

南京大学研究生毕业论文中文摘要首页用纸

毕业论文题目: 激光晶化制备纳米硅薄膜的微结构及其光电特性

微电子学与固体电子学专业 2002 级硕士生 姓名: 邹和成

指导教师(姓名、职称): 黄信凡 教授

自上世纪 60 年代以来,以集成电路为核心的微电子技术迅猛发展,深刻地改变了人们的生产、生活和工作方式,使人类步入了信息时代,而硅作为微电子产业主导材料的地位也逐渐被确立。当前,硅基半导体器件占据了超过 95% 的市场份额。

随着微电子技术的飞速发展,器件特征尺寸逐步减小,已经进入了纳米电子学的范围。纳米电子器件不仅体积减小,功耗降低,更重要的是其工作将基于量子特性,功能将获得突破性的改变。而基于纳米硅材料的纳米器件无疑将具有无可比拟的优越性和极好的应用前景。

制备硅基纳米器件的关键一步是制备出尺寸均一、位置分布可控的纳米硅阵列。本文从等离子体增强化学气相淀积(PECVD)系统中淀积的含超薄 α -Si 层的薄膜出发,采用与硅微电子工艺相兼容的准分子脉冲激光结合移相光栅掩模技术,成功制备出大面积分布、一维和二维有序分布的纳米硅阵列。利用拉曼(Raman)散射、原子力显微镜(AFM)、透射电镜(TEM)和电子衍射(ED)等手段,详细分析了样品晶化前后的微结构特性,并制备了以晶化后形成的 $\text{SiN}_x/\text{nc-Si}/\text{SiN}_x$ 双势垒结构为栅绝缘层的 MIS 样品,在室温环境下,利用 C-V 测量的方法研究其电荷存储特性。

主要成果如下:

- 1、利用 PECVD 技术在单抛硅片、氧化片和石英片等衬底上淀积含超薄 α -Si 层的 α -Si 单层膜、 $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Si}/\text{SiO}_2$ 三明治结构、 $\alpha\text{-SiN}_x/\alpha\text{-Si}/\alpha\text{-SiN}_x$ 三明治结构、 $\alpha\text{-Si}/\text{SiO}_2$ 多层结构薄膜样品,采用准分子脉冲激光结合移相光栅掩模技术,成功制备出大面积分布的纳米硅颗粒和一维、二维图样化的纳米硅阵列分布,通过原子力显微镜分析,大面积纳米硅颗粒密度高达 $1.3 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 。通过改变 α -Si 层厚、

激光能量密度、光栅周期等条件，我们可得到不同尺度特征的纳米硅分布。利用 AFM 这一分析手段，我们详细分析了衬底表面、原始淀积样品表面和晶化样品表面的特征，获得了纳米硅的颗粒形貌、晶粒大小、尺寸分布等信息，表明了利用 AFM 技术分析纳米硅的可行性及优越性。

- 2、利用激光诱导晶化方法使上述制备的 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构中的超薄 $a\text{-Si:H}$ 层发生相变，形成大面积、高密度分布的纳米硅颗粒。通过 Raman scattering、cross-section TEM 和 plane-TEM 研究了激光能量密度对 $a\text{-Si:H}$ 层晶化过程的影响，并探讨了结晶机理。对栅绝缘层为 $a\text{-SiN}_x/\text{nc-Si}/a\text{-SiN}_x$ 双势垒的 MIS 结构样品，利用 C-V 测量的方法对研究其电荷存储特性以及偏压、层厚等因素对存储特性的影响，并探讨了以一维或二维阵列分布的 nc-Si 层替代大面积 nc-Si 薄膜以减小电极下 nc-Si 数目的可能性。
- 3、采用 PECVD 技术和等离子体氧化的方法原位制备 $a\text{-Si:H}/\text{SiO}_2$ 多层膜，并利用激光晶化技术获得 nc-Si/SiO₂ 多层膜，通过 Raman 谱、平面 TEM 和 AFM 等手段来表征多层薄膜样品的微结构特性，尤其利用 Raman 谱的高斯拟合分析计算了样品的结晶程度，发现样品的最高结晶度可达 0.885。通过光致发光(PL)谱研究了激光晶化得到的 nc-Si/SiO₂ 多层膜的光学性质，初步探讨了激光能量密度对多层膜发光性质的影响。

南京大学研究生毕业论文英文摘要首页用纸

**THESIS: The microstructure and opto-electro characterization of
nc-Si film fabricated by laser induced crystallization**

SPECIALIZATION: Microelectronics and Solid State Electronics

POSTGRADUATE: Zou Hecheng

MENTOR: Professor Huang Xinfan

Microelectronic technology, whose core is integrated circuit (IC), has made great advances since 1960s, and led human being into information era. Today, silicon is the main material in microelectronic industry, and silicon-based devices have a share of 95% in the market. With the development of microelectronic technology, the feature size of devices become smaller and smaller. It leads the devices step into the region of nanoelectronics. Nanoelectronic devices are promising not only due to their smaller size and low energy consuming, but also for their breakthrough of their operation principle based on quantum effects, which will greatly improve the performance of the devices.

The key step of fabricating silicon-based nanodevices is to prepare nc-Si arrays which are uniform in size and controllable in position. Excimer pulsed laser combined with phase-shifting grating mask (PSGM), which is compatible with modern microelectronics technology, is employed to obtain large-area, one dimensional (1D) and two dimensional (2D) nc-Si arrays from amorphous silicon layer in the film fabricated in plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) system. We analyzed the microstructure of the irradiated samples by Raman scattering, transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM) and electron diffraction (ED).

The main results are as following:

1. We fabricated a-Si single-layer, SiO_2 /a-Si/ SiO_2 sandwiched structure, a-SiN_x /a-Si/ a-SiN_x sandwiched structure, a-Si/ SiO_2 multi-layer films which contain ultra-thin a-Si

layer on Si, SiO₂/Si and quartz substrates in PECVD system and obtained nc-Si by using the technique of excimer pulsed laser combined with PSGM. We obtained large-area, 1D, 2D nc-Si crystal distribution of different feature size by change the thickness of the a-Si layer, laser energy density and the periodicity of PSGM. Then we analyze the crystal surface of the nc-Si arrays through AFM. The results show that AFM is very good for analyzing nc-Si crystal formed by laser irradiation.

2. By laser irradiation, we obtained large-area high-density nc-Si crystals distribution in a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x sandwiched structure. Then we analyzed the influence of the laser energy density on the crystallization process by employing Raman scattering and TEM. We fabricated MIS structure whose gate layer consists of a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x sandwiched structure and study its charge storage by C-V measurement. We analyzed the influence of bias voltage and thickness of nc-Si layer on the charge storage. Then we substituted 1D or 2D nc-Si arrays for large-area nc-Si crystals for decreasing the number of nc-Si crystals under the electrode.
3. We obtained nc-Si/SiO₂ multilayers from a-Si/SiO₂ multilayers, which are fabricated by deposition of a-Si and in-situ plasma oxidation method, by laser irradiation. The results of Raman scattering, plane TEM and AFM show that nc-Si crystals formed in the a-Si layer. Particularly, by fitting Raman spectra with Gaussian curves, we calculated the crystallinity fraction ratio of the irradiated samples. We study the influence of laser energy density on the light-emitting properties by PL spectrum.

第一章 绪 论

1.1 纳米硅薄膜的研究意义与应用前景

1906年,真空三极管的发现将人类带入了电信号处理工业时代,使得收音机、电视和其他消费电子类产品迅速出现,并直接促成1947年世界上第一台电子计算机的发明;1947年,晶体管的发现促成了固态电子时代的诞生;1959年,第一块集成电路在德州仪器公司问世,将人类带入信息技术时代。此后,以集成电路为核心的微电子工业迅猛发展,在计算机、通讯和航空航天等经济领域均取得了重大突破,深刻地改变了人们的生产、生活和工作方式,而硅作为微电子工业主导材料的地位也逐渐被确立。

当前,硅材料在微电子产业中占据着核心地位。硅基器件在半导体产业中占超过95%的市场份额,成为超大规模集成电路的基石。与其他半导体材料相比,硅具有独特的优点:首先,硅表面容易形成结构高度稳定的 SiO_2 钝化层,可以作为集成电路器件的保护层,使得在硅片上制造各种器件结构成为可能;其次,硅的临界切应力较大,是少数能得到无位错单晶的材料之一,而无位错单晶是制造固体电子器件的基本要求。另外,半导体硅在自然界含量丰富,工艺技术发展已相当成熟。据预测,硅材料还将主导微电子工业至少二十年。

根据著名的摩尔定律,集成电路的芯片集成度每三年提高四倍,加工特征尺寸缩小 $\sqrt{2}$ 倍。按照这种预测,微电子器件集成度还将不断提高,芯片上的功能元件特征尺寸将继续不断减小:2004年芯片的主流工艺水平已达 $0.13\ \mu\text{m}$,90 nm工艺已经投产;2005年最小线宽将进入65 nm范围,开始步入纳米时代[1],芯片上的功能元件的特征尺寸步入纳米电子学的范围。为了应对这种情况,研究人员开始了基于纳米硅(nc-Si)的纳米电子器件的研究。与现有的微电子器件相比,纳米电子器件工作原理将基于量子特性,功能将有极大的改进,具有更低的功耗、更快的开关速度、更高的存储密度以及更高的集成度。

nc-Si薄膜是指由大量纳米尺度(10 nm左右)的硅晶粒构成的一种纳米固体材料,其组分由晶态和非晶态构成,晶粒之间存在大量的界面原子,这种界面对纳米材料的

结构和物性具有重要影响。相对于体材料,具有大的表面体积比的 nc-Si 材料结构发生了重大的改变,导致其光电性能发生重大变化,如光学能隙展宽[2],光致、电致发光[3, 4]及共振隧穿等,这都是由于 nc-Si 的量子限制效应[5]引起的。这些特性被期待应用于新型光电子器件和大规模集成电路上。

而 nc-Si 实际应用于纳米器件领域的前提是如何制备出高质量、有序分布的硅量子点[6],不仅要求硅量子点的尺寸可控,分布均匀,表面有效钝化,而且制备方法需要尽量简单易行、可重复。世界各地有许多研究小组都在致力于研究如何制备出具有实用价值的硅量子点,而其关键在于寻求一种既能与标准微电子工艺兼容,又能精确控制硅量子点的尺寸,同时能够控制量子点的空间分布的新技术,这是当前 nc-Si 制备和应用研究领域的热点之一。我们小组采用激光诱导晶化结合移相光栅掩模技术,在样品中成功制备出定域分布的纳米硅阵列,且制备过程简单,效率高,与标准微电子工艺相兼容,是很有应用前景的一种制备方法。

1.2 纳米硅薄膜制备技术概述

制备nc-Si量子点的方法多种多样,常用的有以下几种: 1. SiH_4 和 H_2 的微波等离子离解,离解后产生的硅粒子通过一个收缩-放大的喷嘴淀积在衬底材料上[5]; 2. 利用化学气相沉积或分子束外延的方法来直接制备nc-Si颗粒[7、8]; 3. 利用Si离子注入技术,并经退火后形成nc-Si晶粒[9]; 4. 采用多种退火方法使得厚度在纳米量级的非晶硅薄膜材料结晶,形成nc-Si量子点[10-12]。分子束外延技术所需设备昂贵,速度缓慢,无法满足大规模生产的需求,难以实现实用化。离子注入技术得到的硅量子点尺寸分布较差,退火方法成本低廉,技术简单,结合其技术可控制硅量子点尺寸分布,成为了当前制备纳米硅量子点的主流方法之一。通常退火技术包括了常规热退火、瞬态热退火和激光退火。

从未来纳米器件实用化的角度来看,除了要求硅量子点尺寸均一外,同时也需要对量子点的空间分布进行有目的的控制,即形成量子点的有序图样。控制分布位置的常规方法有: 1、利用层状结构实现纳米硅颗粒纵向位置的确定; 2、采用掩膜技术,定域形成硅颗粒。作为目前制备nc-Si量子点的常规方法之一的热退火技术只能实现全片晶化,不能控制量子点在平面内的空间分布;而激光退火结合掩膜技术,则

可以定域形成量子点,而且完全同微电子工艺兼容,因此在有序量子点的制备以及未来器件实用性方面激光退火形成量子点的方法具有独特的优势。

1.3 纳米硅薄膜常用微结构分析方法简介

Raman 散射谱被认为是 Si 微结构表征最强有力的手段,常用来分析样品中的 a-Si 的晶化情况 [13-16]。众所周知, a-Si 的 Raman 散射谱有四个峰构成,如图 1.1 (a) 所示,最强的峰为位于 480 cm^{-1} 处的 TO (恒光学) 模声子峰,其他的峰分别位于 380 cm^{-1} (纵光学模, LO)、 310 cm^{-1} (纵声学模, LA) 和 150 cm^{-1} (横声学模, TA),而 c-Si 的 Raman 峰为位于 520 cm^{-1} 处近洛伦兹形状的尖锐峰,半高宽约为 3 cm^{-1} ,如图 1.1 (b)。对于 nc-Si 而言,由于存在声子限制效应,TO 声子峰展宽且向低频移动,同时 480 cm^{-1} 处的宽广的非晶峰减弱或消失,我们可以通过晶化峰的位置估算纳米硅颗粒的尺度。利用高斯分峰拟和分析,可以估算样品的晶化比。Raman 峰也受薄膜中应力以及测量过程中激光辐照所引起样品温度变化的影响。总之,Raman 散射谱是一种对原子局域分布非常敏感的探测手段。实验中所用仪器型号为 T64000,激发光源为 Ar 离子激光,波长 $\lambda = 488\text{ nm}$,功率 $P=15\text{ mW}$,测量面积约 $100\mu\text{m}^2$ 。

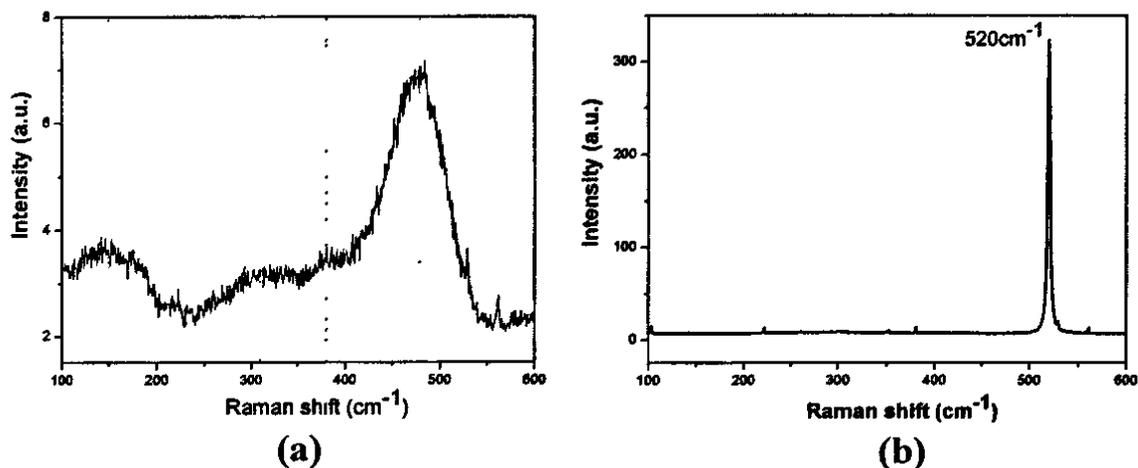


图 1.1 非晶硅(a)及单晶硅(b)的 Raman 谱

原子力显微镜 (AFM) 在观察纳米硅方面有独特的优势,能够对纳米硅表面进行直接观测,获得其表面的详细尺度信息,并且其使用环境广,在表面观测、纳米加工、原子搬移等方面获得了广泛的应用,我们将在第二章继续加以说明。AFM 的型号为 Nanoscope III system (Digital Instruments, USA),工作模式主要为接触模式。

光致发光 (PL) 方法, 能直观显示半导体材料的带隙宽度, 具有非接触、无损伤、灵敏度高、重复性好等优点, 是研究半导体材料中杂质、缺陷及其特性分布的有效手段。用不同的激发光源将电子从价带激发到导带产生非平衡电子空穴对, 其退激发的电子空穴辐射复合导致发光。光致发光的激发源有连续带、单色光、激光脉冲等。光致发光谱分为两大类: 一是激发谱, 即对于某一发光谱线或谱带强度在激发光波长变动情况下的改变, 另一类为发光光谱, 即固定激发光源处于一定的波长条件下半导体材料发光强度按波长的分布。本论文为发光光谱, 测试仪器与 Raman 散射谱相同, 激光功率为 30 mW。

透射电子显微镜 (TEM) 是基于电子聚焦的原理做成的。电子束穿过薄膜试样后, 不同的薄膜组分对电子束的散射能力不同, 未经散射的电子构成背景, 因此电子携带了试样的大量信息, TEM 再将这些信息转变为不同衬度的像, 衬度决定于样品各部分对电子的不同散射特性。电子透过样品的能力与电镜工作电压成正比。供 TEM 分析用样品又可分为两类: 剖面 TEM 样品和平面 TEM 样品。我们还可以进行电子衍射 (ED) 的观察以判定样品的晶化情况, 并计算晶粒的择优取向。TEM 的型号为 JEM200CX。本论文中主要用来分析样品晶化前后微结构的变化。

扫描电子显微镜 (SEM) 用来观测辐照后样品的表面形貌。SEM 是利用细聚焦的电子束在固体表面扫描, 激发出二次电子等信号经放大, 在阴极射线管上产生样品表面形貌的图像。它可观测的区域要比 AFM 大, 且观测的速度和效率皆比 AFM 高, 但是不适用于非导电物质的测量, 且要求在真空条件下完成, 这限制了它的应用范围。本文所使用的是 LEO-1550 型 SEM。

1.4 本论文的研究思路和主要内容

本论文从等离子体增强化学气相淀积 (PECVD) 法制备的含超薄 a-Si:H 层的薄膜样品出发, 以与硅平面工艺相兼容的激光晶化技术为手段, 制备出包含纳米硅的薄膜材料, 并研究其结构特性、电荷存储和发光特性。

本论文的主要研究内容分为三部分, 在第一部分工作中, 主要介绍利用 AFM 来研究超薄 nc-Si 膜、SiO₂/nc-Si/SiO₂ 三明治结构、a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x 三明治结构、nc-Si/SiO₂ 多层膜的表面结构。首先在 PECVD 系统中淀积含 a-Si 层的薄膜样品, 然后

利用激光诱导晶化或者热退火方法获得上述四种纳米硅薄膜，然后通过 AFM 等手段研究 nc-Si 的结构特征，获得 nc-Si 的表面形貌、晶粒大小、尺寸分布等信息，并讨论了应用 AFM 分析纳米硅的优越性。

在第二部分工作中，利用激光诱导晶化方法使 a-SiN_x/a-Si:H/a-SiN_x 三明治结构中的超薄 a-Si:H 层发生相变，形成大面积、高密度分布的纳米硅颗粒。通过拉曼光谱 (Raman)、剖面透射电子显微镜 (cross-section TEM) 和平面透射电子显微镜 (plane-TEM) 研究了激光能量密度对 a-Si:H 层晶化的影响，并分析了其晶化过程。然后对含 a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x 双势垒结构的 MIS 结构样品，利用 C-V 测量的方法研究其电荷存储特性，并研究了偏压、层厚等因素对电荷存储的影响。

在第三部分工作中，采用 PECVD 技术和等离子体氧化的方法原位制备 a-Si:H/SiO₂ 多层膜，并利用激光晶化技术制备出 nc-Si/SiO₂ 多层膜，通过 Raman 谱、剖面 TEM 和 AFM 等来表征多层薄膜样品的结晶性质与微结构特性。使用光致发光 (PL) 谱初步研究了激光晶化得到的 nc-Si/SiO₂ 多层膜的光学性质，研究了激光能量密度对发光性质的影响。

参考文献:

- [1]、 M. Leong, B. Doris, J. Kedzierski et al., Science **306** (2004) 2057
- [2]、 S.Furukawa,et al., Phys.Rev.B, **38** (1988) 5726
- [3]、 M.Ruckschloss,et al., Appl.Phys.Lett. **63** (1993) 1474
- [4]、 X.Zhao, O. Schoenfeld, Y. Aoyagi et al., Appl.Phys.Lett. **65** (1994)1290
- [5]、 H. Tagagi, H. Ogawa, Y.Yamazaki et al., Appl.Phys.Lett. **56** (1990) 2379
- [6]、 L. Tsybeskov, MRS Bulletin **4** (1998) 33
- [7]、 G. Nicotra, R. A. Puglisi, S. Lombardo, et al., J. Appl. Phys. Lett. **95** (2004) 2049
- [8]、 Y. Hirano, F. Sato, S. Aihara, et al., Appl.Phys.Lett. **79** (2001) 2255
- [9]、 K. Luterova, I. Pelant, I. Mikulskas et al., J. Appl. Phys. **91** (2002) 2896
- [10]、 M. Zacharias, J. Blasing, K. Hirschman et al., J. Non-Cryst. **266** (2000) 640
- [11]、L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, S. P. Dutttagupta et. al., Appl. Phys. lett. **72** (1998) 43
- [12]、 M. C. Rossi, S. Salvatori, M. Burchielli et. al., Thin Solid Film **383** (2001) 267
- [13]、 V. A. Volodin, M. D. Efremov, V. A. Gritsenko et. al., Appl. Phys. lett. **73** (1998) 1212
- [14] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi, Appl. Phys. lett. **90** (2001) 4175
- [15] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, Solid State Commun. **39** (1981) 625
- [16] E. Anastassakis and E. Liarokapis, J. Appl. Phys. **62** (1987) 3346

第二章 纳米硅薄膜的原子力显微镜分析

2.1 引言

近年来, 纳米半导体材料尤其纳米硅(nc-Si)在光电子领域中的研究日益引起人们的广泛关注。人们已经采用多种方法成功地制备出了nc-Si颗粒[1-8]。而如何检测与评价制备的nc-Si质量, 如nc-Si的位置分布、晶粒大小以及晶粒密度等, 是其应用过程的一个关键环节。

目前, 对nc-Si的检测技术主要有以下几种: 激光 Raman 光谱, 平面投射电子显微镜(plane-TEM)、剖面投射电子显微镜(cross-section TEM)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)等。激光 Raman 光谱法是一种间接的方法, 用于判定nc-Si是否形成以及其平均尺度的确定, 不能够直接对nc-Si颗粒进行观察; 剖面 TEM 分辨率较高, 可以看到样品的晶格相, 但视野较小, 不能观察到大量的晶粒并且样品制备复杂, 效率较低; 平面 TEM 样品不易制备, 成功率低; SEM 视野宽广, 可以看到大面积的晶粒, 但要求样品具有导电的表面, 并且需要置于真空环境中, 这限制了它的应用范围; AFM 对样品制备几乎没有要求, 并且可以直接观察样品表面, 分辨率高, 可获得三维图象。所以, 就观测nc-Si而言, AFM 是一种比较理想的检测手段。

在本章中, 我们先在等离子体增强化学气相淀积(PECVD)系统中淀积含非晶硅(a-Si)的超薄 a-Si:H 薄膜、SiO₂/a-Si:H/SiO₂ 三明治结构、a-SiN_x/a-Si:H/a-SiN_x 三明治结构和 a-Si:H/SiO₂ 多层膜样品, 然后利用激光辐照或热退火的方式将其晶化, 在样品中的 a-Si:H 层内形成nc-Si颗粒。主要利用 AFM 方法分析nc-Si薄膜的表面结构, 同时, 也通过 SEM、TEM 等手段对样品进行了观测。

2.2 原子力显微镜分析技术简介

原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)[9, 10]是一种用于观测样品表面形貌具有纳米级分辨率的扫描探针显微镜, 其横向分辨率为 0.1 ~ 0.2 nm, 纵向分辨率可高达 0.01nm。它不仅能像扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)[11, 12]那样从原子尺度上对导体、半导体表面进行成像, 而且能获得诸如玻璃、陶

瓷等一大类非导体表面的微观结构，并可以在大气中、真空中和水中等环境下无损伤地直接观察物体表面，是对 STM 应用强有力的补充。所以自八十年代末出现以来，就取得了飞速发展，并在材料科学、生命科学和表面科学等领域获得了广泛的应用。

AFM 的工作原理如图 2.1 所示，当极尖锐的探针针尖接近样品表面时，针尖原子和样品表面原子将发生相互作用，与针尖垂直连接的对微小力极其敏感的微悬臂将发生形变，探测微悬臂的这种形变就可以间接反映探针和样品表面原子之间的作用力大小，进而获得针尖与样品某一点之间的距离。利用针尖在样品表面的反复扫描，就得到了样品某一特定区域的表面形貌特征。

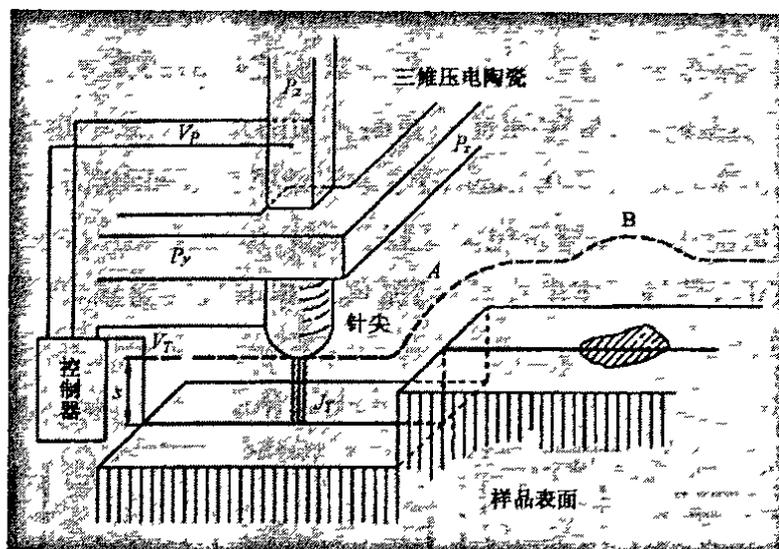


图 2.1 AFM 测量原理示意图

AFM 有三种常用的工作模式，分别为接触模式 (Contact Mode)、拍击模式 (Tapping Mode) 和非接触模式 (Non-contact Mode)，其中接触模式下针尖原子与样品表面原子间距离最近，非接触模式原子间距离最远。接触模式由于其扫描速度快、分辨率高而获得广泛的应用。

AFM 的发明是出于观测非导体表面的需要，发展至今，不但能观测各种材料表面，获得样品表面的粗糙度，颗粒大小等尺度信息，而且 AFM 已经用于纳米微结构的精密加工和原子操纵，使超精密加工达到了精度的极限。由于纳米级微结构的加工，直接影响微型机械、纳米电子学和微机电系统的发展，因此 AFM 在这方面的应用日益受到重视。

在本章中，我们利用 AFM 观察样品在晶化前后表面形貌的变化。通过 AFM 自带软件进行图像分析，可以获得原子级分辨率的三维图象以及样品表面的平坦度、颗粒尺寸、颗粒高度等重要的表面信息。

2.3 纳米硅薄膜样品的制备及 AFM 分析

2.3.1 纳米硅薄膜样品的制备

样品的制备是实验过程中的关键环节，制备过程中的每一个细节都直接影响着薄膜质量的好坏，尤其半导体样品，在制备过程中对环境洁净度有极高的要求。在淀积薄膜前，先将衬底片（硅片和石英）采用标准 RCA 方法清洗，以除去衬底片表面的微小颗粒、有机和无机残余物。清洗后的衬底片放在烘箱中烘干备用。

半导体薄膜材料的制备多采用化学气相淀积（Chemical Vapor Deposition 即 CVD）技术，它是指单独或综合地使用热能、等离子、紫外线辐射或其他能源使气相状态的化学物质发生化学反应并生成稳定的固态物质的一类工艺过程。按照激活反应分子能量的不同，化学气相淀积技术可分为热激发化学气相淀积（Thermally-activated CVD）、等离子体增强化学气相淀积（Plasma-enhanced CVD）、光增强化学气相淀积（Photo CVD）、激光诱导化学气相淀积（Laser-induced CVD）、电子束化学气相淀积（Electron-beam assisted CVD）和离子束化学气相淀积（Ion-beam CVD）。薄膜淀积过程一般可以分为三个阶段：汽相粒子的形成，汽相粒子从源到基片的输运，基片表面上固态薄膜的形成。

本论文采用 PECVD 法制备原始样品，这种方法是利用低压下气体辉光放电来激活反应气体分子，在衬底材料上发生化学反应淀积出固态薄膜的一种技术，其特点为淀积时的衬底温度低，淀积速度慢，薄膜厚度易于控制，因而具有广泛的应用。

本章所用的样品结构主要包括以下几种：1、超薄 a-Si:H 膜；2、SiO₂/a-Si:H/SiO₂ 三明治结构；3、a-SiN_x/a-Si:H/a-SiN_x 三明治结构；4、a-Si:H/SiO₂ 多层薄膜。这些样品均在 PECVD 系统中淀积，其中 a-Si:H 层淀积时，反应气源为纯硅烷（SiH₄），SiO₂ 层的淀积通过 a-Si:H 层的等离子体原位氧化来获得，a-SiN_x 层的淀积通过分解 SiH₄ 和 NH₃ 的混合气体来完成。其中射频源的频率保持在 13.56 MHz，衬底温度恒

为 250℃。衬底材料为单抛 Si 片、SiO₂/Si 和熔凝石英片。

从 a-Si 薄膜出发制备 nc-Si 的方法有许多种,比较常用的是通过热退火和激光辐照两种方法来获得 nc-Si 薄膜,其中热退火法需要能耐高温的衬底,并且处理时间较长;激光辐照法衬底温度不明显升高,并且瞬间完成,效率高,还能够实现定域晶化。

热退火法采用常规管式退火炉,作如下退火处理:将退火炉温度从室温升至预定温度,同时通入 N₂ 作为保护气体,将样品在炉口预热一分钟左右,然后再逐步缓慢地送入退火炉恒温区中,退火时间自 30 分钟至 90 分钟不等,之后将样品从炉中缓慢拉出,在炉口进行降温。由于生长的样品中含有较多的氢,为防止高温下氢的大量溢出对薄膜样品表面造成损伤,我们在退火之前对样品进行 400℃、N₂ 保护下 30 分钟的预脱氢处理。

激光辐照法(详见第三章)利用准分子激光辐照薄膜样品表面,使之发生相变形成大面积 nc-Si 薄膜。选择不同的激光能量密度以获得最佳的晶化效果,即形成尺寸均一的 nc-Si 量子点。

为了实现对晶化区域空间位置的控制,在激光辐照光路中引入了石英材质的浮雕型移相光栅掩膜(PSGM),实现对激光能量密度的空间调制,使光强在样品表面形成周期性分布的能量密度场。实验中所用的 PSGM 周期为 1~2 μm 不等,槽深在 270 nm 附近(理想情况下槽深 $h = \lambda/2(n-1) = 276$ nm,其中石英折射率 $n = 1.45$,激光波长 $\lambda = 248$ nm)。图 2.2 为 PSGM 的 AFM 照片,其中 a 和 b 分别为一维光栅的平面和立体图像,c 和 d 分别为二维光栅的平面和立体图像,光栅的周期均为 2 μm,扫描区域均为 10 μm。可以看到,光栅的沟槽结构清晰,槽的底部平坦,边沿陡峭。为了观察大范围的光栅的周期性状况,我们采用光学显微镜观测了光栅的表面,放大倍数为 2500 倍,如图 2.3 所示。可以看出,光栅在大范围内周期性良好。

在理想情况下,激光的能量受到光栅调制后,到达样品表面的能量密度成周期性分布。图 2.4 给出了光栅调制激光能量的原理图(a)和激光通过二维光栅后到达样品表面的能量分布图(b),b 中白色的区域为激光能量较强的区域。在激光能量密度大于 a-Si:H 发生固相晶化所需能量密度阈值的区域发生晶化。通过调节入射光能量大小或聚焦柱面透镜的聚焦程度,可以调节到达样品表面的激光能量分布,从而可以调节晶化区域的大小,即晶化区域的直径,也就是定域晶化。

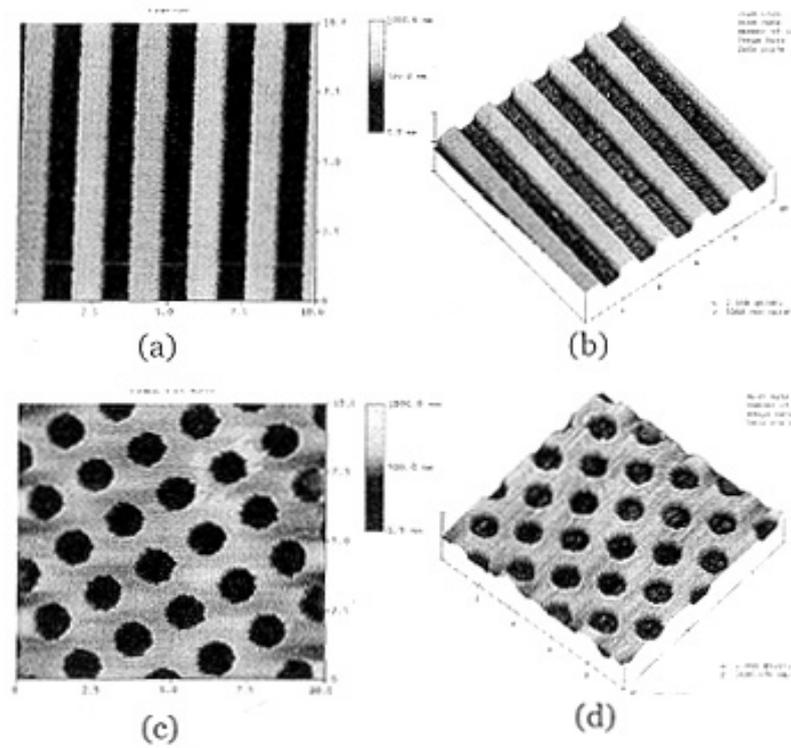


图2.2 周期为 $2\mu\text{m}$ 的移相光栅原子力显微镜图像：(a)一维平面图，(b)一维立体图，(c)二维平面图，(d)二维立体图。

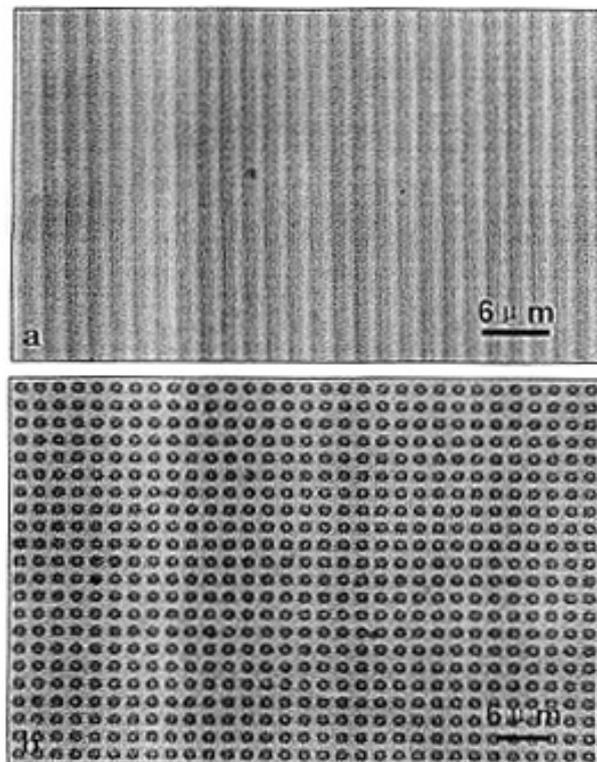
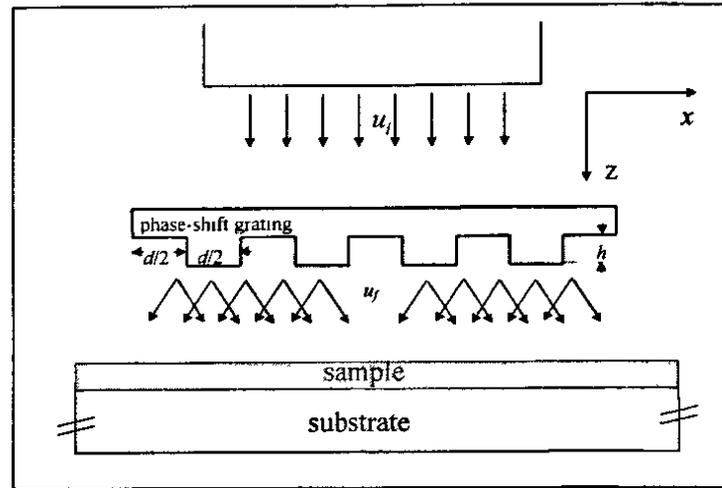
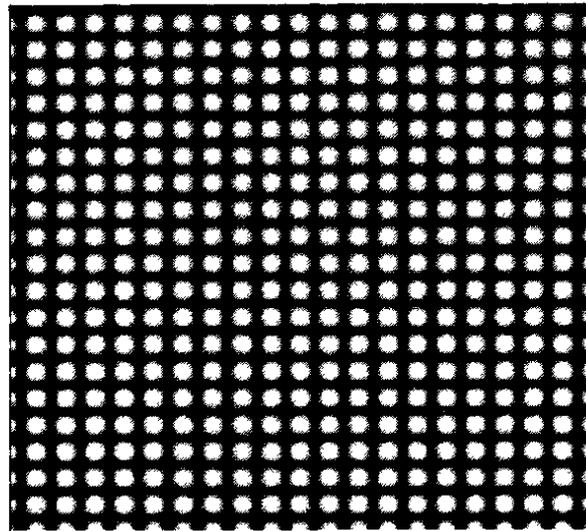


图2.3 周期为 $2\mu\text{m}$ 的移相光栅光学显微镜图像：(a)一维，(b)二维



(a)



(b)

图 2.4 移相光栅调制激光能量的原理图(a) 及理想情况下激光通过二维移相光栅后到达样品表面的能量分布图 (b)。

2.3.2 纳米硅薄膜的 AFM 分析

1、衬底片表面

在 AFM 的 Contact 模式下观测了作为衬底的剖光硅片、剖光石英片和抛光硅片热氧化(氧化片)后的表面形貌。如图 2.5 所示,给出了它们表面的平面图,其中 a 为单抛硅片, b 为抛光石英片, c 为氧化片(氧化厚度约 600 nm, 具体条件见第四章)。扫描区域分别为 $1\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 和 $5\mu\text{m}$ 。抛光硅片表面极为平坦,平均粗糙度只有 0.19

nm，抛光石英片的表面很不平坦，并且有大的起伏，粗糙度高达 1.7 nm，氧化片表面平坦度与硅相当，粗糙度为 0.20 nm。所以，抛光的硅表面和氧化片是较为理想的薄膜衬底平面，有助于表面平坦薄膜的形成。

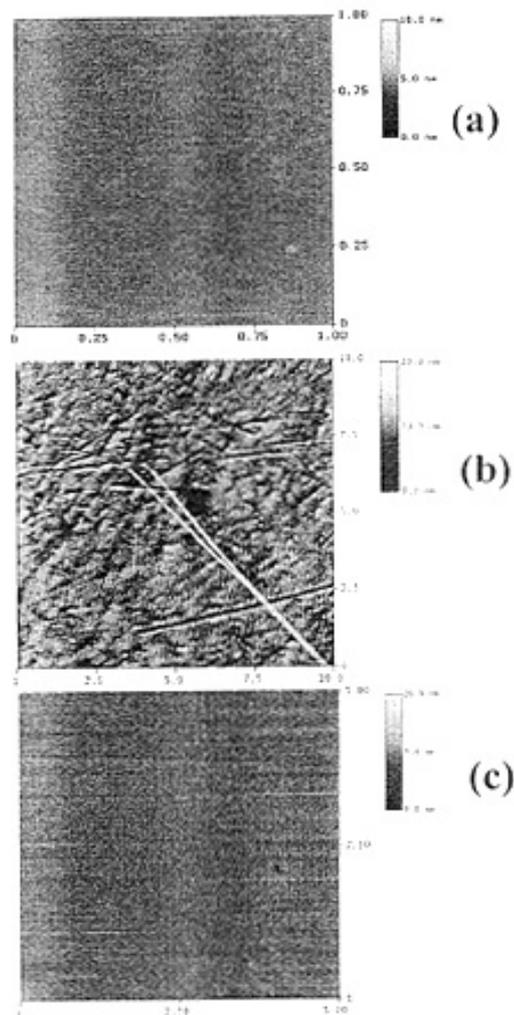


图 2.5 衬底表面的 AFM 平面图：a 单抛硅片，b 抛光石英片，c 氧化片

2、原始淀积样品表面

图 2.6(a)为采用 PECVD 方法在氧化片表面淀积单层超薄 a-Si:H 薄膜的表面形貌，表面较为平坦，粗糙度为 0.3 nm。b 和 c 分别为为单抛硅淀积 SiO₂/a-Si:H/SiO₂ 三明治结构和 a-Si:H/SiO₂ 多层膜的表面，也比较平坦，粗糙度都在 0.2 nm 附近。所以，采用 PECVD 技术淀积的样品表面较为平坦，粗糙度都在 0.5 nm 以下。但在另一系统中生长的 a-Si:H/SiO₂ 多层膜样品，如图 d，表面存在小颗粒，还没有找到比较合理的

原因。我们分析了其表面的起伏，粗糙度为 0.5 nm，如图 2.7 所示。

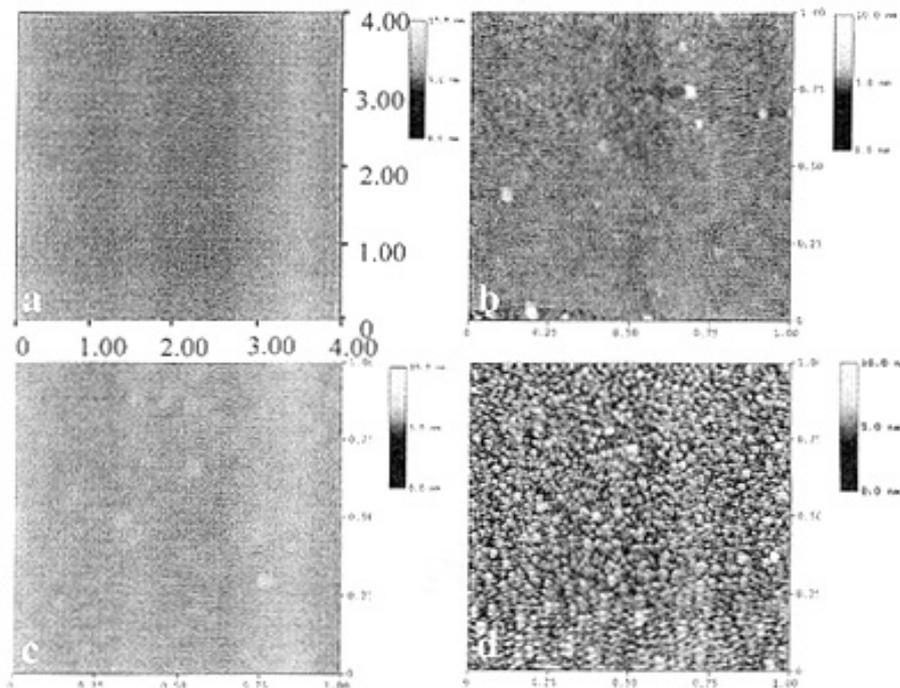


图 2.6 淀积在氧化片衬底上的超薄 a-Si:H(a)、单抛硅片上的 SiO₂ /a-Si:H/ SiO₂ 结构(b)、单抛硅片表面的 a-Si:H/SiO₂ 多层膜(c 为 18 层, d 为 8 层)的表面形貌

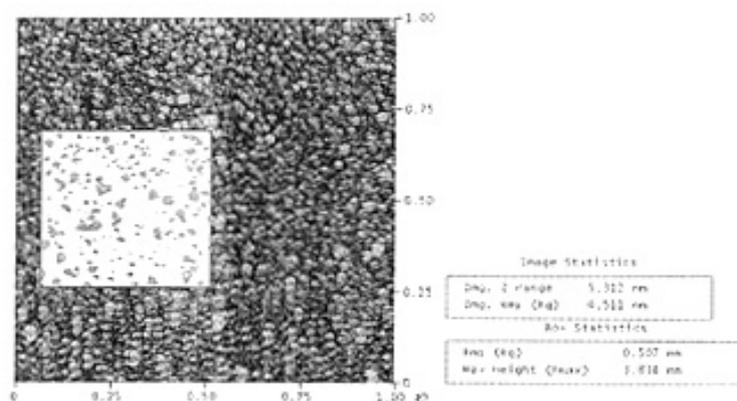


图 2.7 淀积在单抛硅片表面的 a-Si:H/SiO₂ 多层膜结构起伏表面的粗糙度分析

3、晶化样品表面

利用准分子脉冲激光辐照氧化片上的超薄 a-Si:H 样品表面，使表面 a-Si 层发生晶化，在表面层形成纳米硅颗粒分布。图 2.8 给出了各种辐照能量密度条件下所形成

的纳米硅颗粒。图 a 为经能量密度 500 mJ/cm^2 的激光辐照后的 AFM 图像，样品表面无明显起伏，表明该能量密度条件不能使样品发生晶态转变；图 b 和图 c 中为能量密度分别为 600 mJ/cm^2 和 650 mJ/cm^2 时的样品表面，样品表面明显有晶粒产生，且晶粒尺寸随激光能量密度增强而变大，晶化在固相状态下完成。晶粒纵向平均尺寸分别为 7 nm 和 10 nm ，横向尺寸分别为 16 nm 和 20 nm ，且晶粒面密度在 $10^{11}/\text{cm}^2$ 量级。图 d 中激光强度为 750 mJ/cm^2 ，可以看到有较大尺寸的硅晶粒出现，我们认为这源于液相晶化过程中的原子迁移，即 a-Si 层先被熔化为液态而后才发生结晶过程。

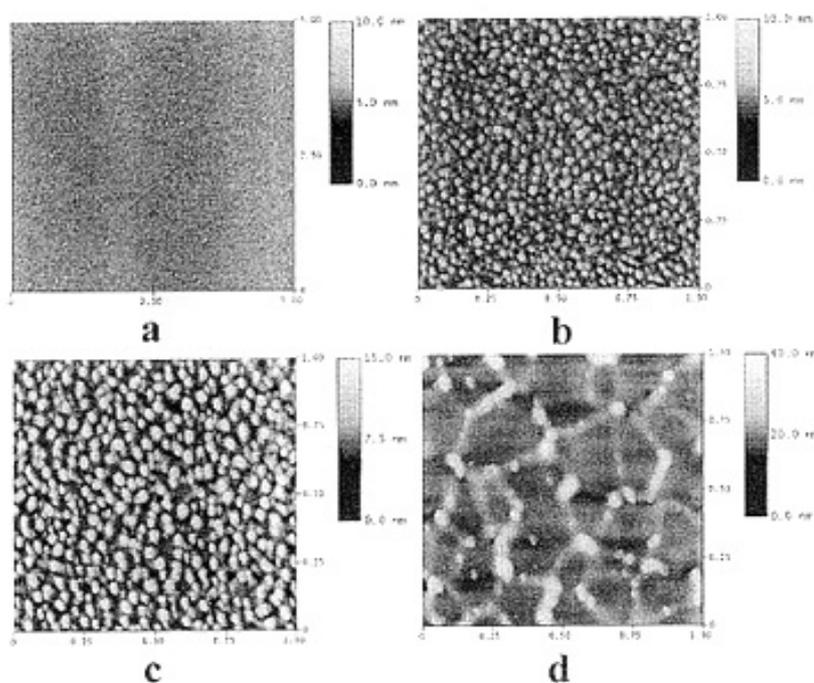


图2.8 a-Si:H/SiO₂/Si结构样品经不同能量密度激光辐照后的表面：
 (a) 500 mJ/cm^2 , (b) 600 mJ/cm^2 , (c) 650 mJ/cm^2 , (d) 750 mJ/cm^2 。

我们也利用激光辐照了 $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H/SiO}_2/\text{Si}$ 结构和 a-Si:H/SiO₂ 多层薄膜样品，使样品中的 a-Si:H 层发生晶化。为了观测晶化样品中所形成的纳米硅颗粒，我们利用 10% HF 溶液去除样品顶部的 SiO₂ 层。图 2.9 分别为两种辐照样品(a 为 $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H/SiO}_2$ 结构，b 为 $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}$ 多层膜)在除去顶 SiO₂ 层后的表面形貌。可以发现，除去顶层后明显地可以看到晶化所形成的纳米硅颗粒。

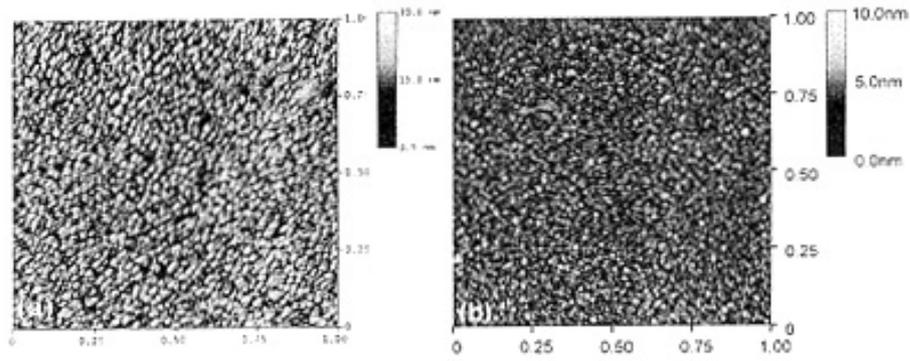


图 2.9 两种辐照样品(a 为 $\text{SiO}_2/\text{a-Si:H}/\text{SiO}_2$ 结构, b 为 $\text{a-Si:H}/\text{SiO}_2$ 多层膜)去除顶 SiO_2 层后的表面形貌

利用 AFM 的分析软件, 我们详细分析了所形成的纳米硅的尺度特征。如图 2.10 给出了 $\text{nc-Si:H}/\text{SiO}_2$ 多层膜去除顶层后的剖面分析图。原始样品起伏较小, 约为 0.3 nm, 去除顶层后起伏变大, 显示出纳米硅颗粒的起伏, 为 2.5 nm。纳米硅颗粒的横向尺度为 17.5 nm, 部分由于原子力显微镜的横向放大效应所引起。通过检测, 晶粒的面密度为 $1.3 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 。在图 2.11 中我们给出了晶粒横向尺寸分布图, 可以发现, 晶粒尺寸成高斯分布, 而小颗粒数目较少源于统计过程中小颗粒不易统计所致。

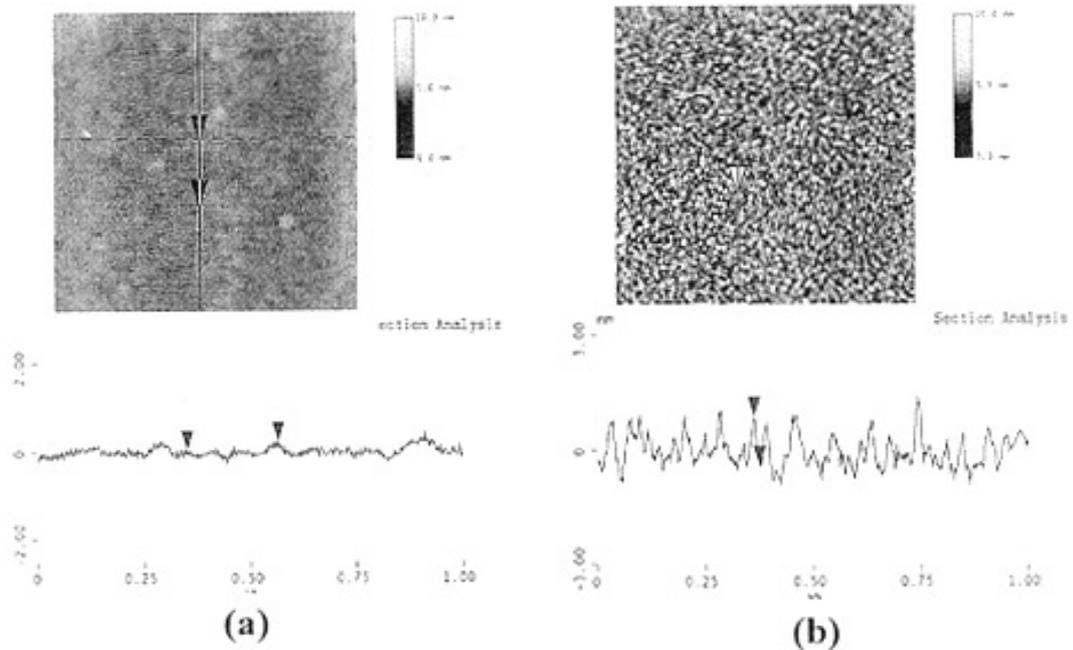


图 2.10 $\text{nc-Si}/\text{SiO}_2$ 多层结构去除顶 SiO_2 层前后的剖面分析

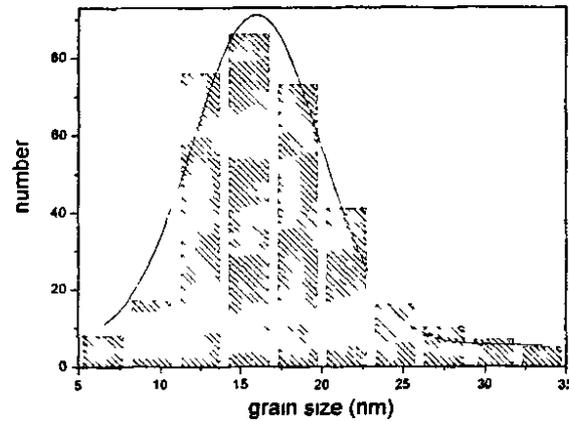


图 2.11 nc-Si/SiO₂ 多层结构去除顶 SiO₂ 层后的晶粒尺寸分布

图 2.12 为 nc-Si/SiO₂ 多层膜样品去除顶氧化层后的表面 AFM 图像，利用的是 tapping 模式，表面出现的晶粒整齐均一，横向尺寸为 45 nm，纵向尺寸为 4 nm。晶粒的横向尺度较大，这是由于采用的是 tapping 模式，样品与针尖的距离大于 contact 模式，分辨率较低，显示不了样品的小晶粒特征，故而显示的样品晶粒横向尺度较大，样品表面形貌光洁，颗粒均匀。

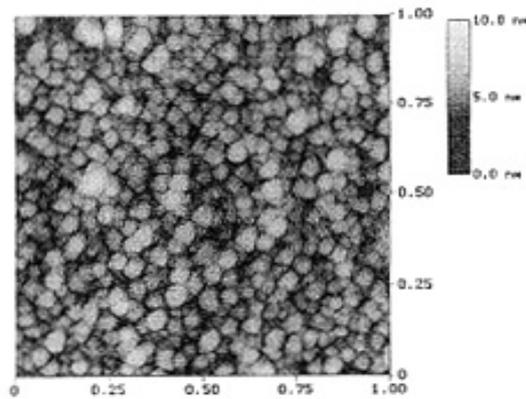


图 2.12 nc-Si/SiO₂ 多层结构样品去除顶 SiO₂ 层后 tapping 模式下的 AFM 表面形貌

采用结合移相光栅掩模的激光晶化技术，我们制备了一维和二维分布的纳米硅阵列。图 2.13 给出了样品经能量密度 370 mJ/cm² 的激光辐照后表面的平面图和剖面分析图，所形成的条纹周期为 2.8 μm，条纹的宽度为 120 nm，条纹的高度为 6 nm。

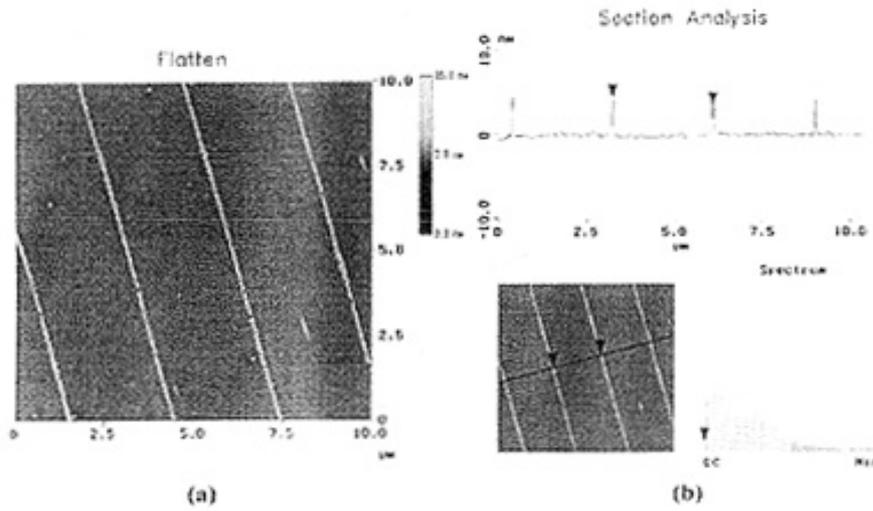


图 2.13 a-Si:H (4nm) /SiO₂/n-Si 样品经移相光栅调制的激光辐照后的 AFM 图，激光能量密度 370 mJ/cm²，(a)平面图 (b)剖面分析图

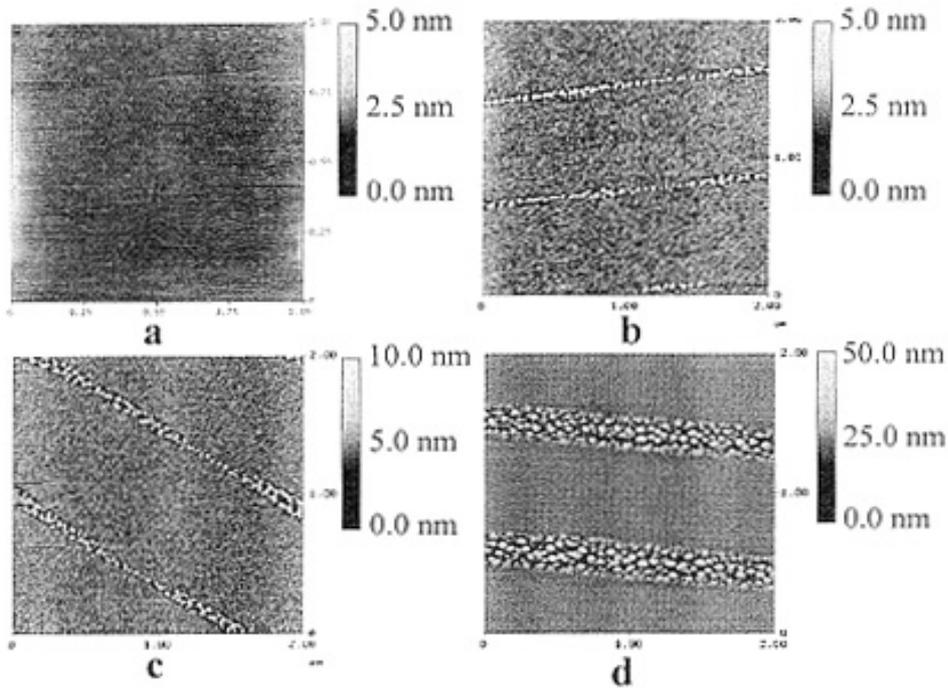


图 2.14 不同能量密度激光辐照前后的样品表面形貌的 AFM 照片。
(a)as-deposited; (b)230 mJ/cm²; (c) 270 mJ/cm²; (d)640 mJ/cm²

图 2.14 为 a-Si:H (4nm) /SiO₂/n-Si 样品经一维光栅调制激光能量的辐照表面，其中 a 为原始的平坦表面，b 为经能量密度 230 mJ/cm² 的激光辐照后的表面，出现了

小的晶粒一维阵列，条纹为单晶粒排列，其宽度为 50 nm，高度为 2 nm；c 为能量密度为 270 mJ/cm^2 时的样品表面，条纹变为双晶粒排列，宽度增加为 87 nm，高度变为 3 nm；d 为当能量增大到 640 mJ/cm^2 时的表面情况，这时条纹为多晶粒排列，宽度为 312 nm，高度为 13 nm。并且随着激光能量的增强，所形成的晶粒尺寸也逐渐增大。

我们也进行了 $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}/\text{SiN}_x$ 三明治结构二维辐照样品的观测。同样利用不同能量密度的激光辐照 $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}/\text{SiN}_x$ 薄膜样品，研究能量密度对有序分布的纳米硅阵列形成的影响。图 2.15 是激光辐照前后的样品表面形貌的 AFM 照片，a 为原始淀积样品表面，b、c、d 中的激光能量密度依次为 210 mJ/cm^2 、 220 mJ/cm^2 和 240 mJ/cm^2 。从 b 到 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增强而逐渐变大。在 b 中，突起区域的高度低于 5 nm，直径为 250 nm。由下面的 x-TEM 和 HREM 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 mJ/cm^2 时，突起区域的高度为 20 nm，但是考虑到原始淀积的 a-Si:H 厚度只是 10 nm，这时可以认为样品顶层的 SiN_x 层已经被破坏，这种现象在其他激光晶化实验中也观察到过。为了得到高质量的 nc-Si 并且避免表面损伤，在激光诱导晶化实验中该样品合适的激光辐照能量密度范围为 210 mJ/cm^2 到 220 mJ/cm^2 。

图 2.16 给出了样品在激光辐照后的表面 SEM 照片，辐照激光能量密度为 220 mJ/cm^2 。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 一致，每个圆斑的直径为 250 nm。

为了证实纳米硅颗粒在这些轻微突起区域中已经形成，进行了 x-TEM 分析，成功地观察到了突起区域的微结构（图 2.17），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。

我们也利用 AFM 观测了光栅的表面结构信息，如图 2.17 所示为光栅的剖面分析图。从图中可以看出，一维光栅的周期为 $1.914 \mu\text{m}$ ，槽深为 286.11 nm，槽的底部非常平坦；二维光栅的周期为 $1.895 \mu\text{m}$ ，槽深为 275.16 nm。c 中显示似乎光栅的底部不平坦，这是由于扫描过程中慢轴方向误差所引起。

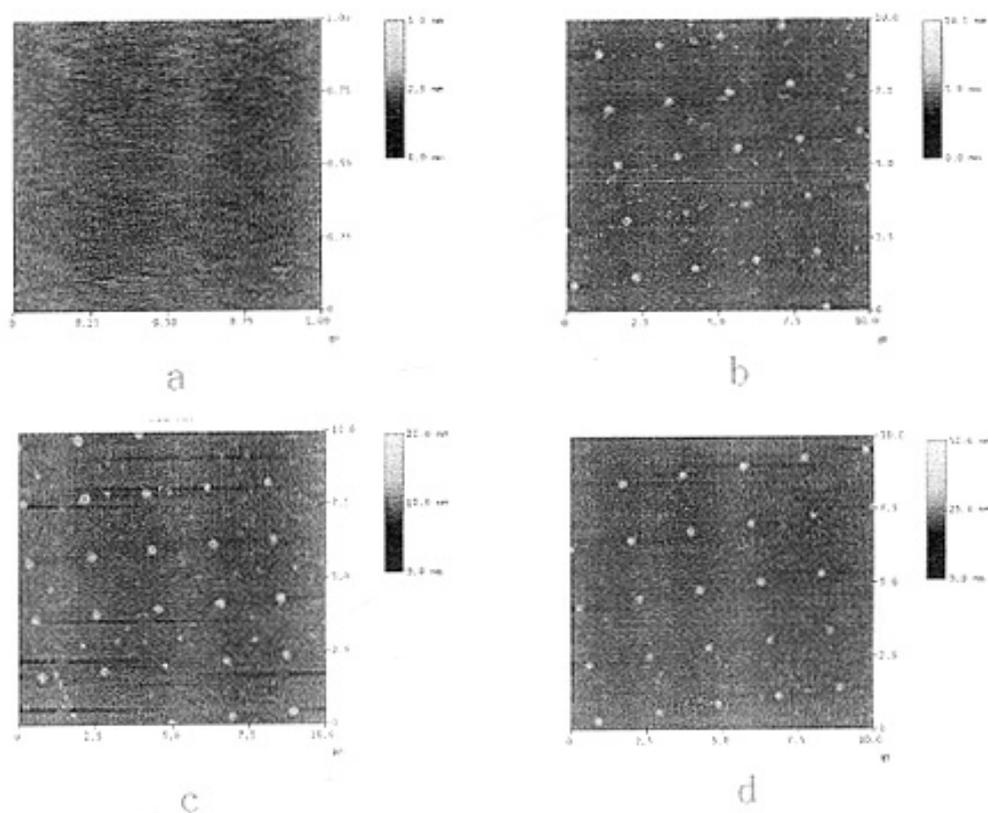


图 2.15 不同能量密度激光辐照前后的样品表面形貌的 AFM 照片。
 a as-grown ; b 210 mJ/cm^2 ; c 220 mJ/cm^2 ; d 240 mJ/cm^2

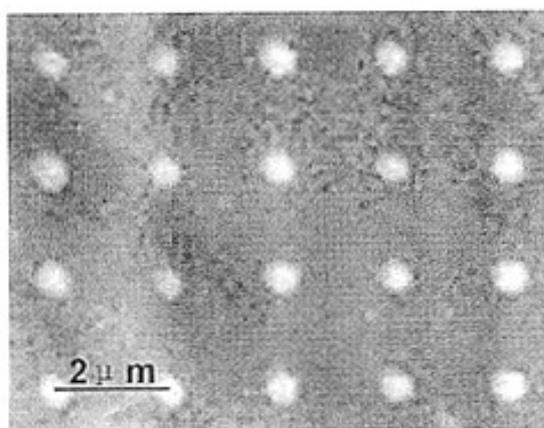


图 2.16 经过激光辐照后的 $\text{SiN}_x/\text{a-Si:H}/\text{SiN}_x$ 三明治结构样品表面的 SEM 照片。

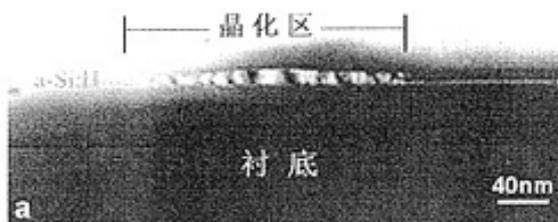


图 2.17 在超薄 a-Si:H 层中晶化区域的 HREM

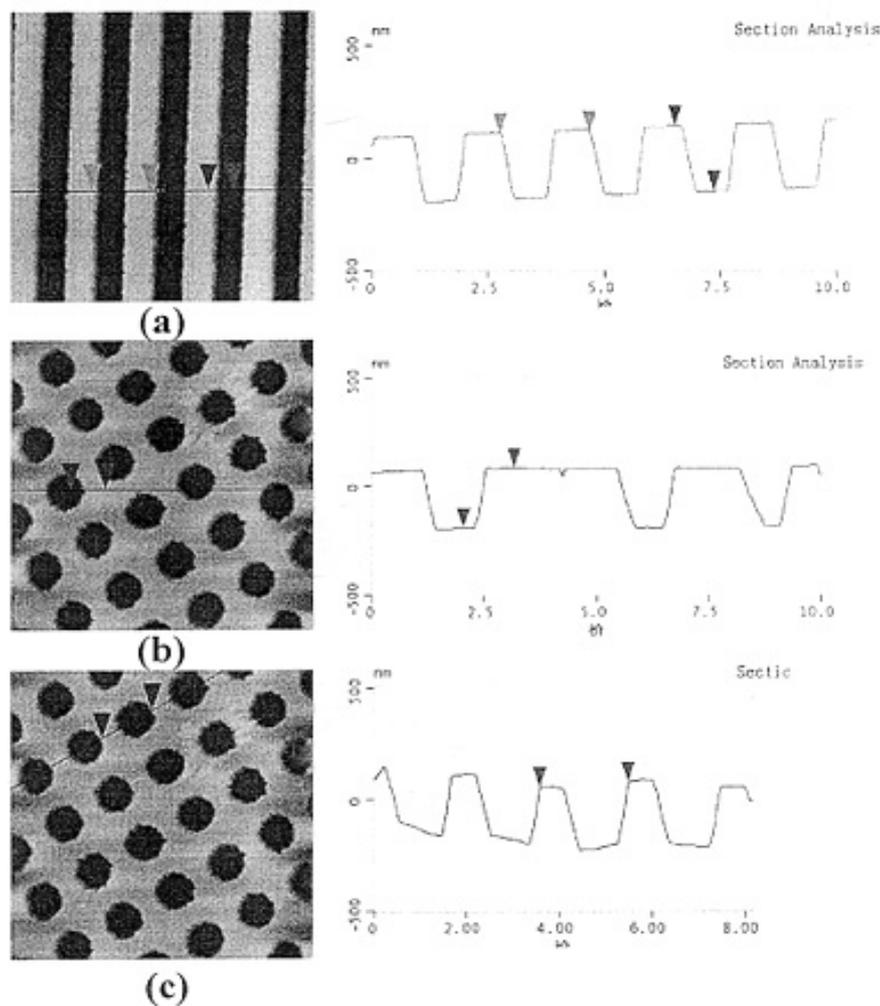


图 2.18 光栅表面结构的平面图和剖面分析图：(a) 一维；(b) (c) 二维

由以上的结果可知，通过脉冲激光晶化技术并结合移相掩膜我们得到了大面积、一维、二维图样化的晶化样品表面，并利用原子力显微镜成功观测到纳米硅颗粒。并且图样化表面的周期和所使用的 PSGM 的周期一致。这些晶化区域的分布位置与图样可由 PSGM 的几何形状确定，晶化区域的大小由能量密度控制，这表明采用激光

晶化方法得到的 nc-Si 颗粒的位置分布与图样是可控的。

小结

使用 PECVD 技术在单抛硅片、氧化片 and 熔凝石英片上制备超薄 a-Si:H 薄膜、 SiN_x /a-Si:H/ SiN_x 、 SiO_2 /a-Si:H/ SiO_2 三明治结构和 a-Si:H/ SiO_2 多层膜样品，利用脉冲激光晶化技术并结合移相光栅掩膜方法使 a-Si:H 层定域晶化，主要采用 AFM 分析样品表面形貌与微结构的变化。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。二维分布的 nc-Si 阵列的周期与 PSGM 的一致，都是设计值 2 μm 。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、瞬时得到有序分布的 nc-Si 阵列。综上所述，在各种制备 nc-Si 的方法中我们的方法是很有应用前景的。

参考文献：

- [1]、H. Tagaki, H. Ogawa, Y. Yamazaki et al., Appl. Phys. Lett, **56** (1990) 2379
- [2]、G. Nicotra, R. A. Puglisi, S. Lombardo, et al., J. Appl. Phys. **95** (2004) 2049
- [3]、Y. Hirano, F. Sato, S. Aihara, et al., Appl.Phys.Lett. **79** (2001) 2255
- [4]、K. Luterova, I. Pelant, I. Mikulskas et al., J. Appl. Phys. **91** (2002) 2896
- [5] L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Balooch et al., Phys. Rev. **B54** (1996) 5029
- [6]、M. Zacharias, J. Blasing, K. Hirschman et al., J. Non-Cryst. **266** (2000) 640
- [7]、L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, S. P. Duttgupta et al., Appl. Phys. lett. **72** (1998) 43
- [8]、M. C. Rossi, S. Salvatori, M. Burchielli et al., Thin Solid Film **383** (2001) 267
- [9] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, Phys.Rev. Lett. **56** (1986) 930
- [10] C. F. Quate, Surface Science **299/300** (1994) 980
- [11] G. Binnig, Rohrer, Phys.Acta. **55** (1982) 726
- [12] G. Binnig, et al., Phys.Rev. Lett. **50** (1983) 120

第三章 SiNx/nc-Si/SiNx 双势垒结构的制备及其电荷存储特性

3.1 引言

研究表明,镶嵌在 MIS 结构栅绝缘层中的 nc-Si 具有电荷存储能力[1-5],为发展新型存储器件提供了一种途径。而如何制备出高密度、尺寸均一、分布可控的纳米硅量子点,是制备纳米硅存储器件需要解决的首要问题。

在本论文中,我们采用等离子体增强化学气相淀积(PECVD)技术,制备了 SiNx/a-Si/SiNx 三明治结构样品,利用激光诱导晶化方法结合限制性晶化原理,在 a-Si 层内成功制备了高密度、尺寸可控的 nc-Si 晶粒,从而形成 SiNx/nc-Si/SiNx 三明治结构。该方法具有处理时间短、不需要高温衬底、可实现定域晶化等优点,与现代微电子工艺相兼容,具有很好的应用前景。

3.2 a-SiNx/nc-Si/a-SiNx 双势垒结构样品的制备

栅绝缘层为 SiNx/nc-Si/a-SiNx 双势垒的 MIS 结构样品的制备主要包括以下几步(如图 3.1 所示): PECVD 淀积 SiNx/a-Si/a-SiNx 三明治结构,激光诱导晶化形成 SiNx/nc-Si/a-SiNx 结构,真空蒸镀铝电极与合金化。而激光晶化是形成 nc-Si 的关键步骤,我们将先介绍激光晶化原理,而后再介绍样品制备流程。

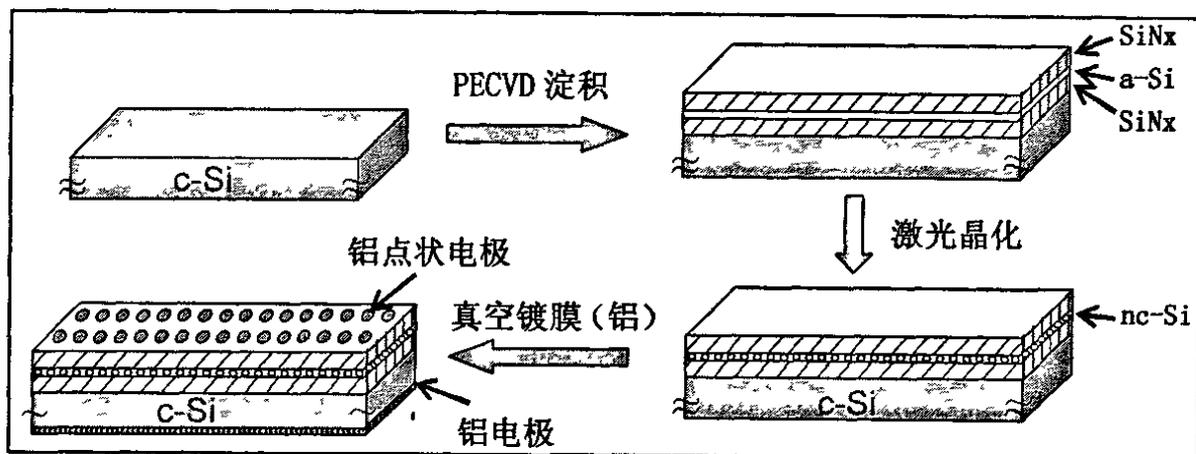


图 3.1 栅绝缘层为 SiNx/nc-Si/SiNx 双势垒的 MIS 结构样品制备过程示意图

3.2.1 激光晶化原理与技术

激光晶化是一个瞬态过程，可以划分为两个阶段，即吸热升温阶段和散热降温阶段，可以有下面的热传导方程清楚的看出。非晶硅薄膜受到激光辐照后，瞬间吸收了脉冲激光热量，薄膜温度升高，原子动能增大，超过原子间存在的势垒高度，原子重新有序组合，也即是晶化。当激光停止辐照后，温度迅速下降，硅晶粒成核生长，最终形成大面积分布的纳米硅薄膜。

鉴于晶化过程的热本性，我们可以利用热传导方程来分析，下式为三维热传导方程：

$$\rho C_p \frac{\partial}{\partial t} T(x, y, z, t) - \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial}{\partial x} T(x, y, z, t) \right) = Q(x, y, z, t)$$

式中 ρ 为薄膜密度， T 为温度， k 为热导率， C_p 为比热， (x, y, z) 为空间位置，其中 x 为离开表面的距离， $Q = \alpha I_0 \exp(-\alpha x)$ 为沿 x 方向传播的热源。

从热传导方程可以看出，我们可以通过两条途径控制加热和冷却过程。一为吸收的热量即 Q ，可以通过改变激光波长 λ 、激光功率、辐照时间来调节；另一条为热冷却过程，正比于热梯度 $\left(-\frac{\partial T}{\partial x} \right)$ ，由材料性质所决定，即变换 ρ 、 C_p 、 k 等。这些

条件的改变能调节晶粒生长的质量。

根据激光器的工作模式的不同，激光晶化技术可分为以下两种方式：一是连续波扫描方式[6]，较常用的为 Ar 离子激光；二是准分子脉冲方式[7]，激光的作用时间仅为几十纳秒。准分子脉冲激光晶化能够制备出颗粒尺寸大、晶粒间界少的多晶硅薄膜，而且由于作用时间极短，减小了外界环境对晶化过程的影响，降低了衬底材料的要求，而且可以实现选域晶化，被认为是一种很有应用前景的技术，在薄膜晶体管，微晶硅太阳能电池等器件应用方面有着重要的应用价值[8]。本论文采用准分子脉冲激光辐照来制备纳米硅量子点，在超薄 a-Si:H 膜中得到纳米硅薄膜，并且结合移相掩膜制备出了有序分布的纳米硅阵列。实验中我们使用 KrF 准分子脉冲激光器(pulsed excimer laser)作为激光光源，激光器型号为 COMPLEX-2000。其波长 $\lambda = 248 \text{ nm}$ ，脉冲时延 30 ns。

图 3.2 给出了激光晶化的实验装置示意图。我们将样品置于一个位于水平导轨上平移台（见内置图）上，水平方向移动平台用以选择样品的辐照区域，竖直方向移动平台可以改变样品与柱面透镜间的距离，从而改变光斑大小。激光光束经光学系统后进入一个 5x15mm 矩形光阑，然后通过一个柱面透镜的压缩,再经反射镜反射后垂直辐照到样品表面（见内置图）。实验为单脉冲辐照，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和控制柱面透镜的聚焦面积来调节。

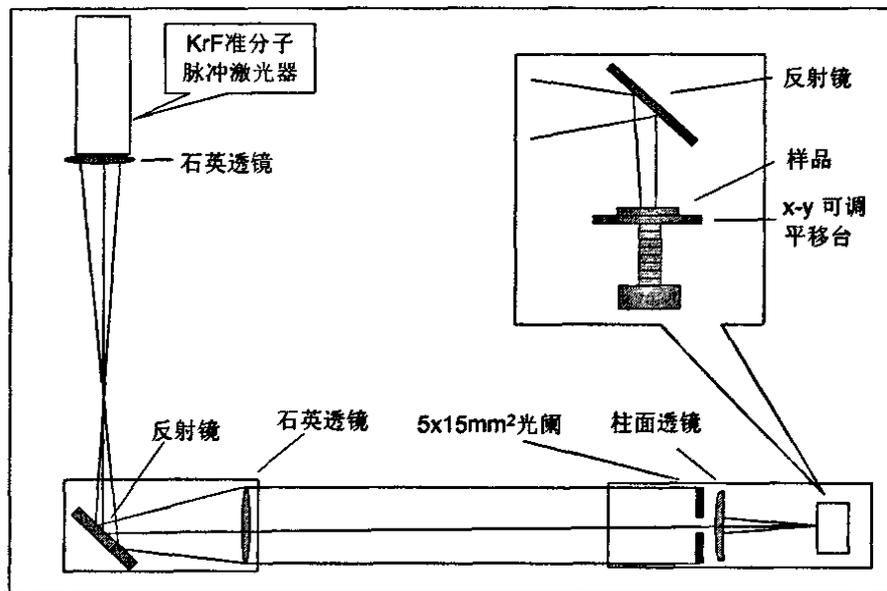


图3.2 激光晶化光路实验装置示意图

3.2.2 a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x 双势垒结构样品的制备流程

(a) PECVD 淀积

超薄 a-SiN_x /a-Si:H/ a-SiN_x 三明治结构薄膜由 PECVD 法制备，图 3.2 给出了 PECVD 淀积系统的装置示意图。其中射频源的频率为 13.36 MHz，功率为 30 W，衬底温度为 250℃。a-Si:H 层淀积时，反应气源为纯硅烷 (SiH₄)，反应气压 33 Pa。a-SiN_x 层淀积时的反应气源为 SiH₄ 和 NH₃ 的混合气体，反应气压 38 Pa。衬底材料为 P 型 <100>Si 片（电阻率 6~8 Ω cm）和熔凝石英。淀积前 Si 表面经 10%HF 溶液处理，时间为 50 秒，以除去硅表面的天然氧化层，并在 PECVD 系统中用氩气清洗了样品表面。淀积速率约为 0.1 nm/s，通过逐层淀积，就获得了超薄 a-SiN_x /a-Si:H/ a-SiN_x 三

治结构薄膜。

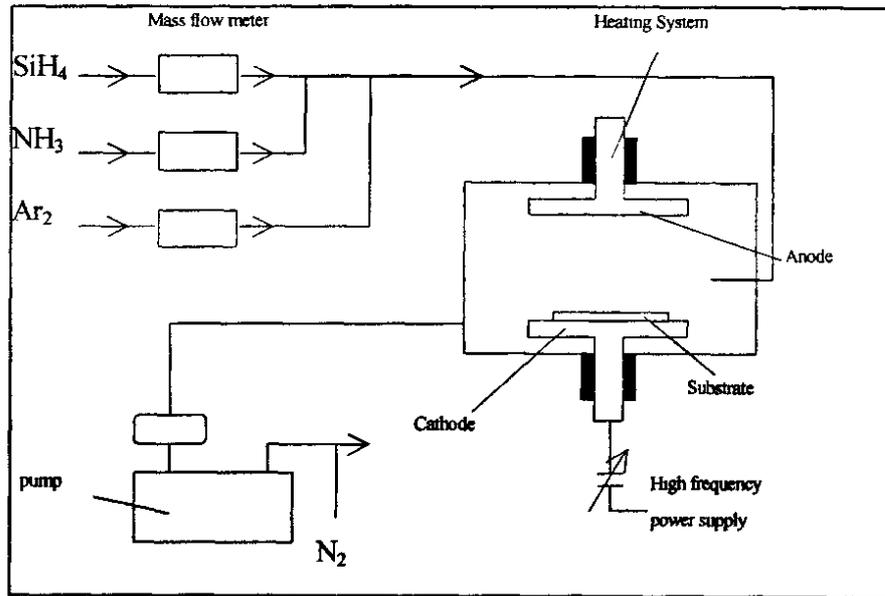


图3.3 电容耦合型单反应腔PECVD示意

为了获得不同尺寸的纳米硅晶粒，以研究不同大小的纳米硅量子点的电荷存储性质，本文采用了改变原始淀积 a-Si 层厚度的方法来达到这一目的。为此，我们制备了 a-Si:H 层厚度分别为 2nm、4nm、7nm 和 10nm 四种不同数值的样品，a-SiN_x 层厚度恒为 30nm。表 2.1 给出了这些样品的参数。

本文使用的 a-SiN_x/a-Si:H/a-SiN_x 三明治结构样品的设计参数

样品编号	上 SiN _x 层厚度(nm)	a-Si 层厚度(nm)	下 SiN _x 层厚度(nm)
NSN919	30	2	30
NSN906/918	30	4	30
NSN898/917	30	7	30
NSN888/905/914/916	30	10	30

(b) 激光诱导晶化

在得到了原始淀积的 a-SiN_x/a-Si:H/a-SiN_x 三明治结构样品后，为了获得含有纳米硅晶粒的样品，我们采用了激光诱导晶化的方法。在室温条件下，利用准分子激光辐照样品表面，辐照光斑大小为 5*3 ~ 5*5 mm，辐照为一个脉冲，时延为 30 ns，通过步进的方式辐照整个样品表面，形成 a-SiN_x/nc-Si:H/a-SiN_x 结构。能量密度的大小

可以通过改变激光脉冲能量和光斑面积来调节。

(c) 真空镀膜

对于晶化后的 $a\text{-SiN}_x/\text{nc-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 样品，我们利用真空蒸发技术在晶化后的样品表面蒸镀薄层铝电极。其中薄膜的一面为点状电极（利用掩模，如图 3.4 所示，圆孔面积由大至小依次为 1.23、0.31、0.11 mm^2 ），硅片的背面为一薄层电极。真空蒸发时的真空度为 3×10^{-5} torr，蒸发电流为 3~5 A，蒸发时间为 50 s，铝膜厚度约为 500 nm。其中真空度的要求基于以下两方面的考虑：首先是化学方面的考虑，当高能铝原子在样品表面凝结时，如果有空气（氧）分子存在的话，将会形成三氧化二铝绝缘体，这就导致电极的导电性能大为降低；其次，是为了形成均匀的淀积层的需要。

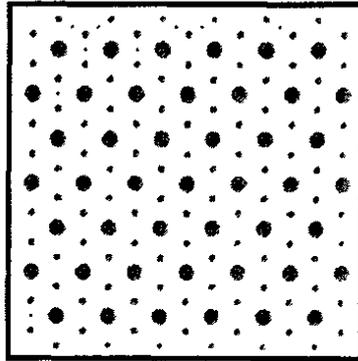


图3.4 真空镀膜用掩模板，圆孔面积由大至小依次为1.23、0.11、0.06 mm^2

(d) 合金化

对于蒸铝电极后的样品，我们进行了合金化处理，即将样品置于管式退火炉中，在 450 °C、 N_2 氛围中，退火 30 分钟，使上电极与 SiN_x 层接触致密化，去除 Al 与 SiN_x 层之间的间隙，同时使下电极与硅衬底间形成欧姆接触。

经过一系列后处理过程，我们终于从原始淀积的 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 样品获得了栅层含有 nc-Si 的 MIS 结构。下面我们将分析其微结构特性和电荷存储特性。

3.3 $a\text{-SiN}_x/\text{nc-Si}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构样品的结构表征

对于激光辐照后的 $a\text{-SiN}_x/\text{nc-Si}/a\text{-SiN}_x$ 样品，我们首先利用 Raman 谱来研究其结晶状况。不同 nc-Si 层厚度（NSN906 为 4nm，NSN898 为 7nm）不同能量密度条件下样品的 Raman 谱如图 3.5 所示，。可以明显地发现，随激光能量密度的提高，nc-Si

中的 TO 声子峰明显增强, a-Si 中的 TO 声子峰显著减弱, 表明样品中非晶组分在不断减少, 而晶化组分在不断增多, 即样品的结晶度在不断提高。

为了具体计算样品的结晶度, 我们对上述 Raman 谱进行了高斯分峰拟合 (该方法介绍详见第四章), 利用晶化比的计算公式 $X_c = \frac{I_c}{I_c + 0.88I_a}$ (其中 I_c 为 Raman 谱中晶化峰的面积, I_a 为非晶峰的面积) [9], 对样品的结晶度进行计算, 其结果表明样品的最终结晶度 (曲线 e) 都在 50% 左右。根据估算纳米硅颗粒大小的经验公式:

$$\Delta d = 2\pi \sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}},$$

其中 $B = 2.24 \text{ nm}^2/\text{cm}$, $\Delta\omega$ 是晶化峰位相对单晶峰 (520 cm^{-1}) 位移 [10],

可计算得到晶粒大小范围是 5~6nm, 由此我们认为在激光辐照后的样品中形成了高密度分布的纳米硅晶粒。

为了直观地观察晶化后样品中形成的纳米硅颗粒, 我们对 a-Si 层厚为 7nm 的样品在激光辐照后进行了平面 TEM 分析, 如图 3.6(a) 所示, 可以明显地观察到样品中形成的小晶粒, 图 3.6(b) 给出了辐照样品的高分辨 TEM 图, 从中可以看到清晰的晶格相。

在研究了原始淀积和激光辐照样品的结构特性, 并且制备了栅绝缘层为 a-SiNx/nc-Si/a-SiNx 双势垒的 MIS 结构之后, 接下来利用之一结构研究 nc-Si 的电荷存储特性。

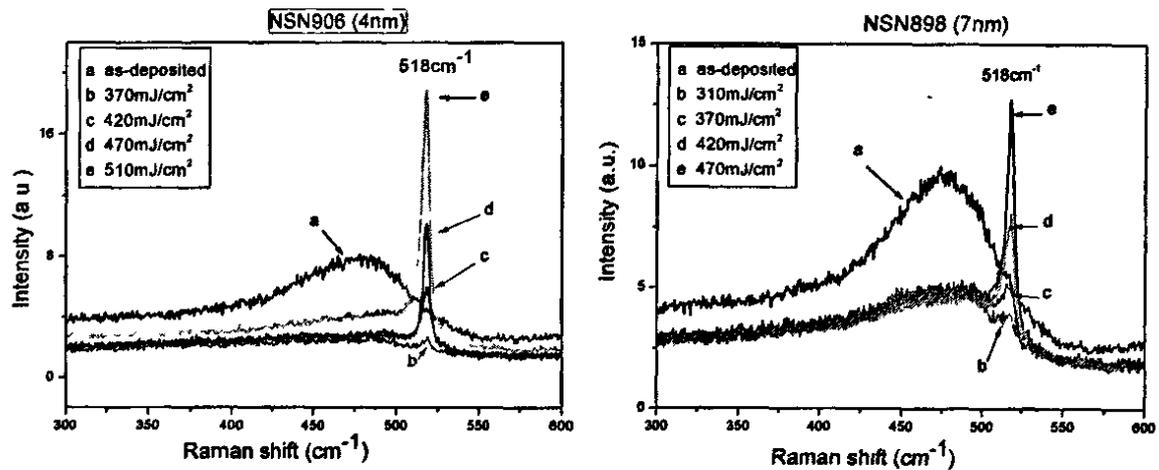


图 3.5 不同厚度 (NSN906, 4nm; NSN898, 7nm) a-Si 层的样品在激光辐照

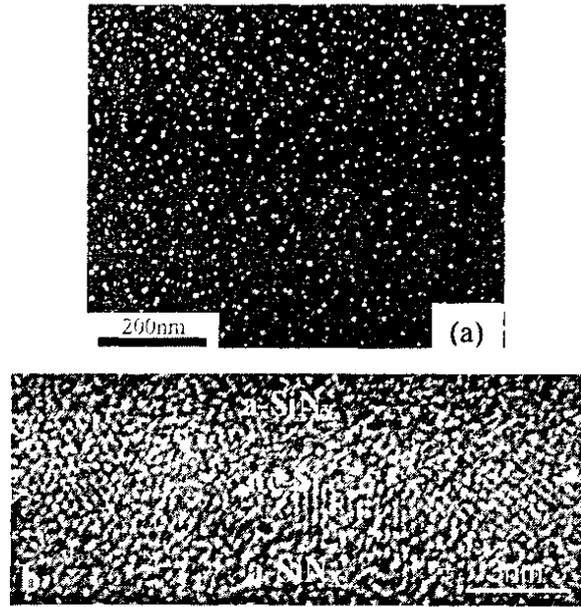


图 3.6 辐照后的 a-SiNx/nc-Si/a-SiNx 样品的平面 TEM (a) 和高分辨 TEM (b) 图像

3.4 a-SiNx/nc-Si/a-SiNx 三明治结构的电荷存储特性研究

3.4.1 MIS 结构 C-V 理论简介

MIS 结构的电容可以认为是绝缘层电容与半导体表面层电容的串联，规定 p 型衬底 MIS 结构上电极加正电压为正时，其理想电容特性可分为如下四个区域，即 $V < 0$ 时的积累区、 $V = 0$ 时的平带情况、 $V > 0$ 时的耗尽区和 $V \gg 0$ 时的强反型区，在教科书中这些已有详细解释。下述仅就界面态加以说明：

实际 MIS 结构中存在界面态，且绝缘层不是完全绝缘的。并且界面态中的电荷随表面势变化，因此界面态的作用可以等效为一电容，称为界面态电容 C_{ss} ：

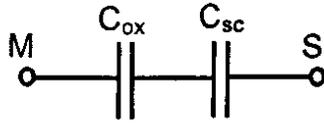
$$C_{ss} = \frac{dQ_{ss}}{d\phi_s}$$

式中 Q_{ss} 为界面态的电荷面密度。若界面态密度 N_{ss} 代表单位面积单位能量间隔内的界面态密度，则有

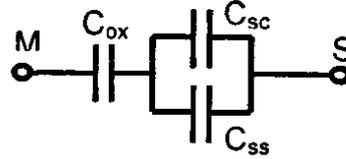
$$dQ_{ss} = qN_{ss}d\phi_s$$

所以， $C_{ss} = qN_{ss}$ ，即界面态密度与界面态电容成正比。如果测量的交流信号频率很高，界面态的充放电跟不上外加电压的变化，这时的等效电路如图 3.7(a)所示，其中 C_{ox} 为氧化层电容， C_{sc} 为半导体耗尽层电容，测得的电容称为高频电容 C_{HF} ：

$$\frac{1}{C_{HF}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc}}$$



3.7 (a) 高频等效电容



3.7 (b) 低频等效电容

由于界面态有较长的充放电时间，如果交流偏压变化很慢，即交流信号频率很低，使得界面态的充放电跟得上外加电压的变化，那么界面态的影响就应当记入，低频等效电路如图 3.7(b)所示。界面态电容和空间电荷区电容由于都受到表面势所控制，因此两者是并联的，这时测得到的电容称为低频电容 C_{LF} ：

$$\frac{1}{C_{LF}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{sc} + C_{ss}}$$

根据高频和低频电容公式可求出界面态电容 C_{ss} ：

$$C_{ss} = C_{ox} \left(\frac{1}{\frac{C_{ox}}{C_{LF}} - 1} - \frac{1}{\frac{C_{ox}}{C_{HF}} - 1} \right)$$

引进归一化电容 $C_{ss}' = C_{ss}/C_{ox}$, $C_{LF}' = C_{LF}/C_{ox}$, $C_{HF}' = C_{HF}/C_{ox}$, 上式可简化为

$$C_{ss}' = \frac{C_{LF}'}{1 - C_{LF}'} - \frac{C_{HF}'}{1 - C_{HF}'}$$

所以，

$$N_{ss} = \frac{dQ_s}{qd\phi_s} = \frac{C_{ss}}{q} = \frac{C_{ss}' \cdot C_{ox}}{q}$$

界面态密度与界面态电容成正比。因为半导体的表面势是随着栅极电压而变化的，所以不同的栅极电压与表面势有着相互的对应关系。如果知道了这个对应关系，就能够得到半导体表面为不同表面势时测得的界面态密度，进而就能得到界面态密度在禁带中的能量分布。

3.4.2 a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x 电荷存储特性研究

在得到了含有 nc-Si 晶粒的 a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x/p-Si 的 MIS 结构之后,我们采用 C-V 测量的方法研究样品中 nc-Si 晶粒的电荷存储特性。为了便于讨论,我们规定当上电极电压为正时,称所加电压为正向电压;当上电极电压为负时,称所加电压为反向电压。本论文中的 C-V 曲线的电压正负值便因此而定。实验所用设备为计算机控制的 HP4284A LCR 半导体参数测试仪,测量是在室温下、不同频率时完成,其中检测信号的幅值为 20 mv。

我们测量了上述双势垒结构样品激光辐照前后不同频率下的 C-V 特性曲线。图 3.8a、3.8b 所示为原始淀积样品的 C-V 特性曲线, a-Si 层厚分别为 4nm 和 7nm, 正回扫曲线几乎完全重合,不存在回滞现象。当频率降低时,曲线的平带电压附近出现一个抬起,并且这个抬起随频率降低而增强。一般认为,这个抬起是由于界面态所引起,即界面态效应。当频率降低时,界面态来得及与衬底发生载流子交换,引起平带电压附近电容的增大,即抬起。并且随频率降低,曲线的右端逐渐抬起,这是因为反型层的载流子跟不上电压的变化,导致微分电容增大。频率越低,这种变化越明显,即右端抬起越厉害。

此外。我们还发现,不同 a-Si 层厚度的原始淀积样品,积累区电容不同。厚度越薄,电容越大。界面态效应随厚度的减小越来越不明显。平带电压也随厚度变化,厚度减小时,平带电压绝对值减小。

图 3.8c、3.8d 给出了激光辐照后的 a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x 样品的 C-V 特性曲线。激光辐照能量密度分别为 420 mJ/cm² (NSN906)和 370 mJ/cm² (NSN898)。可以清楚地发现,晶化后样品的曲线存在一个明显的回滞现象,这说明晶化后的样品中有电荷存储发生,这些电荷被认为是存储在纳米硅颗粒中。存储的电荷数量可以根据回滞窗口的面积大小来确定。通过分析发现 c 中样品的回滞窗口宽度为 0.5V, d 中样品的回滞窗口宽度为 0.8V,也即是 a-Si 层厚为 7 nm 的样品中存储的电荷较多。这可以做如下解释:由图 3.5 的 Raman 谱可知, TO 声子峰的位置都在 518cm⁻¹ 处,根据峰位与晶粒大小的对应关系(第四章讨论)知道,两种样品的晶粒大小几乎相同,结晶度相当,所以 a-Si 层厚度越大,所形成的晶粒数目越多,故而存储的电荷数量也越多。而且我

们发现，晶化后的样品仍存在界面态效应，这说明激光退火不能有效改善样品中存在的界面态。

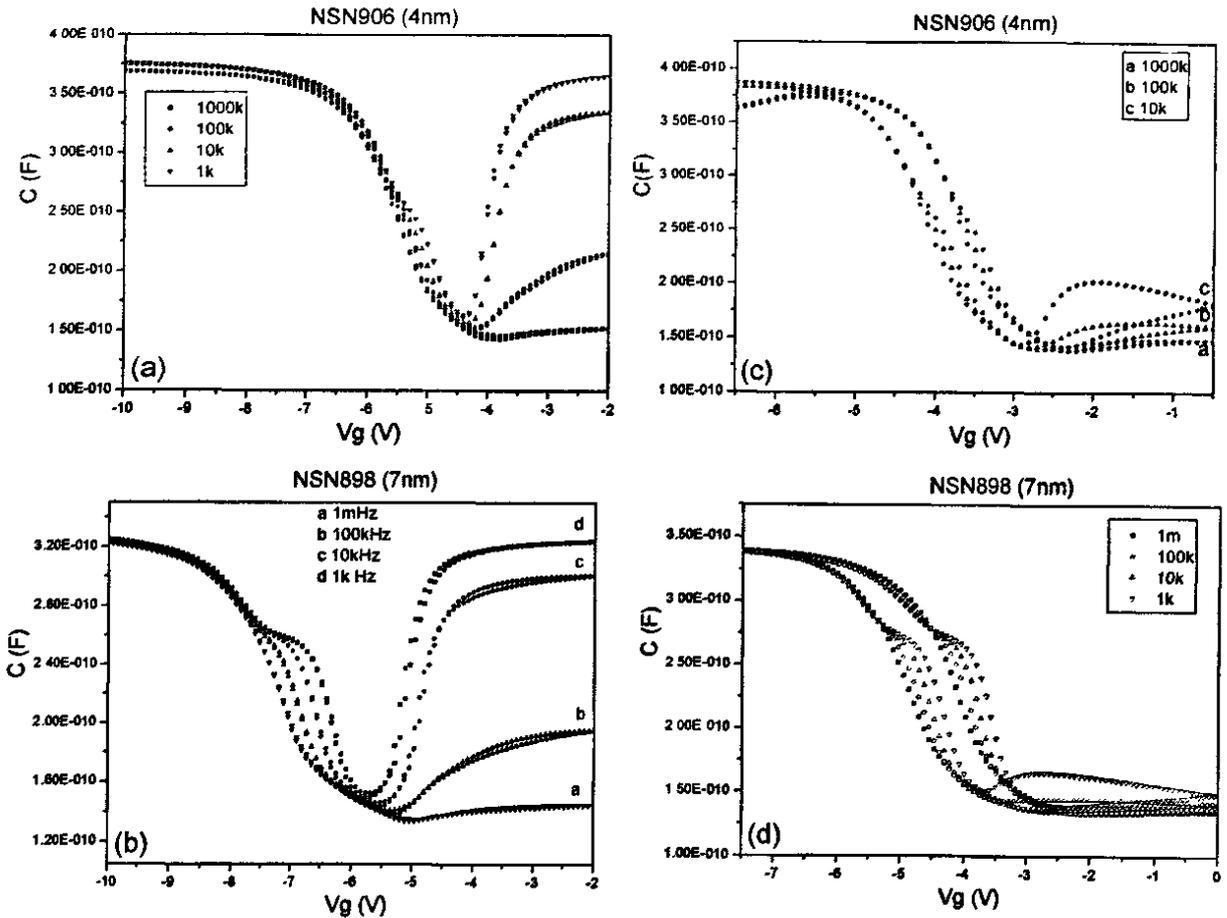


图 3.8 原始淀积 (a,b) 及激光辐照 (c,d) 样品的 C-V 特性曲线

为了研究扫描电压范围对存储电荷量的影响，我们改变电压范围测量了辐照样品的 C-V 特性曲线，如图 3.9 所示，扫描电压范围分别是 -7.5 ~ -2.5V 和 -6 ~ -3 V 之间。我们发现，扫描电压范围越宽，曲线的回滞窗口越大，表明样品中存储的电荷越多。这是因为在大的偏压下，更多的电荷注入进 nc-Si 层中，从而存储在其中的电荷也就越多。

为了减小电极下的 nc-Si 颗粒数目，我们利用一维和二维阵列分布的 a-SiNx/nc-Si/a-SiNx 作为栅绝缘层制备了 MIS 结构样品，并利用 C-V 测量的方法检测了其电荷存储特性，这方面的工作目前仍在进行当中。

为了说明载流子隧穿的过程，我们在图 3.10 中给出了 a-SiNx/nc-Si/a-SiNx/p-Si 结构的能带结构示意图，图中我们给出了未加偏压(a)和偏压为正(b)时的能带图，以

说明电子的隧穿过程，空穴的情况与此相类似。在我们的样品中，下 SiN_x 层厚度为 30 nm，但因为 SiN_x 的禁带宽度相对 SiO₂ 来说较小，因此在外加偏压作用下可以发生如图所示的 Fowler-Nordheim 隧穿的情况。载流子隧穿过 SiN_x 之后，我们认为存储在激光辐照之后所形成的纳米硅中。

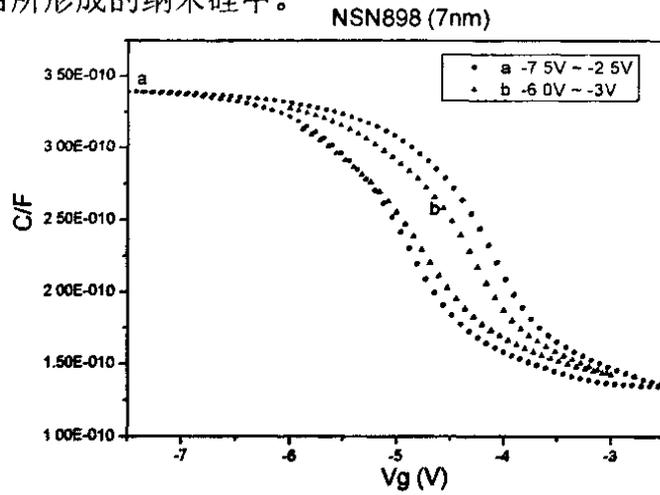


图 3.9 不同起止偏压时激光辐照样品的 C-V 特性曲线

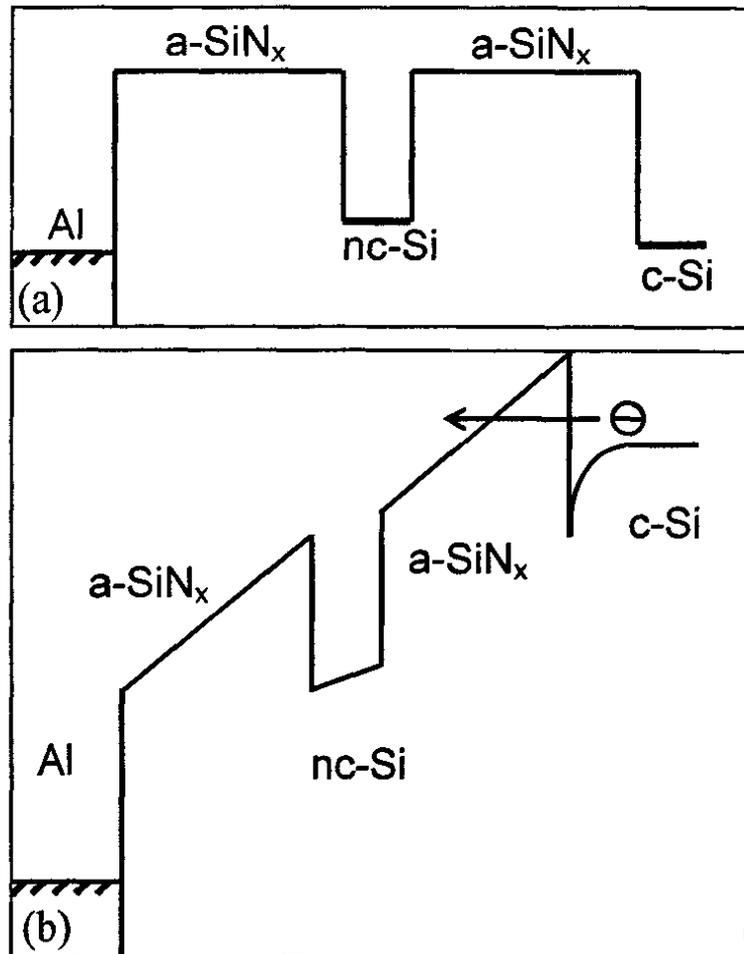


图 3.10 a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x/p-Si 结构的能带结构示意图

小结

利用激光诱导晶化方法使 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构中的超薄 $a\text{-Si:H}$ 层发生相变, 形成大面积、高密度分布的纳米硅颗粒。通过拉曼光谱、剖面透射电子显微镜 (x-TEM) 和平面透射电子显微镜 (TEM) 研究了激光能量密度对 $a\text{-Si:H}$ 层晶化结果的影响, 并分析了其晶化过程。通过蒸镀铝电极形成栅绝缘层为 $a\text{-SiN}_x/\text{nc-Si}/a\text{-SiN}_x$ 双势垒结构的 MIS 结构样品, 利用 C-V 测量的方法研究了其电荷存储特性, 并研究了 nc-Si 层厚、偏压等对电荷存储的影响, 为发展新型存储器提供了一种可能的途径。

参考文献:

- [1] K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai, K. Seki, IEEE Trans. El. Dev. **41** (1994) 1628.
- [2] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, W. Chan, T. Buchanan, IEDM Proc. (1995) 521.
- [3] J.J. Welser, S. Tiwari, S. Rishton, K.Y. Lee, Y. Lee, IEEE El. Dev. Lett. **18** (1997) 278.
- [4] G. Iannacone, A. Trellakis, U. Ravaioli, J. Appl. Phys. **84** (1998) 5032.
- [5] T. Futatsugi, A. Nakajima, H. Nakao, FUJITSU Sci. Tech. J. **34** (1998) 142
- [6] M. C. Rossi, S. Salvatori, M. Burchielli et al., Thin Solid Film **383**, 2001, 267
- [7] L. Mariucci, R. Carluccio, A. Pecora et al., Thin Solid Film **337**, 1999, 137
- [8] G. Aichmayr, D. Toet, M. Mulato et al., J. Appl. Phys. **85**, 1999, 4010
- [9] G. Z. Yue, J.D. Lorentzen, J. Lin, D.X. Han, Q. Wang, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 492
- [10] I.H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Commun. **58** (1986) 739

第四章 nc-Si/SiO₂ 多层膜的制备及其发光特性研究

4.1 引言

随着微电子技术的迅速发展,集成电路的特征尺寸日益逼近其物理极限,作为当代信息产业的基础,其性能的提高难度越来越大,成本也越来越高。人们关注的焦点从电性能逐渐向光性能转移,光电器件和光电集成的研究逐渐兴起。在信息和通讯技术中,光电器件变得越来越重要。硅作为微电子产业的主要材料,具有其他半导体材料无可比拟的优越性,但由于它是间接带隙半导体,发光效率较低,不能制造发光器件,如激光器、发光管等,阻碍了光子器件与硅基微电子器件的集成。如果这一技术得以成功,无疑将对显示、通讯、计算机和其他许多相关技术产生深远的影响。因此,探讨硅材料的发光问题成为了研究热点。多孔硅发光现象[1]的发现给人们带来了希望,从而掀起了硅基发光研究的高潮。

使硅发光的方法很多,如掺深能级杂质[2],掺稀土离子[3],制备多孔硅[4],纳米硅[5], Si/SiO₂ 超晶格[6]等。对硅发光机制的探讨也不断深入,目前较集中于量子限制效应和表面复合效应等。

nc-Si/SiO₂ 多层膜结构是当前纳米硅发光领域中的热点之一,在未来硅基光电器件方面有着良好的应用前景。在这种结构中,各子层厚度容易精确控制,层间界面平坦组分突变, Si 层中的纳米晶粒形状相同、尺寸几乎相等,并且不存在表面,可以大大减小缺陷的存在。

目前制备 nc-Si/SiO₂ 多层膜的常规方法是从限制在 SiO₂ 层之间的纳米级厚度的 a-Si 层的可控晶化形成 nc-Si/SiO₂ 多层膜,如两步退火法[7],即先通过快速热退火(RTA),再长时间高温热退火(FA)(≥700 °C),使得原有的超薄 a-Si 子层发生固相结晶(SPC),经历成核和生长过程,从而形成 nc-Si 颗粒。但是随着超薄 a-Si 层的厚度减小,晶化所需要的退火温度显著上升。特别是当 a-Si 层厚度小于 3 nm 时,由于 Si/SiO₂ 界面中的强应力和高界面能使得固相结晶非常困难,尽管退火温度已经达到 1100°C 以上,但是仍然未得到令人满意的 nc-Si 薄膜。并且,热退火要求衬底必须能够耐高温,不能够选域晶化,结晶度较低等,限制了这种方法的应用范围。因此常规

热退火方法制备 nc-Si/SiO₂ 多层膜在未来器件制造中的应用是有限的。

本章主要采用等离子增强化学汽相淀积 (PECVD) 技术与等离子体氧化相结合的方法原位制备 a-Si:H/SiO₂ 多层膜, 利用脉冲激光辐照原始样品, 在室温环境下瞬时完成对超薄 a-Si 子层的可控晶化, 制备出高结晶度的 nc-Si/SiO₂ 多层膜, 并且探讨了其发光机理。

4.2 a-Si:H/a-SiO₂ 多层膜制备

实验所用的超薄 a-Si:H/SiO₂ 多层膜及单层膜是由 PECVD 技术制备。在电容耦合型 PECVD 系统中淀积纳米级厚度的 a-Si:H, 并采用原位等离子体氧化的方法对其进行氧化, 通过逐层的淀积与氧化, 制备了不同周期数的 a-Si:H/SiO₂ 多层膜。其中射频源的频率为 13.56 MHz, 衬底温度为 250℃。

a-Si:H 子层的淀积是通过分解 SiH₄ 和 Ar 的混和气体, 淀积条件为: 气压 36 Pa, 射频功率 50 W。SiO₂ 层是通过对 a-Si:H 氧化来完成的。等离子体氧化的气源采用高纯氧 (99.999%), 气压为 37 Pa, 射频功率和衬底温度仍然为 50 W 和 250℃。SiO₂ 子层的厚度由氧气通入的时间决定, 由于氧化要消耗 a-Si:H 子层的厚度, 所以每个周期实际得到的 a-Si:H 子层的厚度等于原始淀积的 a-Si:H 子层的厚度减去生长 SiO₂ 子层所消耗的厚度。a-Si:H/SiO₂ 多层膜制备过程中气体流量的改变均由计算机控制质量流量计完成。在本实验使用的多 a-Si:H/SiO₂ 多层膜中, a-Si:H 和 SiO₂ 子层的厚度设计值都在 2.5 nm~5.0 nm 范围内, 如表 4.1 中所示。

表 4.1 三组 a-Si:H/SiO₂ 多层膜的生长条件

样品编号	a-Si:H 淀积时间 (s)	氧化时间 (s)	周 期
NSN 402	100	600	1
NPN 392/401	50	300	8
NPN 387/389	50	300	20

衬底材料为 SiO₂/Si 或熔凝石英, 其中 SiO₂ 层是在 (100) 抛光硅片上热氧化后形成的, 是为了减小激光辐照过程中能量的损失, 热生长条件如下: 温度为 1000℃, 先

采用干氧氧化 10 分钟，再湿氧氧化 100 分钟，最后再进行干氧 10 分钟，其中氧气流量为 0.5 升/分，湿氧时水浴温度为 95 °C。

4.3 激光晶化技术形成 nc-Si/a-SiO₂ 薄膜

利用 KrF 准分子脉冲激光在室温下空气中辐照制备的原始样品表面，使其中的 a-Si 层晶化为 nc-Si，并采用拉曼 (Raman) 散射谱、剖面透射电子显微镜 (x-TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 等手段来表征 nc-Si:H/SiO₂ 多层薄膜样品的结晶性质与微结构特性。

为了观测 PECVD 和原位等离子体氧化的方法制备的 a-Si:H/SiO₂ 多层膜样品的微观结构状况，在激光辐照前对淀积样品 (NPN389) 进行了 x-TEM 的检测，如图 4.2 所示。我们从图中可以看到，a-Si:H 和 SiO₂ 子层组分均匀连续，子层之间界面突变陡峭，样品质量较好，各子层厚度分别为 3.5 nm 和 3.0 nm，与预设值相符。

为了进一步观测多层膜的周期特性，我们对样品进行了小角 XRD 分析，如图 4.3 所示。衍射峰的位置分布清楚地表明了样品具有良好的周期特性。根据布拉格衍射方程， $2d \sin \theta = n\lambda$ ，其中 d 表示周期性层厚， n 代表衍射级次， $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (Cu K α)，计算所得的层厚为 5.9 nm，这与我们所设计值基本一致。这表明采用 PECVD 和原位等离子体氧化技术可以得到我们所预先设计的多层膜样品，而且各子层厚度能够实现纳米级的控制。

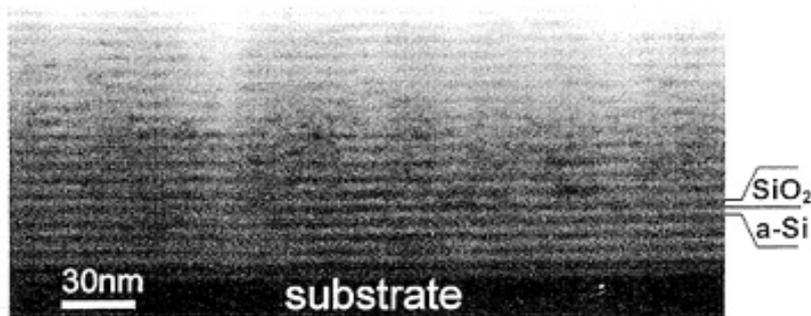


图 4.2 采用 PECVD 和原位等离子体氧化的方法制备的 a-Si:H/SiO₂ 多层膜样品的剖面 TEM 图片，a-Si:H 和 SiO₂ 子层厚度分别为 3.5 nm，3.0 nm。

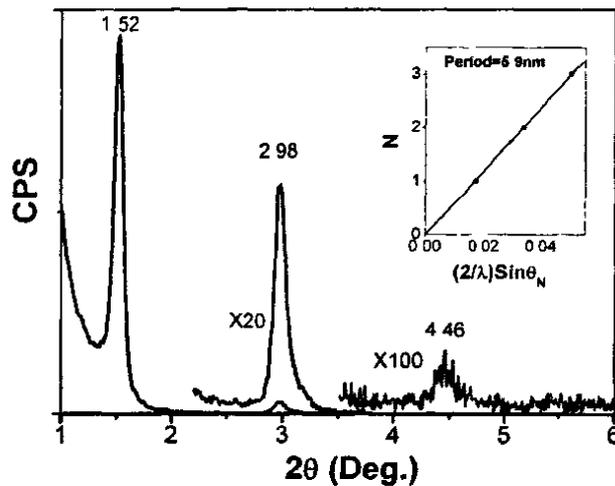


图 4.3 采用 PECVD 和原位等离子体氧化的方法制备的 a-Si:H/SiO₂ 多层膜样品的小角 XRD 图谱。内置图显示了周期性层厚的计算值。

我们用 KrF 准分子脉冲激光在室温环境下辐照 a-Si:H/SiO₂ 多层膜样品。图 4.4 给出了原始淀积样品和激光辐照样品的 Raman 谱线(a)及其高斯分峰拟合曲线(b,c)。从图 4.4a 知原始样品只在 480 cm⁻¹ 处有一个弥散的非晶峰,由 a-Si 中的 TO 模声子所引起;但经能量密度为 300 mJ/cm² 激光辐照后,谱线在 512 cm⁻¹ 处出现了尖锐的峰,这个峰来源于 nc-Si 中类横光学声子 (TO) 的贡献;而原本在 480 cm⁻¹ 附近、标志 a-Si 成分的弥散峰则几乎完全消失,这表示该样品经过能量密度为 300 mJ/cm² 的激光辐照后已经晶化,变为 nc-Si/SiO₂ 多层膜。为了与常规热退火相比较,图中也给出了 a-Si:H/SiO₂ 多层膜样品采用两步退火法得到的晶化样品的 Raman 谱线。具体退火过程为:先是快速热退火,温度 1100°C,时间 100 秒;随后高温热退火,温度 1100°C,时间 1 小时。我们看到样品在经受了如此长时间高温处理(经历了成核和生长过程)后,其 Raman 谱线在 480 cm⁻¹ 附近仍有较明显的抬起,表明仍有相当部分的非晶硅存在。

为了具体计算晶化比率,我们对晶化样品的谱线进行了高斯分峰拟合分析,如图 4.4 (b)(c) 所示,其中 380 cm⁻¹ 附近相应于非晶硅中的 LO 模,480 cm⁻¹ 附近相应于非晶硅中的 TO 模,500 cm⁻¹ 附近为晶粒间界处建交膨胀所引起的散射成分,510 cm⁻¹、512 cm⁻¹ 处为纳米硅中的拉曼散射部分。按照公式 $X_c = \frac{I_c}{I_c + 0.88I_a}$ [8] 计算晶化比率后发现,

热退火样品的晶化比率只有 0.441,而激光退火的比率却高达 0.885。其他样品的高斯

分峰拟和结果和晶化比在本章末的附图中给出。根据公式 $\Delta d = 2\pi \sqrt{\frac{B}{\Delta\omega}}$ [9] 来计算所形成的晶粒尺寸大小, 其中 $\Delta\omega$ 为晶化峰相对硅单晶峰的拉曼频移, $B = 2.24 \text{ nm}^2/\text{cm}$, Δd 表示形成晶粒的平均尺寸, 通过计算发现, 激光退火形成的颗粒平均尺寸为 3.3 nm, 而热退火的只有 3.0 nm。这个对比清楚地表明采用激光结晶方法在制备 nc-Si/SiO₂ 多层膜中具有明显的优势, 并且其可以在室温下瞬时晶化超薄 a-Si 子层, 还具有定域晶化的优点。

为了进一步研究激光辐照能量密度对 a-Si:H/SiO₂ 多层膜晶化过程的影响, 我们用不同能量密度的激光对 (NPN402) 样品进行辐照, 能量密度范围是 200 ~ 390 mJ/cm²。图 4.5 是原始样品和经不同能量激光辐照后的样品 Raman 谱。可以明显地看出, 原始样品中不存在晶态组分, 但经能量密度为 200 mJ/cm² 的激光辐照后, 在 516 cm⁻¹ 处出现一个微弱的抬起, 说明样品中出现了少量晶态组分, 即样品中为非晶态与晶态组分并存, 这个能量密度我们认为是样品晶化所需要的能量阈值。通过计算, 晶粒平均尺寸为 4.1 nm。随激光能量密度的增大到 320 mJ/cm², 晶化峰高度变大, 峰位增大到 517.7 cm⁻¹, 表明样品中晶态组分增多, 晶粒尺寸增大为 6.2 nm。通过分峰拟合发现, 在 504 cm⁻¹ 处有一小峰, 为晶粒间界键角膨胀所引起的散射成份。当能量继续增大时, 强度不断增大, 但晶化峰位置几乎不变, 表明样品中晶态组分在继续增多, 而晶粒尺寸却几乎不发生变化。所以最终获得的晶粒尺寸与能量大小无关, 这与限制性晶化的模型相符合。但是激光辐照能量密度也存在着一个上限, 能量密度如果大于这个上限则将会破坏样品结构 [10]。

我们曾经详细地讨论了 a-Si:H/SiN_x 多层膜系统的激光晶化过程, 采用 x-TEM 和 HREM 直接观察到了 SiN_x 层的存在对 Si 晶粒纵向尺寸强烈地限制作用。考虑到 a-Si:H/SiN_x 系统与 a-Si:H/SiO₂ 系统的相似性, a-Si:H/SiO₂ 多层膜中同样也存在限制结晶效应: 当激光辐照能量密度大于晶化阈值, 最后形成的 nc-Si 颗粒尺寸接近或等于原始淀积的超薄 a-Si:H 子层厚度。

在另外一组 a-Si:H/SiO₂ 多层膜 (NPN 389) 晶化实验结果中, 我们同样观察到了这样的现象。a-Si:H 层设计厚度为 3.5 nm, SiO₂ 层厚为 3.0 nm。图 4.6 给出了这组样品的晶化前后的 Raman 谱线。随着能量密度的不断升高, 峰的强度也越来越大。

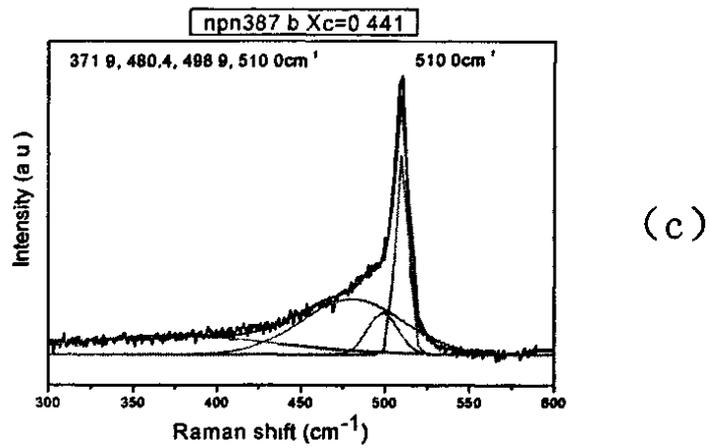
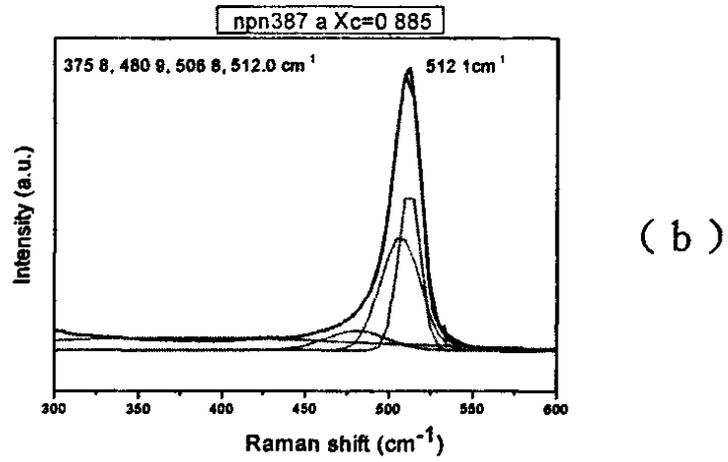
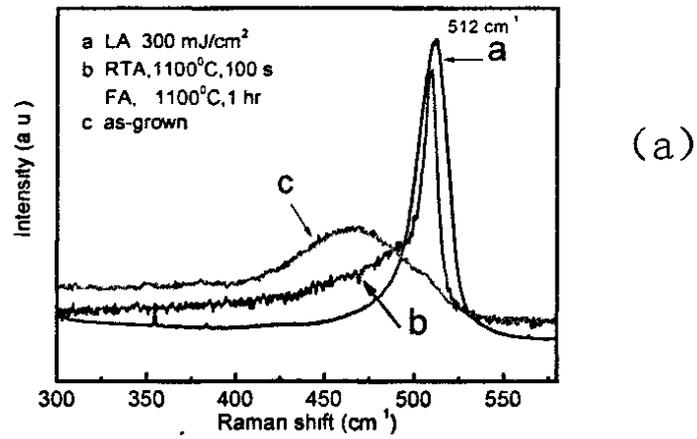


图 4.4 原始淀积、激光辐照和两步退火样品的 Raman 谱线 (a) 及其高斯拟合结果 (b) (c)。

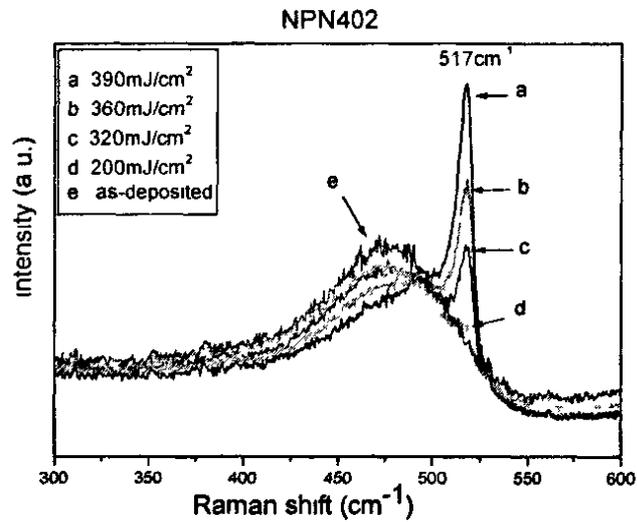


图 4.5 a-Si/SiO₂ 单层样品激光辐照后的 Raman 谱线。

我们对激光辐照后的样品进行了 X-TEM 和电子衍射(ED)的分析。图 4.7 给出了样品的 ED(a)和 X-TEM(b)图。我们可以看到明显的衍射环的存在，在一次证实样品中晶态组分的存在，a-Si/SiO₂ 多层膜转变成了 nc-Si/SiO₂ 多层膜，并且通过计算，发现晶粒沿薄膜生长方向具有择优取向<111>和<220>。从晶化后样品的 X-TEM(b)图像中，可以看到样品中晶粒的存在，且样品结构没有受到损坏。

利用 10% 的 HF 溶液去除了激光辐照能量密度为 310 mJ/cm² 样品的顶部 SiO₂ 层（腐蚀时间为 30s），然后通过 contact 模式下的 AFM 观察了样品表面，看到了清晰的晶粒图像，如第二章图 2.9(b)所示。通过分析，晶粒的纵向尺寸为 2.5 nm 左右，横向平均尺寸为 17.5nm 左右，晶粒密度为 1.3*10¹¹/cm²，横向尺寸明显偏大，部分是由 AFM 测量时横向失真效应 [11]所引起的。

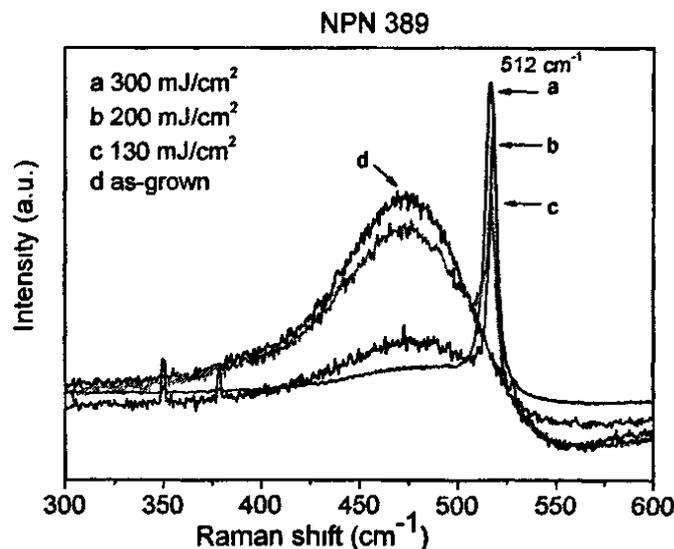


图 4.6 a-Si/SiO₂ 多层膜激光辐照前后的 Raman 谱线。

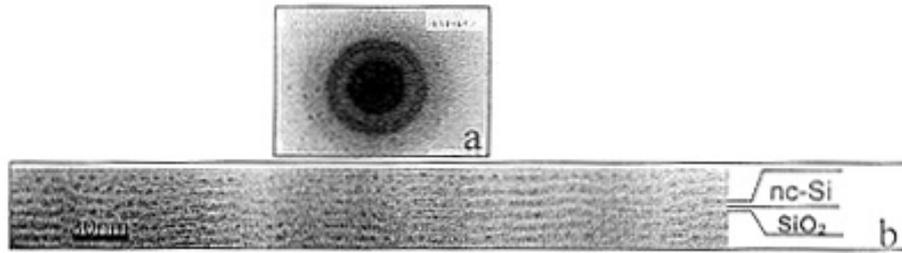


图 4.7 激光辐照后样品的 ED 图案(a)和 X-TEM 图(b)。

以上结果表明脉冲激光晶化技术, 能够使 $a\text{-Si:H/SiO}_2$ 多层膜中的超薄 $a\text{-Si:H}$ 子层得到晶化, 形成 nc-Si/SiO_2 多层膜。不仅避免了传统的长时间的高温热退火, 而且可获得较高的晶化比率。同时只要改变原始淀积的 $a\text{-Si:H}$ 子层厚度, 就可以得到尺寸精确可控的 nc-Si 颗粒。在较强的激光辐照能量密度下, 样品已接近完全晶化, 但 AFM 结果显示样品表面仍保持完好。

nc-Si 颗粒由于尺寸很小, 有很大的表面体积比, 因此 nc-Si 颗粒表面有许多的悬挂键, 而悬挂键对 nc-Si 的光电性质有很严重的影响。在我们的样品结构中, 由于 $a\text{-Si:H}$ 中的 H 组分不可能在 30 ns 内完全逸出, 残余 H 组分的存在有利于 nc-Si 颗粒表面悬挂键受到钝化。而在热退火得到的 nc-Si/SiO_2 多层膜的过程中, 尤其当样品经受高温处理时, 由于 H 的大量逸出, 可能造成样品表面的龟裂以及内部周期结构的破坏, 而且在 nc-Si 颗粒表面产生了许多悬挂键。这些都将深刻地影响了 nc-Si/SiO_2 多层膜的光电性质的表现, 限制了热退火方法制备 nc-Si/SiO_2 多层膜在未来器件制造中的应用。

4.4 nc-Si/SiO_2 多层膜的光学性质初步研究

在成功制备出 nc-Si/SiO_2 多层膜的基础上, 我们初步研究了其光学性质, 采用不同能量密度的激光辐照 $a\text{-Si:H/SiO}_2$ 多层膜样品, 观测其光致发光(PL)特性(图 4.9), 观察到可见 PL 现象。为比较起见, 给出了原始淀积的 $a\text{-Si:H/SiO}_2$ 多层膜的 PL 谱线。

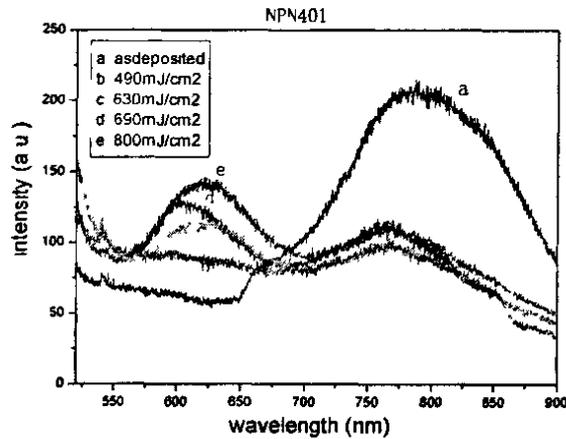


图 4.9 不同能量密度的激光辐照后的 a-Si:H/SiO₂ 多层膜样品 PL 特性

原始样品的 PL 谱线只有位于 780 nm 附近的发光峰。在样品经激光辐照后，PL 谱线出现了变化：780 nm 附近的发光峰强度显著降低，并且其强度几乎不随激光能量密度发生变化；随着激光辐照能量密度的加大，PL 谱线在 620 nm 处渐渐抬起；很多研究小组报道过位于 780 nm 附近的近红外发光峰，具体峰位可能因为 nc-Si/SiO₂ 多层膜样品制备方法的不同而有所差异，但峰位随 nc-Si 层厚度变化并不明显，通常认为该发光峰同 SiO₂ 有关。对于 620 nm 处的发光峰，其峰值强度明显同激光辐照能量密度密切相关，而且考虑到样品结构在激光辐照后发生的变化，即 nc-Si 颗粒在 a-Si:H 子层中出现且数量随激光辐照能量密度增大而逐渐增多，相应的发光峰强度同样增加，因此我们认为 620 nm 处的发光峰很可能同 nc-Si 有关。

小结

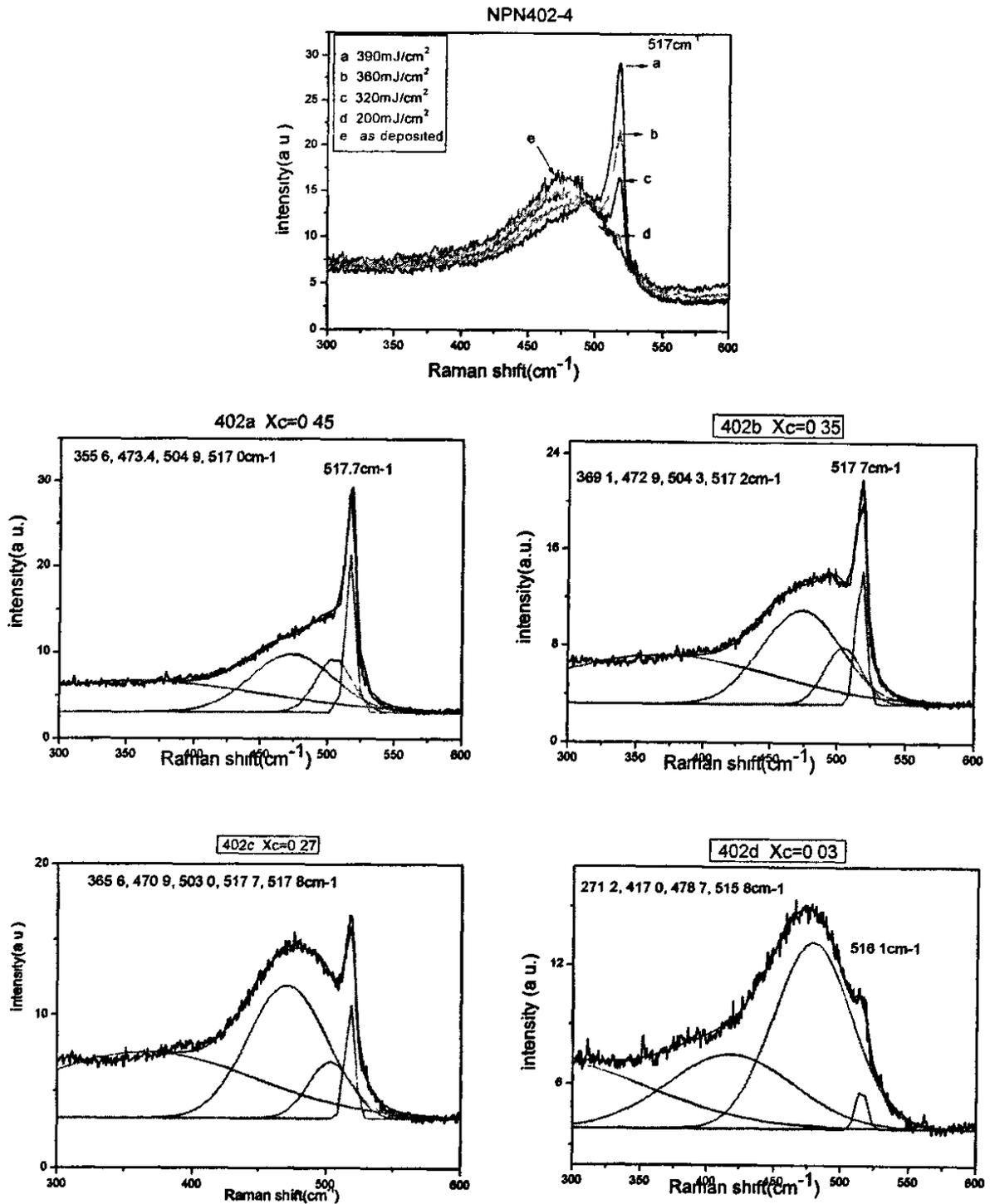
我们采用 a-Si:H 层淀积和原位等离子体氧化相结合的逐层生长技术制备了 a-Si:H/SiO₂ 多层膜。并利用脉冲激光诱导限制结晶的方法，使超薄 a-Si:H 子层晶化。晶化过程是在室温下，瞬时完成的。经过激光辐照后 nc-Si 颗粒在原始的 a-Si:H 子层中形成，尺寸接近原始 a-Si:H 子层厚度，且具有[111]的择优取向。我们的实验结果表明改变原始淀积的 a-Si:H 子层厚度，可以得到尺寸精确可控的 nc-Si 颗粒，而且晶化比率较高。我们还研究了经激光晶化得到的 nc-Si/SiO₂ 多层膜的 PL 特性。PL 结果显示位于 680 nm 处的发光峰值强度随着激光辐照能量密度的升高而增加。

参考文献:

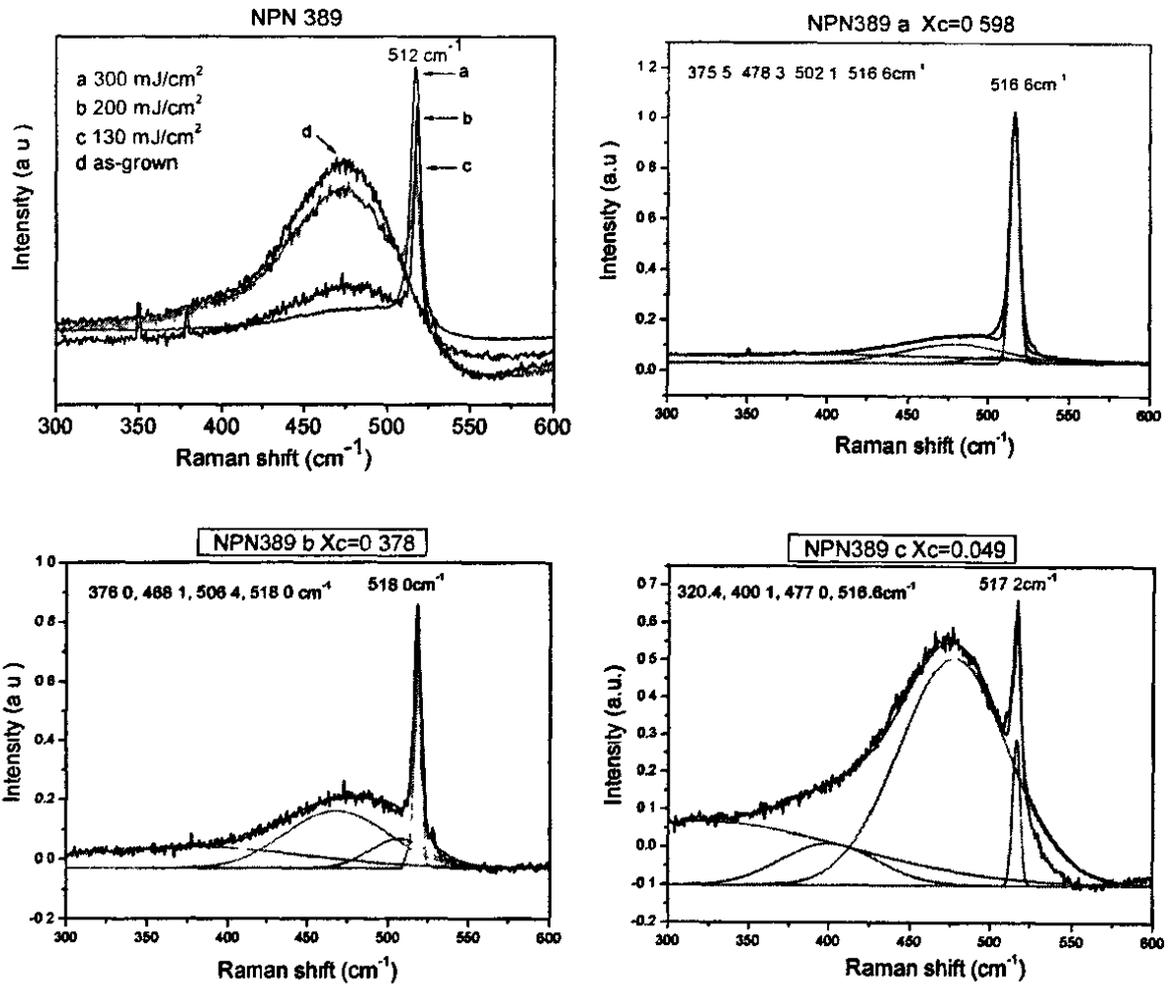
- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1046
- [2] D. J. S. Beckett, M. K. Nissen and M. L. M. Thewalt, Phys. Rev. **B 40** (1989) 9618
- [3] F. Y. G. Ren, J. Michel, Q. Sun-Padavano et al, MRS Symposium Proceedings, **301** (1993) 87
- [4] P. D. J. Calcot, K.J. Nash, L. T. Canham et al., J. Phys., **C5** (1993) L91
- [5] H. Tagaki, H. Ogawa, Y. Yamazaki et al., **56** (1990) 2379
- [6] D. J. Lockwood, Z. H. Lu and J. M. Baribeau, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 539
- [7] L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, S. P. Duttagupta et al., Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 43
- [8] G.Z. Yue, J.D. Lorentzen, J. Lin, D.X. Han, Q. Wang, Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 492
- [9] I.H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Commun. **58** (1986) 739
- [10] M. Jiang, M. X. Wang, K. J. Chen, Chinese Journal of Lasers B. **8** (1999) 142
- [11] L. Montelius and J. O. Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 2628

附图:

NPN402 的 Raman 谱的高斯拟合结果



NPN389 的 Raman 谱的高斯拟合结果



硕士阶段发表的论文

- 1、激光干涉结晶技术制备二维有序分布纳米硅阵列
《物理学报》 vol.54, No.8 (2005) 李鑫, 韩培高, 马忠元
邹和成, 乔峰, 吴良才, 黄信凡, 李伟, 陈坤基
- 2、 Microstructure studies of nc-Si/SiO₂ multilayers fabricated by laser induced crystallization
《Thin Solid Film》 *accepted*
Hecheng Zou, Liangcai Wu, Xinfan Huang, Feng Qiao, Peigao Han, Xiaohui Zhou, Zhongyuan Ma, Yansong Liu, Wei Li, Kunji Chen
- 3、 Constrained crystallization in a-Si films with SiN_x interfaces
Kunji Chen, Kai Chen, Peigao Han, Hecheng Zou, Zhongyuan Ma, Xinfan Huang
The 12th international symposium on small particles and inorganic clusters
Nanjing 2004
- 4、 Two-dimensional patterned nc-Si arrays in nanometer-thick a-Si:H single layer
《Superlattices and Microstructure》 Vol.35 (2004)19-24
Feng Qiao, Xinfan Huang, Jian Li, Wei Li, Hecheng Zou, Xuefei Li, Kunji Chen
- 5、 激光限制结晶技术制备 nc-Si/SiO₂ 多层膜
《物理学报》 vol.53, No.12 (2004) 4303-4307
乔峰, 黄信凡, 朱达, 马忠元, 邹和成, 隋妍萍, 李伟, 陈坤基
- 6、 a-Si:H/SiO₂ 多层膜中的激光诱导限制结晶
乔峰, 黄信凡, 隋妍萍, 李伟, 马忠元, 李鑫, 邹和成, 陈坤基
全国激光束、离子束、电子束会议论文集 P. 306-307 北京 2003
- 7、 Formation of two or three dimensional patterned structures of silicon nanocrystals
Mat.Res.Soc.Proc. Vol.EXS-2 M5.9.1-M5.9.3 (2004)
Xinfan Huang, Feng Qiao, Xiaowei Wang, Wei Li, Hecheng Zou,

致 谢

在本论文结束之际,首先我要感谢导师黄信凡教授,感谢她三年来对我的谆谆教诲、辛勤培养。从课题的选定、实验设计到本论文的写作,黄老师都始终给予了精心、细致的指导。本论文的每一个实验结果都饱含着她的大量心血。老师严谨求实的治学态度、不断创新进取的探索精神和丰富的实践经验使我获益匪浅,终生难忘,借此机会我向她表示衷心的感谢。

我还要特别感谢陈坤基教授。陈老师学识渊博、治学严谨,在科研工作上高瞻远瞩,诲人不倦,经常指导我研究工作中遇到的难题。

在三年的研究工作中,本实验室的徐骏老师、徐岭老师、马忠元老师经常与我讨论课题,给予我许多启发;李伟老师帮助我制备样品、完成实验;本教研组的高维忠老师、李雪飞老师分别在蒸铝和 AFM 实验方面给了我许多指导和帮助;沈剑沧老师、陈强老师帮助完成了样品的 Raman 测量;刘艳松硕士、岑展鸿硕士、已毕业的乔峰硕士、陈铠硕士、李鑫硕士和周晓辉老师协助完成激光晶化实验工作;吴良才博士、王久敏硕士在 C-V 测量方面给了我很多帮助,韩培高博士帮助我完成了许多 TEM 实验,在此我一并向他们表示感谢。

我还要感谢本实验室的各位师兄师弟们:张永军博士、陈三博士、韩培高博士、钱波博士、王祥博士、余林蔚博士、芮云军硕士、李卫硕士、宋捷硕士、魏俊伟、陈德媛硕士、张贤高博士以及已毕业的硕士。

随着本论文的完成,我在南京大学的三年生活即将结束。在此期间多少美好而难忘的回忆必将长伴我这一生。陪伴并帮助我一起走过这段日子的老师、同学和朋友们,谢谢你们!

最后,谨以此文献给我深爱的家人和女友,是你们的长期以来的默默奉献和支持,才使我得以完成学业。愿这本论文能带给你们些许欣慰。

邹 和 成

2005 年 5 月 24 日,