

尺寸可控的纳米硅的生长模型和实验验证*

刘艳松 陈 铠 乔 峰 黄信凡[†] 韩培高 钱 波 马忠元 李 伟 徐 骏 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)

(2005 年 12 月 22 日收到, 2006 年 3 月 7 日收到修改稿)

基于经典热力学理论, 对 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构或 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 多层膜结构中纳米硅成核, 以及从球形到鼓形的生长过程进行了研究. 建立了限制性晶化理论模型. 在纳米硅生长过程中, 由于界面能增大将导致生长停止, 给出限制性晶化条件—— $a\text{-Si:H}$ 子层厚度小于 34 nm. 在激光晶化和常规热退火两种方法形成的 $a\text{-SiN}_x/nc\text{-Si}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构和 $nc\text{-Si}/a\text{-SiN}_x$ 多层膜结构中验证了该理论模型.

关键词: 非晶硅, 纳米硅, 激光辐照, 结晶

PACC: 6146, 4262

1. 引 言

自从 20 世纪 90 年代初在多孔硅中发现纳米硅晶粒 ($nc\text{-Si}$) 的室温可见发光以来, 人们对 $nc\text{-Si}$ 的制备及其物理性质的研究就一直有浓厚的兴趣^[1-3]. 特别是由于 $nc\text{-Si}$ 不仅在光电子而且在纳米电子器件方面的应用前景, 更是吸引了研究人员投入该领域的研究. 要使 $nc\text{-Si}$ 真正具有应用价值的关键是制备尺寸可控的 $nc\text{-Si}$. 许多研究小组利用包括热退火在内的不同的结晶技术从厚度为纳米尺度的非晶硅 ($a\text{-Si:H}$) 层成功地获得 $nc\text{-Si}$ 层^[4,5]. 一种典型的方法是利用包括瞬态热退火 (RTA) 和高温炉热退火 ($\geq 700^\circ\text{C}$) 的两步退火法. 在超薄 $a\text{-Si}$ 层中 $nc\text{-Si}$ 的形成是通过固相结晶经历成核和生长过程. 然而, 随着 $a\text{-Si}$ 层厚度的减少结晶温度将显著升高^[6], 对于 2 nm 厚的 $a\text{-Si}$ 层将要求结晶温度高达 1100 $^\circ\text{C}$ 以上, 这是微电子工艺所不期望的.

本文利用激光晶化的方法^[7,8]使超薄 $a\text{-Si}$ 层晶化形成 $nc\text{-Si}$ 层, 一方面避免了衬底温度上升过高, 同时又可获得热退火方法无法比拟的高的结晶度 ($> 90\%$). 同时我们设计了 $a\text{-SiN}_x/nc\text{-Si}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构和 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 多层膜结构, 使超薄 $a\text{-Si:H}$ 层位于两介质层 (如 $a\text{-SiN}_x$) 之间, 实现限制性结晶,

使形成的 $nc\text{-Si}$ 具有相同形状和尺寸, 且 $nc\text{-Si}$ 尺寸与 $a\text{-Si}$ 层厚相同, 从而获得尺寸可控的 $nc\text{-Si}$ 层. 我们利用经典热力学理论建立了限制性生长模型, 确定了受限制性晶化原理控制的 $a\text{-Si}$ 层的临界厚度为 34 nm, 并解释了随 $a\text{-Si}$ 层厚度减小临界晶化温度上升的现象.

2. 理论模型

为分析在纳米尺度的超薄 $a\text{-Si:H}$ 层中 $nc\text{-Si}$ 的生长过程和机理, 我们先对 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 结构中 $nc\text{-Si}$ 成核、生长过程作一定性描述: 晶粒的形成必须经历一个成核和生长的过程, 而成核位置对于晶粒的尺寸和形貌有着较大的影响, 这也是理论模型所不可回避的问题. 实验结果表明, $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 结构在晶化过程中, 当 $a\text{-Si:H}$ 子层发生固相结晶, 在 $a\text{-Si:H}$ 子层的中间部分成核^[9,10]. 在长大过程中, 为了使自由能变化最小, 一直保持球形, 直至球的半径长大到 $a\text{-Si}$ 子层厚度的一半. 然后横向再长大成鼓形^[11], 如图 1 所示, 此时 $nc\text{-Si}$ 与 $a\text{-SiN}_x$ 之间的界面能将限制晶粒的横向生长, 并且 $nc\text{-Si}$ 的生长自由能随界面能的增加而增大, 并导致 $nc\text{-Si}$ 停止生长. 图 1 给出了 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构中 $nc\text{-Si}$ 从成核、生长 (球形) 直至生长停止 (鼓形)

* 国家自然科学基金 (批准号: 60471021, 90301009, 60508009) 国家重点基础研究发展规划 (批准号: 2001CB610503) 及中国科学院微系统和信息技术研究所信息功能材料国家重点实验室开放课题资助项目.

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

的定性描述的剖面结构示意图。

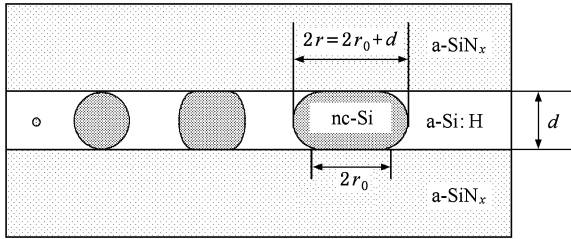


图 1 在 a-SiNx/a-Si:H/a-SiNx 三明治结构中 nc-Si 晶粒成核和生长过程剖面示意图

设 σ_{ac} 为 a-Si 与 nc-Si 接触处的单位面积的界面自由能； σ_{aN} 为 a-Si 与 a-SiNx 之间接触处单位面积的界面自由能； σ_{cN} 为 nc-Si 与 a-SiNx 接触处单位面积的界面自由能； r_0 为上下底圆的半径。

a-SiNx/a-Si:H/a-SiNx 结构中 nc-Si 限制性生长理论模型：在成核和生长的初期阶段，nc-Si 晶粒半径小于 $d/2$ ， d 为 a-Si 层厚度，nc-Si 晶粒保持球形生长，nc-Si 晶粒的自由能变化 ΔG_1 如下式所示：

$$\Delta G_1 = -V \cdot \Delta G_{ac} + S \cdot \sigma_{ac} \quad (1)$$

这里， $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ 为球形晶粒的体积； $S = 4\pi r^2$ 为它的表面积， r 为晶粒半径， ΔG_{ac} 为 a-Si 晶化过程中单位体积自由能的变化。式中自由能的变化 ΔG_1 由两部分组成，第 1 项为体自由能变化，第 2 项为面自由能变化，主要由晶化硅与非晶硅界面导致。根据晶态硅和非晶态硅的等压比热差，可计算出 ΔG_{ac} 为 8.85 eV/nm^3 (0.177 eV/atom)。单位面积 a-Si 与 nc-Si 间的界面自由能 σ_{ac} 的值为 1.46 eV/nm^2 (0.1075 eV/atom)^[6]。

当球形 nc-Si 晶粒半径达到 $d/2$ ，开始与 a-SiNx 子层接触后，继续长大的 nc-Si 晶粒可看作鼓形。其自由能变化 ΔG_2 为

$$\Delta G_2 = -V_1 \cdot \Delta G_{ac} + S_1 \cdot \sigma_{ac} + S_2 \cdot \Delta\sigma \quad (2)$$

式中面自由能变化增加了一项，即晶粒底面与 a-SiNx 界面接触所导致的自由能的变化 $S_2 \cdot \Delta\sigma$ ， $\Delta\sigma = \sigma_{cN} - \sigma_{aN}$ ； V_1 为鼓形晶粒的体积； S_1 为晶粒的侧面积； S_2 为晶粒的底面积。

根据 (1) 和 (2) 式，当 $r \leq d/2$ 时，自由能变化为 ΔG_1 ，随晶粒尺寸的增大呈现先增大再降低；当 $r \geq d/2$ 时，自由能变化为 ΔG_2 ，且随晶粒尺寸的增大而剧烈增加。当 ΔG_2 增加到大于周围环境所能提供

的能量时，周围环境就无法提供 nc-Si 继续生长克服势垒所需的能量，nc-Si 就会停止生长。 $\Delta G(r)/\Delta r < 0$ 时，外界环境可以一直提供 nc-Si 生长所需要的能量，晶粒会不断长大； $\Delta G(r)/\Delta r > 0$ 时，根据前面的生长动力学分析，随着自由能变化的不断增加，生长会停止，而且主要是界面能的增大导致了生长的停止。所以满足 $\Delta G(r)/\Delta r > 0$ 可以被视为限制性晶化的产生条件。

当 a-Si 的子层厚度 $d < 2\Delta\sigma/\Delta G_{ac}$ 时， $\Delta G_2(r)$ 为开口向上的抛物线，自由能变化随晶粒尺寸的长大而增加，自由能变化大于外界环境提供能量所能克服的势垒时，nc-Si 就会停止生长。当 a-Si 层厚度 $d > 2\Delta\sigma/\Delta G_{ac}$ 时， $\Delta G_2(r)$ 为开口向下的抛物线，自由能变化随晶粒尺寸的长大而减小，导致晶粒自发长大。因此， $d_0 = 2\Delta\sigma/\Delta G_{ac}$ 可被看作 nc-Si 限制生长的 a-Si 子层的临界厚度，即 a-Si 子层厚度小于 d_0 时，a-Si 发生限制晶化现象。图 2 为在不同的 a-Si 子层厚度下 nc-Si 自由能变化与 nc-Si 晶粒半径 (r) 的定量关系。求得 nc-Si 限制生长的临界 a-Si 子层厚度 $d_0 = 34 \text{ nm}$ 。只有 a-Si 子层厚度小于 34 nm 时，纳米硅才会发生限制性生长。通过我们的模型也可以看出 a-Si 层厚度直接影响 nc-Si 的限制晶化。由图 2，当 a-Si 层厚度变薄时， $\Delta G_2(r)$ 的斜率也在增大，从而 nc-Si 晶粒生长所需自由能变化也增大，所以导致了晶化温度的提高，这也就是临界晶化温度随 a-Si 层变薄而增加的主要原因。

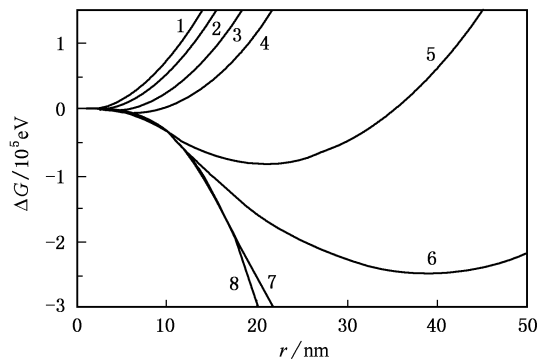


图 2 不同 a-Si:H 子层厚度下 nc-Si 晶粒自由能的变化 (ΔG) 与晶粒半径 (r) 的定量关系 1— $d = 2 \text{ nm}$ ，2— $d = 4 \text{ nm}$ ，3— $d = 7 \text{ nm}$ ，4— $d = 10 \text{ nm}$ ，5— $d = 20 \text{ nm}$ ，6— $d = 25 \text{ nm}$ ，7— $d = 34 \text{ nm}$ ，8— $d = 50 \text{ nm}$

3. 实 验

为验证上述理论模型，我们进行了如下实验。

采用电容耦合的等离子体增强气相淀积(PECVD)系统制备 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构和 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 多层膜两类样品。 $a\text{-Si:H}$ 子层淀积时,反应气源为硅烷(SiH_4)和氩气(Ar)的混和气体,淀积条件为:反应室内气压 30 Pa,射频源的功率 30 W,频率 13.36MHz,衬底温度 250℃,淀积速率约为 0.1nm/s。单层 $a\text{-Si:H}$ 层厚设计分别为 7、20 和 40 nm。 $a\text{-SiN}_x$ 层厚设计为 30 nm,反应气源为硅烷(SiH_4)与氨气(NH_3)的混合气体,其流量分别为 8、40 mL/min。为了保证子层之间的界面有原子量级的陡变,反应气体在反应室滞留时间必须远小于每层子层的生长时间。 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 多层膜的淀积是由计算机控制质量流量计的开关使反应气体交替的在 SiH_4 和 SiH_4/NH_3 的混和气体之间交换。

我们分别采用激光诱导结晶技术和热退火方法使 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构和 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 多层膜样品中的 $a\text{-Si:H}$ 层晶化。

首先利用激光诱导结晶技术对 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构和 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 多层膜样品进行晶化。在激光晶化(LA)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,其波长 $\lambda = 248$ nm,脉冲时延 30 ns。激光光束通过聚焦透镜垂直辐照到样品上。实验为单脉冲激光辐照,辐照过程中实际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改变聚焦透镜与样品之间的距离从而改变到达样品表面的激光束斑面积来调节。详细实验介绍见参考文献[12]。

另外一组 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构的样品采用热退火方法进行晶化,晶化条件为:1000℃,240 min。为了防止高温下氢逸出造成对薄膜表面的破坏,在退火处理前已对样品进行了脱氢处理。脱氢和退火过程均在 N_2 气氛保护下进行。

4. 结果与讨论

为了研究激光辐照后样品的结晶情况,我们对样品进行了 Raman 谱和透射电镜(TEM)分析。图 3 和图 4 分别是在激光辐照能量密度为 197 mJ/cm² 的激光晶化条件下 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构样品的 Raman 谱和相应的平面 TEM 照片,其中 $a\text{-Si:H}$ 层厚分别为 7、20 和 40 nm。为对比起见,图中还给出了原始淀积样品的 Raman 谱。我们可以看到激光

辐照后的样品具有明显的晶化峰,峰位分别位于 510.5、513.1、516.7 cm^{-1} ,这是由 $nc\text{-Si}$ 的类 TO 模引起的^[13,14]。Raman 峰位随着 $a\text{-Si:H}$ 子层厚度增大而发生蓝移,这意味着 $nc\text{-Si}$ 尺寸随 $a\text{-Si:H}$ 层厚的增加而增大。通过分峰拟合,我们计算出了图 3 中各样品的晶化比例分别为 37.5%、47.2% 和 53.2%。晶化比例随着 $a\text{-Si:H}$ 层厚的增加而增大的现象说明在同样激光辐照条件下 $a\text{-Si:H}$ 层较厚的样品更易晶化。

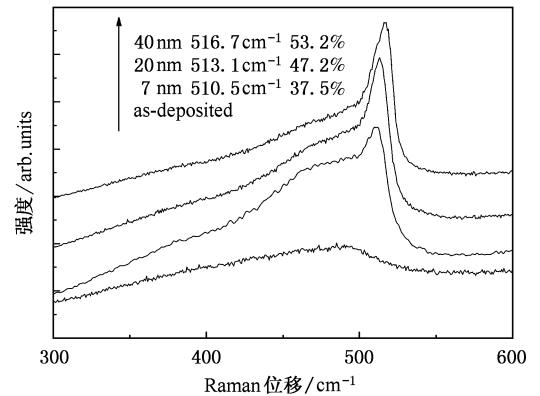


图 3 同一能量密度激光晶化条件下,不同 $a\text{-Si:H}$ 层厚的 $a\text{-SiN}_x/a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x$ 三明治样品的 Raman 谱。能量密度为 197 mJ/cm²

为了直观地观察晶化后样品中形成的 $nc\text{-Si}$ 颗粒,我们对样品进行了平面 TEM 分析,如图 4 所示。从 TEM 照片可以很明显看出 $nc\text{-Si}$ 晶粒尺寸随着 $a\text{-Si:H}$ 层厚的增加而增大。通过晶粒尺寸统计,我们发现对于 $a\text{-Si:H}$ 层厚为 7、20 nm 的样品,平均尺寸近似于 $a\text{-Si}$ 层厚,分别为 8.0 和 20.5 nm;而当 $a\text{-Si:H}$ 层厚增加到 40 nm 时,晶粒分布的尺寸变得分散了许多,且其平均尺寸并不与 $a\text{-Si:H}$ 层厚一致,为 49.0 nm。这说明对于 $a\text{-Si:H}$ 层厚为 40 nm 的样品, $nc\text{-Si}$ 晶粒尺寸不受 $a\text{-Si:H}$ 层厚的控制,限制性晶化不起作用。通过上面实验结果的分析,我们可以看到限制性晶化的临界 $a\text{-Si}$ 子层厚度在 20 和 40 nm 之间,与理论模型预期的结果一致。

采用热退火方法晶化的一组 $a\text{-SiN}_x/nc\text{-Si}/a\text{-SiN}_x$ 三明治结构样品平面的 TEM 照片如图 5 所示,其中 $a\text{-Si:H}$ 子层厚度分别为(a)7 nm (b)20 nm, (c)40 nm。通过晶粒尺寸的统计,我们发现对于 $a\text{-Si:H}$ 子层厚度的为 7、20 nm 的样品, $nc\text{-Si}$ 颗粒的平均尺寸分别为 8.0 和 20.8 nm,接近于 $a\text{-Si}$ 的子层厚度。而当 $a\text{-Si:H}$ 层厚增加到 40 nm 时,所形成 $nc\text{-Si}$ 颗粒的平均尺寸为 50.2 nm,并不与 $a\text{-Si:H}$ 层厚一致,说明了对于 $a\text{-Si:H}$ 层厚为 40 nm 的样品, $nc\text{-Si}$

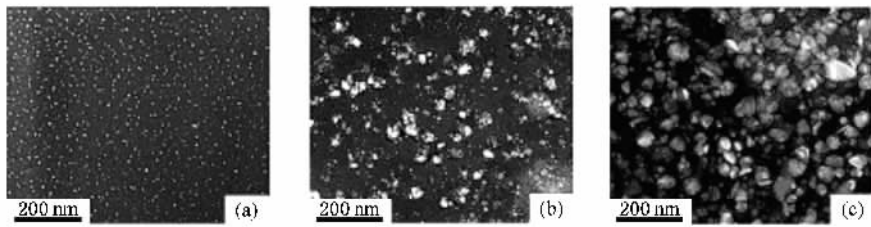


图 4 能量密度为 197 mJ/cm^2 晶化条件不同 a-Si:H 层厚的 $\text{a-Si}_x/\text{a-Si:H}/\text{a-Si}_x$ 三明治样品的平面 TEM 照片 a-Si:H 层厚分别为(a) 7 nm ,(b) 20 nm (c) 40 nm

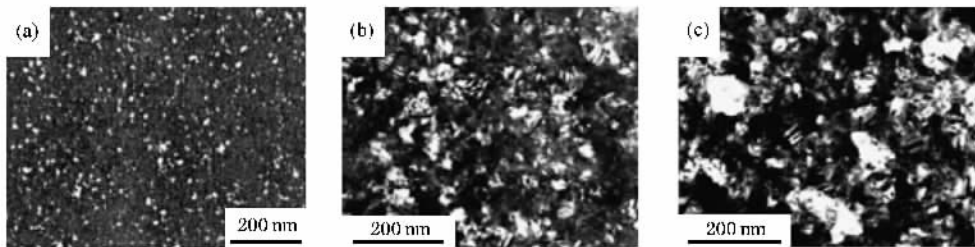


图 5 1000°C 、240 min 条件退火下三明治结构样品的平面 TEM 照片 a-Si:H 子层厚度分别为(a) 7 nm (b) 20 nm ,(c) 40 nm

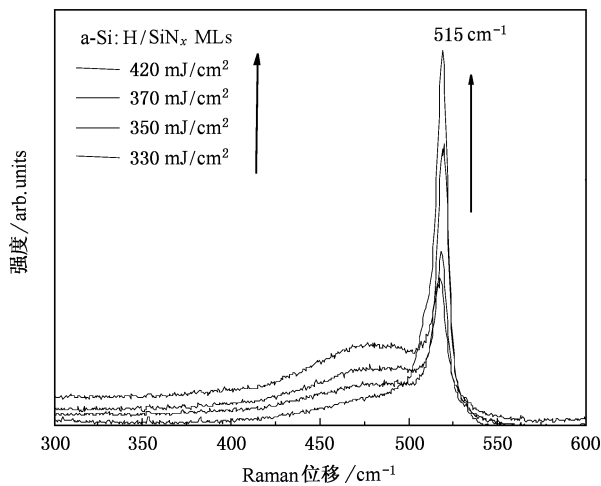


图 6 a-Si:H(4 nm)/a-SiN_x(10 nm)多层膜样品在不同激光能量密度辐照后的 Raman 谱

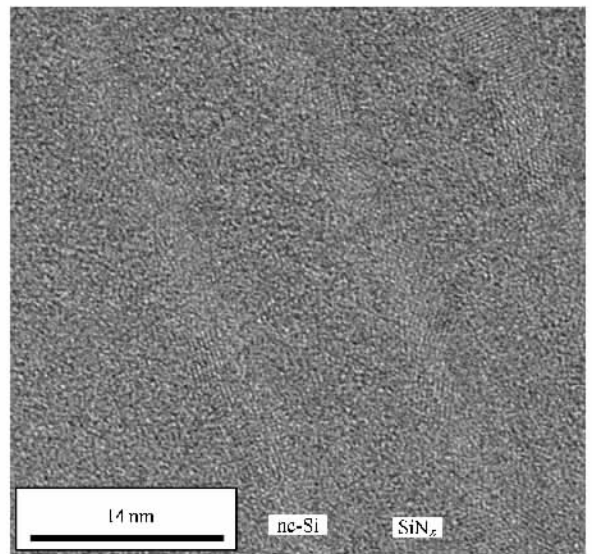


图 7 激光辐照后形成的 nc-Si/a-SiN_x 多层膜的剖面高分辨 TEM 照片

晶粒尺寸同样不受 a-Si:H 层厚的控制,限制性晶化不起作用. 通过上面的分析,我们可以看到限制性晶化的临界 a-Si 子层厚度在 20 和 40 nm 之间,这与我们的限制性晶化模型是一致的:主要由于界面自由能变化增大导致 nc-Si 晶粒生长停止. 同时,也说明我们的限制性模型应与致结晶方法无关.

图 6 给出了 a-Si:H/a-SiN_x 多层膜样品在不同激光能量密度辐照后形成 nc-Si/a-SiN_x 多层膜的

Raman 谱,随着激光能量密度的升高,可以明显看出晶化比例在增大,且当激光能量达到 420 mJ/cm^2 时,其 Raman 谱接近 c-Si 的 Raman 谱,晶化比达到 90% 以上. 所以,辐照激光能量密度越大,a-Si:H 子层中越多的非晶成分被晶化. 为了在 nc-Si/a-SiN_x 多层膜中得到限制型晶化的直接证据,我们对 a-Si(4 nm)/a-SiN_x(10 nm)多层膜样品进行剖面高分辨透射电镜(HRTEM)分析. 图 7 是经激光辐照后形成的

nc-Si/a-SiN_x 多层膜的剖面 HRTEM 照片. 从图中我们清晰看出紧密排列的 nc-Si 晶粒, 大部分呈球形, 经统计知其平均尺寸约为 4 nm, 其形状和尺寸受到 a-Si :H 层厚的控制, 再次验证了 nc-Si 晶粒限制性晶化理论.

5. 结 论

我们设计了 a-SiN_x/a-Si :H/a-SiN_x 三明治结构和

a-Si :H/a-SiN_x 多层膜结构, 使超薄 a-Si 层位于两个介质层(如 SiN_x)之间, 实现限制性结晶, 使形成的 nc-Si 具有相同形状和尺寸, 且 nc-Si 尺寸与 a-Si :H 层厚相同, 从而获得尺寸可控的 nc-Si 层. 我们利用经典热力学理论建立了限制性生长模型, 确定了受限制性晶化原理控制的 a-Si 层的临界厚度为 34 nm, 采用激光晶化和常规热退火两种方法验证了该模型, 并解释了随 a-Si 层厚度减小临界晶化温度上升的现象.

-
- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett* **57** 1046
- [2] Chen K J, Huang X F, Xu J *et al* 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069
- [3] Qin G G, Li Y J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085309
- [4] Wang L, Wang X W, Huang X F *et al* 2001 *J Phys. : Condens. Matter* **13** 9857
- [5] Heitmann J, Müller F, Zacharias M *et al* 2005 *Adv. Mater* **17** 795
- [6] Zacharias M, Streitenberger P 2000 *Phys. Rev. B* **62** 8391
- [7] 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]
- [8] Zou H C, Qiao F, Wu L C *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3646(in Chinese)[邹和成、乔 峰、吴良才等 2005 物理学报 **54** 3646]
- [9] Spinella C, Lombardo S, Priolo F 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 5383
- [10] Wang L, Li J, Huang X F *et al* 2000 *Appl. Surf. Sci.* **165** 85
- [11] Huang X F, Wang L, Chen K J *et al* 2000 *J. Non-Crystal. Solids* **266** 1015
- [12] Jiang M, Wang M X, Chen K J 1999 *Chin. J. of Lasers* **B 8** 142
- [13] Ma Z X, Liao X B, Kong G L *et al* 2000 *Science in China (Series A)*, **30** 169 (in Chinese)[马智训、廖显伯、孔光临等 2000 中国科学 A 辑 **30** 169]
- [14] Xu X X, Lin H B, Wu Z C *et al* 2003 *Chin. J. of Luminescence* **24** 426 (in Chinese)[徐晓轩、林海波、武中臣等 2003 发光学报 **24** 426]

The growth model and experimental validation of size-controlled nanocrystalline silicon^{*}

Liu Yan-Song Chen Kai Qiao Feng Huang Xin-Fan[†] Han Pei-Gao

Qian Bo Ma Zhong-Yuan Li Wei Xu Jun Chen Kun-Ji

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

(Received 22 December 2005 ; revised manuscript received 7 March 2006)

Abstract

According to the processes of nucleation and growth of nanocrystalline silicon (nc-Si) with shape changing from sphere-like to disc-like in the a-SiN_x/a-Si :H/a-SiN_x sandwich structure or a-Si :H/a-SiN_x multilayer structure , we have proposed the theoretical model of constrained crystallization based on the classical thermodynamics , in which the increase of the interfacial energy between nc-Si and a-SiN_x causes the growth of nc-Si to halt , and concludes the critical thickness of a-Si sublayer (34 nm) for constrained crystallization , The model of constrained growth has been validated in a-SiN_x/nc-Si/a-SiN_x sandwich and nc-Si/a-SiN_x multilayer structures formed by laser annealing and thermal annealing .

Keywords : amorphous silicon , nanocrystalline silicon , laser irradiation , crystallization

PACC : 6146 , 4262

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60471021 , 90301009 , 60508009) , State Key Program for Basic Research (Grant No. 2001CB610503) and State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics , Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology , CAS.

[†] Corresponding author. E-mail : xffuang@netra.nju.edu.cn