增加, 并且退火温度增加, 其强度增加愈大; 说明了 O-H 键合强度随退火温度增加而增强. 另外, 在空气下退火其强度也比在 Ar 气氛下退火要大. 除了强度的变化外, 退火后 $3\ 440 \text{ cm}^{-1}$ 带的峰值还发生蓝移.

Si-H 键的伸展振动会在 $2\ 150 \text{ cm}^{-1}$ 附近产生许多吸收峰. 在表 1 中列出了根据文献 [5] 报道的与 Si-H 伸展振动对应的部分红外吸收峰位置, $2\ 264 \text{ cm}^{-1}$ 与组态 $(\text{O}_2) \text{SiH}_2$ 中的 Si-H 伸展振动相对应, $2\ 199 \text{ cm}^{-1}$ 对应于 $(\text{O}_2\text{Si}) \text{SiH}$, $2\ 161 \text{ cm}^{-1}$ 对应于 $(\text{OSi}) \text{SiH}_2$, $2\ 123 \text{ cm}^{-1}$ 对应于 $(\text{Si}) \text{SiH}_3$, $2\ 095 \text{ cm}^{-1}$ 对应于 $(\text{O}_2\text{d}) \text{SiH}$ 等 (在实验谱中, 其中的 $2\ 123$ 和 $2\ 095 \text{ cm}^{-1}$ 峰相互重叠不能区分), 这样就可以解释实验观测到的结果, 当纳米硅粉末在 Ar 气或空气中退火, $(\text{Si}) \text{SiH}_3$ 和 $(\text{O}_2\text{d}) \text{SiH}$ 键合组态中的 Si 悬键因氧化逐渐被 O 或 H 所饱和, 并且随着退火温度的升高, H 被逐渐释放出来, 因而 $2\ 123$ 和 $2\ 095 \text{ cm}^{-1}$ 峰减弱, $2\ 264 \text{ cm}^{-1}$ 峰增加, 即对应的 $(\text{O}_2) \text{SiH}_2$ 组态数目逐渐增加. 如图 4 (b) 所示. 另外, 当纳米硅在空气中退火, 纳米硅粒子表面氧化加剧, 也导致 $(\text{Si}) \text{SiH}_3$ 和 $(\text{O}_2\text{d}) \text{SiH}$ 中的 Si 悬键被氧饱和和加剧, 使在空气中退火时 $2\ 123 \text{ cm}^{-1}$ 附近的红外吸收峰衰减更甚.

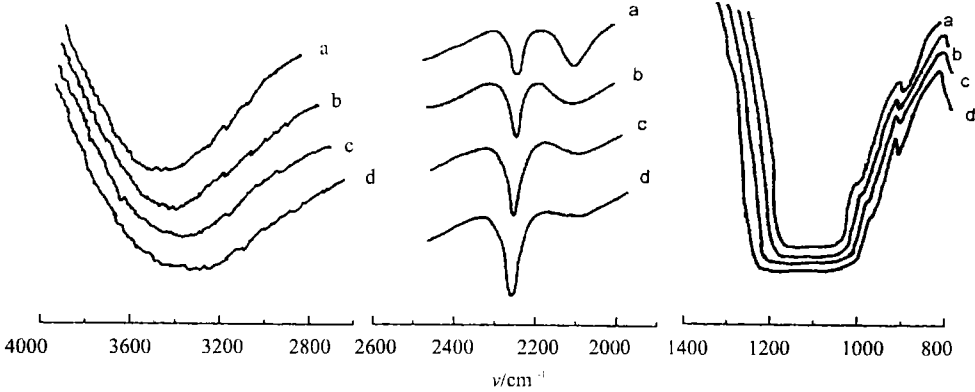


图 4 退火处理对 LICVD 法制备的纳米 Si 红外吸收峰的影响

a 未处理的样品; b Ar 气氛下 300 °C 退火处理的样品; c Ar 气氛下 500 °C 退火处理的样品;
d 空气中 300 °C 退火处理的样品. 退火时间均为 30 min

表 1 根据文献 [5] 报道的与 Si-H 伸展振动对应的部分红外吸收峰位置

组态	(O ₂) SiH ₂	(O) SiH ₃	(O ₂ Si) SiH	(OSi) SiH ₂	(Si) SiH ₃	(O ₂ d) SiH	(Od) SiH ₂
ν/cm^{-1}	2 264	2 226	2 199	2 161	2 123	2 095	2 057

由于 a-Si 中的 Si-O-Si 伸展振动频率位于 $1\,050\sim1\,080\text{ cm}^{-1}$ [6,7], 由此可以认为位于 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带与 Si-O 键的伸展振动模式相联系, 经退火处理后, 特别是在空气中退火使氧化加强, $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 带发生展宽并蓝移. 如图 4 (c) 所示. 另外, 实验谱中还得到对应于 Si-H 键摇摆振动模式的位于 626 cm^{-1} 的红外吸收峰, 与文献报道 [6,8,9] 的基本相同.

3 结 论

本文讨论了激光诱导化学相沉积 (LICVD) 法制备纳米硅粒子的工艺过程, 分析了影响纳米硅形成及尺寸的主要工艺参数, 获得了最佳的工艺条件: 激光功率密度 $750\text{ W}/\text{cm}^2$, $\varphi(\text{SiH}_4)$ 为 5%~20%, 反应气体流量 40 sccm, 稀释气体 (Ar 气) 流量 400 sccm, 反应室压力 $26\,664\sim53\,329\text{ Pa}$. 通过退火处理研究了纳米硅红外光谱各吸收峰的强度、位置和退火气氛、退火温度的关系, 说明 LICVD 纳米硅中会有少量的氢和氧, 退火处理可以释放其中的 H.

参考文献:

[1] CANHAM L T. Appl Phys Lett, 1990, 57:1046.
[2] LEHMANN V, COSELE U. Appl Phys Lett, 1991, 58:856.
[3] OKADA R, IJIMA S. Appl Phys Lett, 1991, 58:1662.
[4] WERWA E, SERAPHIN A A, CHIU L A, et al. Appl Phys Lett, 1994, 64:1821.
[5] SHI T, SAHU S N, OEHRLEIN G S, et al. Phys Stat Sol(a), 1982, 74:329.

- [6] LUCOVSKY G, NEMANICH R J, KNIGHTS J C. *Phys Rev(B)*, 1979, 19:2064.
- [7] RICHTER H, LEY L J. *Appl Phys*, 1981, 52: 7281.
- [8] BRODSKY M H, CARDONA M, CUOMO J J. *Phys Rev(B)*, 1977, 16:3556.
- [9] KNIGHT J C, LUCOVSKY G, NEMANICH R J. *Phil Mag(B)*, 1978, 37:467.

The Effect of Annealing Treatment on the IR Absorption of the Nanosized Silicon Prepared by Laser-Induced Chemical Vapour Deposition

ZHANG Hai-yan^{}, CHEN Ke-xin, LIU Song-hao, WANG Wei-xiang, LIANG Li-zheng*

Abstract: The effect of preparation parameters on the formation and the particle size of nanosized silicon produced by laser-induced chemical vapour deposition (LICVD) was studied. We obtained the optimum synthesis parameters for preparation of the right sized nano-Si powder produced by LICVD. The effect of different annealing treatments on the position and intensity of infrared (IR) absorption band for the nanosized silicon was also investigated.

Keywords: nanosized silicon; laser induced chemical vapour deposition (LICVD); infrared spectroscopy

^{*} Institute of Quantum Electronics, South China Normal University, Guangzhou 510631, China