

激光晶化形成纳米硅材料的场电子发射性质研究^{*}

周 江 韦德远 徐 骏[†] 李 伟 宋凤麒 万建国 徐 岭 马忠元

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2007 年 8 月 20 日收到, 2007 年 11 月 28 日收到修改稿)

利用 KrF 准分子激光退火超薄非晶硅膜, 并结合热退火技术制备了单层纳米硅薄膜并研究了薄膜的场电子发射性质. 在晶化形成的纳米硅薄膜中可以观测到稳定的场电子发射现象, 其开启电场从原始淀积的非晶硅薄膜的 17 V/ μm 降低到 8.5 V/ μm , 而场发射电流密度可以达到 0.1 mA/ cm^2 . 激光晶化后形成的纳米硅材料的场电子发射特性的改善可以从薄膜表面形貌的改变以及高密度纳米硅的形成所导致的内部电场增强作用来解释.

关键词: 纳米硅, 场发射, 激光晶化

PACC: 6146, 7970, 8110J

1. 引 言

由于在平板显示器件, 真空微电子器件和高频微波器件等方面有着重要的应用前景, 近年来, 对半导体材料的场发射特性的研究正越来越引起国际上许多研究小组的重视^[1-2]. 迄今为止, 许多半导体材料, 包括金刚石, 非晶碳、碳纳米管以及氮化物等材料的场电子发射特性已被广泛地研究和报道^[1-5]. 为了提高场发射材料与器件的特性, 人们希望能获得具有较低的开启电场, 较高的场发射电流和稳定性的冷电子发射材料, 因而, 材料的选择、制备到场发射器件结构的设计与机理研究等各个方面都需要进行进一步地探索.

纳米硅薄膜是当前一类重要的半导体材料, 它可以显示出与体硅材料所不同的许多有趣的物理现象, 例如: 室温下的强光致可见光发射, 以及电荷存储效应等^[6-8]. 同时, 由于它能和当前成熟的半导体集成电路工艺技术相兼容, 因而非常有利于与微电子器件相结合, 实现器件的高度集成. 目前, 对纳米硅的研究主要集中在材料制备与光电特性方面, 而对纳米硅材料的场电子发射特性的研究较少. 文献[9]报道了利用激光晶化制备的纳米硅材料的场发射特性, 他们的研究结果表明, 纳米硅材料可以显现出较好的场发射特性, 但由于其纳米硅的密度较低,

因而场发射开启电场较高而场发射电流较小.

在我们先前的工作中, 采用 KrF 准分子脉冲激光作用于超薄氢化非晶硅(a-Si:H)膜, 再结合常规热退火技术, 获得了面密度大于 10^{11}cm^{-2} , 晶粒尺寸可控的高密度硅基纳米材料, 同时, 在合适的激光辐照能量密度范围内, 所获得的纳米硅的尺寸分布的标准偏差小, 这表明可以通过分别控制晶粒的成核与生长过程的方法制备出高密度、均匀的硅基纳米薄膜^[10]. 本文主要研究了利用准分子脉冲激光所制备出的高密度纳米硅的场电子发射特性, 研究表明, 样品具有良好的场电子发射特性, 其开启电场与场电子发射电流都相对于非晶硅薄膜有较大提高, 同时, 对场发射特性与纳米硅的形成和表面形貌的联系进行了初步研究和讨论.

2. 实 验

我们利用硅烷和氨气的混合气体在等离子体增强化学气相淀积(PECVD)系统中连续沉积了 30 nm 厚的氢化非晶氮化硅(a-SiN:H)和同样是 30 nm 厚的氢化非晶硅薄膜, 生长时的射频源功率和生长温度分别控制为 30 W 和 250°C, 衬底材料选用重掺杂的 n 型单晶硅片. 生长时的其他详细参数可参考我们以前的工作^[10,11]. 如图 1 所示, 在样品生长完以后, 采用 KrF 准分子脉冲激光(波长 248 nm)诱导结

^{*} 国家自然科学基金(批准号 60425414)和国家重点基础研究项目(批准号 2007CB613401)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: junxu@nju.edu.cn

晶方法对非晶硅薄膜进行晶化,晶化过程中使用的激光能量密度可以在 $0-1.4 \text{ J/cm}^2$ 的范围内调节.本实验中使用单脉冲进行晶化,所用的激光能量密度为 0.62 J/cm^2 ,在样品上的晶化面积约为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$.在激光晶化过程完成以后,样品再放置于 900°C 的热退火炉中进行 30 min 热处理以消除激光退火过程中引入的应力与缺陷,退火是在纯氮气的保护气氛下进行的.透射电子显微镜被用来验证纳米硅晶粒的形成.样品的场电子发射特性是在真空度小于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 的真空腔中测试的,测试时,在样品的硅衬底背面蒸镀上金属铝电极,放置在样品台上作为阴极,场发射电流是由直径约为 9 mm 的探针状的铜阳极收集.作为比较,原始淀积的样品也在同样的条件下进行了场发射特性的测试.

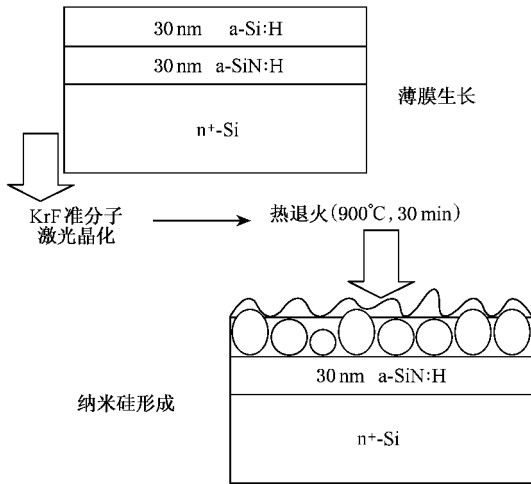


图1 激光晶化与热退火非晶硅薄膜形成纳米硅的实验过程示意图

3. 结果与讨论

图2是晶化后的样品的场电子发射特性的连续几次的测试结果,其中电场是将外加电压除以测试时的样品与铜阳极间距离所得.测试时,将外加电压从低到高地增加,获得场发射电流数据,然后再将电压降回来,接着再由低到高增加电压接着第二次测试,依此类推,图中的标注代表了测试的次序.可以看到在第一次测试时,样品的场发射电流明显高于随后的测试结果,但在第2次测试后,所得结果就较为稳定和重复.即在测试时需要一个“初始化”过程.这在讨论非晶半导体材料的场电子发射特性的研究中有报道,其原因尚不明了,很可能与材料的表面

与结构的变化有关^[12].但一般是第一次测试的结果较差,随后的结果越来越好,即开启电压降低,场发射电流明显升高.而在我们的测试中,情况正好相反.我们认为,在我们的样品中,增加外加电场并不会引起材料结构的变化而导致场发射特性的改变.较有可能的原因是在第一次测量时,由于电流的增加,使得样品的表面上附着的杂质的蒸发所导致的,随着第一次测量时表面清洁过程的完成,随后的测试就显现出稳定而重复的膜本身的场发射性质.

为了进一步验证测试结果的可靠性,我们又对比了在不同的样品与铜阳极间距离下的测试结果.图3给出了阴极(样品)—阳极(铜电极)间距分别在 200 和 $300 \mu\text{m}$ 的结果,可以看到,两者能很好的重复,说明样品的发射电流大小并不依赖于测试间距,而仅仅取决于所加的电场强度的大小.这证明了对于激光晶化形成的纳米硅材料,空间电荷在场发射过程中并不起主要作用,这与在硅纳米线中所观测到的现象是不同的^[13].

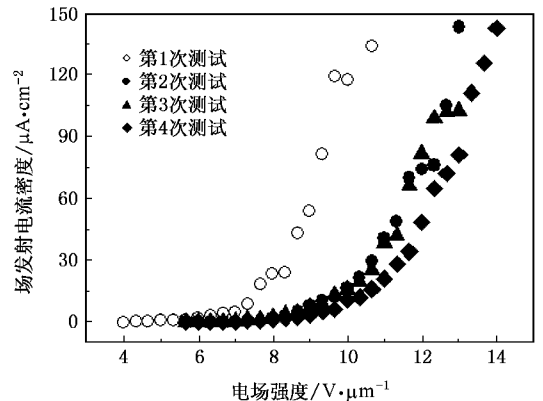


图2 晶化后样品连续4次测试得到的场发射电流密度随外加电场强度的变化曲线

图4是给出了典型的激光晶化样品与原始淀积的未晶化样品的场发射电流密度(J)—电场强度(E)的测试结果.比较两者可以发现,晶化形成纳米硅材料后薄膜的场发射特性有了明显的改善,表现在其开启电场(定义为场发射电流密度 $\sim 1 \mu\text{A/cm}^2$ 时的电场强度)的降低与场发射电流密度的增加.对于原始淀积的样品,其开启电压 $> 17 \text{ V}/\mu\text{m}$,而对于晶化的样品,其开启电压降低到约 $8.5 \text{ V}/\mu\text{m}$.同时,当外加电场到达 $13 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,其场发射电流密度可达到 0.1 mA/cm^2 ,这已可以与碳纳米线场发射特性相比拟^[3],说明激光晶化后的纳米硅薄膜可以作为很好的场电子发射阴极材料.

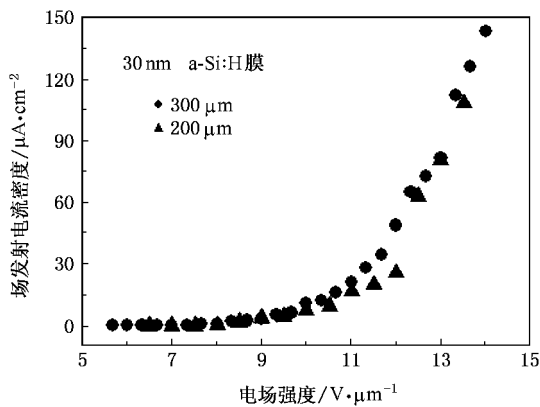


图3 晶化后样品在不同的阴极—阳极测试间距下测试得到的场发射电流密度随外加电场强度的变化曲线

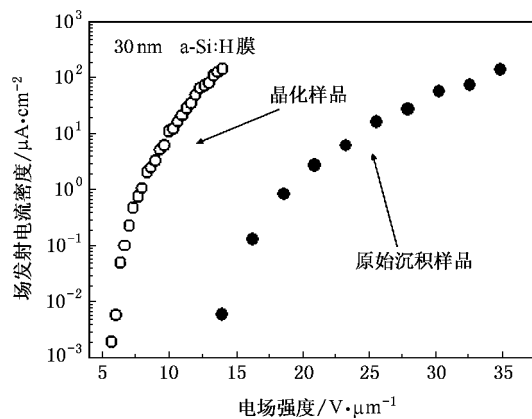


图4 原始沉积和晶化后样品的场发射电流密度与外加电场强度的关系

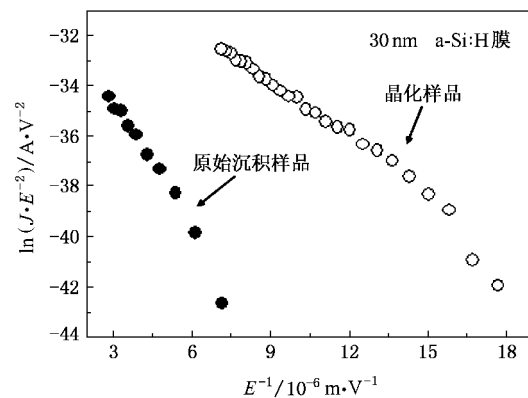


图5 原始沉积和晶化后样品的场发射特性的 F-N 关系曲线

在硅纳米线中,一般认为其优良的场发射特性来源于其高的纵横比(>150),使得相对于具有平整表面的硅材料,其场增强因子有了明显的提高^[13].

在我们的样品中,经过退火和热处理,样品表面确实发生了变化,由 AFM 获得的平均粗糙度由原始沉积样品的 0.13 nm 上升到约 0.3—1 nm,可以观察到在一定的激光辐照能量密度下,在样品表面开始形成了高密度的纳米量级的突起^[11],其面密度可大于 10^{10} cm^{-2} ,这些突起有助于表面局部电场的增强,从而降低宏观的开启电场强度.同时,高密度的突起也增加了场发射的面密度从而进一步提高了场发射电流密度.

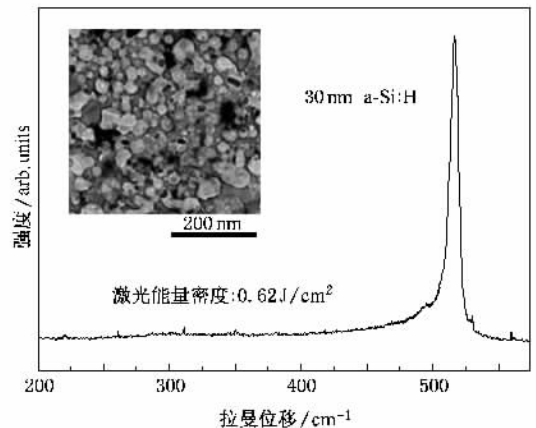


图6 晶化后样品的拉曼散射谱.插图为同样样品的平面电子显微镜照片

图5 给出了根据图4的 $J-E$ 数据推出的 $J/E^2 - 1/E$ 的关系曲线.可以看出,在外加电场强度大于开启电场时,其呈现一直线关系,反映出样品的场发射特性过程遵循 Fowler-Nordheim (F-N) 隧穿机理.其场增强因子计算可得为 571.其比原始沉积的样品的增强因子要提高约 2.3 倍.这一提高,部分可归结为晶化后薄膜表面突起的影响.另一方面,晶化后形成的纳米级晶粒所导致内场增强效应也起着重要的作用.图6 是晶化后的样品的 Raman 谱结果,可以看出,在经过处理后,在 Raman 谱中,出现了较强的晶化硅的 TO 声子振动信号,其峰位位于 516 cm^{-1} ,表明激光辐照和热处理导致了非晶硅的晶化.图6 中的插图是样品平面电子显微镜照片,可以看出在晶化后膜中形成了大小不一的纳米硅晶粒.其平均尺寸约为 20nm.正是由于纳米硅晶粒的存在,使得膜中形成了导电性较好的纳米硅晶粒与包围在其周围的半绝缘或绝缘的非晶硅或二氧化硅的两相结构,这种导电性的差异使得外加宏观电场会集中于导电性较好的纳米硅晶粒上,使得内部的局域电场强度增加.最近有人计算镶嵌在二氧化硅中纳米硅薄膜

的 F-N 隧穿电流,发现随着纳米硅的晶粒尺寸与晶化比的增加,发生隧穿的开启电压会明显下降^[14],我们的实验结果也证明了由于纳米硅晶粒的形成,有可能使得晶化后的纳米硅薄膜的场发射开启电场特性有明显的改善.

4. 结 论

利用 KrF 准分子脉冲激光与热退火相结合的技术

形成了纳米硅薄膜,研究了材料的场电子发射的特性,研究表明,利用这种技术可获得稳定而重复的场电子发射特性,相对于原始淀积的样品,其场发射开启电场强度可明显地降低到 $8.5 \text{ V}/\mu\text{m}$,发射电流密度在 $13 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时可达到 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.场电子发射特性的改善与纳米硅晶粒的形成以及表面电场的增强有关.我们的实验表明利用激光晶化超薄非晶硅膜是一条制备低开启电压的硅基场电子发射阴极材料的有效途径.

-
- [1] Heeres E C , Bakkers E P A M , Roest A L , Kaiser M , Oosterkamp T H , Jonge N D 2007 *Nano Letters* **7** 536
- [2] Okano K , Koizumi S , Silva S R P , Amaratunga G A J 1996 *Nature* **381** 140
- [3] Milne W I , Teo K B K , Amaratunga G A J , Legagneux P , Gangloff L , Schnell J P , Semet V , Thien Binh V , Groening O 2004 *J. of Mater. Chem.* **14** 933
- [4] Xu J , Huang X H , Li W , Wang L , Huang X , Chen K , Xu J B , Wilson I H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 141
- [5] Ye F , Cai X M , Wang X M , Zhao J G , Xie E Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2342 (in Chinese) [叶 凡、蔡兴民、王晓明、赵建果、谢二庆 2007 *物理学报* **56** 2342]
- [6] Mei J X , Xu J , Ma Z Y , Zhu D , Sui Y P , Li W , Li X , Rui Y J , Huang X F , Chen K J 2004 *Chin. Phys.* **13** 1365
- [7] Cen Z H , Xu J , Liu Y S , Li W , Xu L , Ma Z Y , Huang X F , Chen K J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 163107
- [8] Yu L W , Chen K J , Xu J , Huang X F , Li W 2006 *Physica E* **35** 188
- [9] Tang Y F , Silva S R P , Boskevic B O , Shanon J M , Rose M J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4145
- [10] Li X , Wang X W , Li X F , Qiao F , Mei J X , Li W , Xu J , Huang X F , Chen K J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4293 (in Chinese) [李 鑫、王晓伟、李雪飞、乔 峰、梅嘉欣、李 伟、徐 骏、黄信凡、陈坤基 2004 *物理学报* **53** 4293]
- [11] Xu J , Li X , Cen Z H , Li W , Xu L , Ma Z , Rui Y , Huang X F , Chen K J 2005 *Scripta Materialia* **53** 811
- [12] Carey J D , Silva S R P 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 347
- [13] Chueh Y L , Chou L J , Cheng S L , He J H , Wu W W , Chen L J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 133112
- [14] Chakraborty G , Chattopadhyay S , Sarkar C K 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 024315

Electron field emission of nanocrystalline Si prepared by laser crystallization ^{*}

Zhou Jiang Wei De-Yuan Xu Jun[†] Li Wei Song Feng-Qi Wan Jian-Guo Xu Ling Ma Zhong-Yuan

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

(Received 20 August 2007 ; revised manuscript received 28 November 2007)

Abstract

The electron field emission characteristics of nanocrystalline Si thin films prepared by KrF excimer laser crystallization of ultrathin amorphous Si films and subsequent thermal annealing is reported. Stable and reproducible field emission behavior can be observed for the crystallized Si films. The turn-on electric field is reduced from 17 V/ μm for the as-deposited sample to 8.5 V/ μm for the crystallized one , and the emission current density can reach as high as 0.1 mA/cm². The improvement in field emission characteristics is attributed to both the change of film surface and the formation of high-density nanocrystalline Si , which induces the enhancement of internal local electric field.

Keywords : nanocrystalline Si , field emission , laser crystallization

PACC : 6146 , 7970 , 8110J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60425414) and the State Key Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB613401).

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