

发蓝绿光纳米硅薄膜的快速热处理制备*

刘世祥 朱美芳 石万全 刘渝珍
韩一琴 刘金龙 陈 国 孙景兰

(中国科学技术大学研究生院, 北京 100039)

陈培毅 唐 勇

(清华大学微电子所, 北京 100084)

摘要 使用除氢、高温成核和低温生长的三段式快速热处理方法, 将常规方法制备的氢化非晶硅($a\text{-Si H}$)薄膜晶化成纳米硅($nc\text{-Si}$)薄膜. 该薄膜在波长为457.9nm的 Ar^+ 激光的激发下, 在室温发射出蓝绿光.

关键词 蓝绿光荧光, 纳米硅薄膜, 快速热处理

1 引 言

硅是最重要的半导体材料, 广泛应用于微电子器件的制做中. 但是, 由于其本身结构的原因, 不能发射可见光, 这限制了它在光电子器件中的应用. 为了实现以硅为基础材料的大规模光电子集成, 科学工作者一直在探索使硅发射可见光的方法. 多孔硅可见光发射现象的发现^[1], 给人们带来了希望. 虽然其发光机理尚不很清楚, 但许多人相信, 多孔硅中具有纳米级尺寸的小晶粒(2~5nm)及表面的氧化层是可见光发射的原因. 既然纳米晶粒由于量子尺寸效应而发出可见光, 那么具有纳米级晶粒度的硅薄膜也应该能够发射可见光. 纳米硅薄膜的制备可采用常规制备非晶硅的方法, 如CVD和PECVD等, 改变薄膜沉积的工艺条件, 直接沉积成 $nc\text{-Si}$ 薄膜^[2,3]. 而此种方法制备的 $nc\text{-Si}$ 薄膜, 只能发射出红光. 到目前为止, 还没有见到由气相沉积方法直接制备出的薄膜发射蓝绿光的报导, 这可能与该方法制备出的 $nc\text{-Si}$ 薄膜含有较多的氢有关. 我们采用常规方法制备的非晶硅薄膜, 使用除氢、高温成核和低温生长的三段式快速热处理(Rapid Thermal Processing)方法, 制备出发蓝绿光的纳米硅薄膜, 本文将报导这一成果.

2 实验和结果

我们采用的氢化非晶硅($a\text{-Si H}$)薄膜样品由两种常规方法制备而成. 一种是等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法, 衬底是(111)方向的单晶硅片, 沉积参数为: 混合气体比 $\text{SiH}_4/\text{H}_2=4/5$, 气压为70Pa, 衬底温度250, 射频功率10W, 沉积成的薄膜厚度为0.5~1 μm. 另一种 $a\text{-Si H}$ 薄膜样品是用热丝法(HW)沉积而成, 使用(100)单晶硅片和石英玻璃作为衬底. 工艺参数为: $\text{SiH}_4/\text{SiH}_4+\text{H}_2=30\%$, 气压0.4Pa, 钨丝的温度为2000, 衬底温度335, 沉积薄膜的厚度为0.5~1 μm.

非晶硅样品的晶化是在KST-2型快速热退火设备中进行的, 该设备由卤钨灯提供光

* 本工作得到中国科学技术大学研究生院(北京)院长基金的支持

能, 最大输出功率为16kW, 通氮气保护, 流量为2升/分. 我们使用除氮、高温成核和低温生长的三段式快带速热处理方法制备 nc-Si 薄膜, 升温速率为100 /s. 热处理过程中温度(T)和加热时间(t)的关系示图如图1所示. 第一段是去除氢气, 由两个温度完成: 一是除氢温度 $T_{e1}= 400$, 除氢时间 $t_{e1}= 40$ 秒, 二是 $T_{e2}= 600$ 和 $t_{e2}= 20$ 秒. 第二段为高温成核, 将温度升至 $T_n= 1100$, 恒温时间 $t_n= 5$ 秒使之成核, 然后降温. 第三段是将温度升至生长温度 $t_g= 700$, 恒温生长时间 $t_g= 30 \sim 45$ 秒. 经过这样三段快速热处理, 无论是 PECVD 法沉积的 a-Si H 还是 HW 法沉积的 a-SiH 薄膜, 都能晶化成平均晶粒尺寸小于5nm 的 nc-Si 薄膜. a-Si H 薄膜快速热处理前后结构的变化, 通过其 Raman 散射实验得到检测. 图2是 HW 法制备的 a-Si H 薄膜的一个样品的 Raman 散射谱图. 图中 a 为处理前 a-Si H 薄膜的 Raman 谱, 含有表征非晶态硅的 480cm^{-1} 散射峰. 而快速热处理后的样品的 Raman 谱中(图2b)出现 517cm^{-1} 晶态峰, 表明薄膜已经晶化, 由晶态峰 517cm^{-1} 与单晶硅 Raman 散射峰 520cm^{-1} 的偏离, 根据 M. Cardona 的计算方法, 可估算出其晶粒平均尺寸 $\sim 5\text{nm}^{[4]}$. (图4为此样品的光荧光谱).

nc-Si 薄膜在室温下的光致发光(PL) 谱的测试是在 SPEX1403 Raman 谱仪上进行的. 激发光是波长为457.9nm 的 Ar^+ 激光, 典型的 nc-Si 薄膜样品的 PL 谱由图3和图4给出, 其样品分别是由 PECVD 和 HW 法制备的 a-Si H 薄膜晶化而成的. 由 PL 谱可以看到样品的光致发光带, 其发光峰位均在 $\sim 500\text{nm}$.

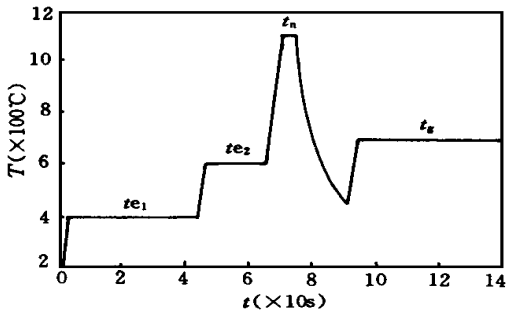


图1 RTP 中温度和时间的关系示意图

Fig. 1 Scheme of temperature vs time in RTP.

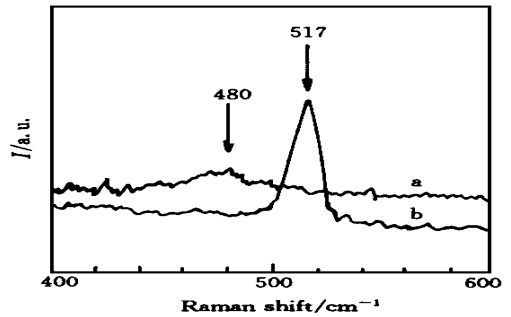


图2 Raman 散射谱 (HW 法, a-Si, $t_g= 30$ 秒)

Fig. 2 Raman spectra (HW, a-Si, $t_g= 30\text{s}$).

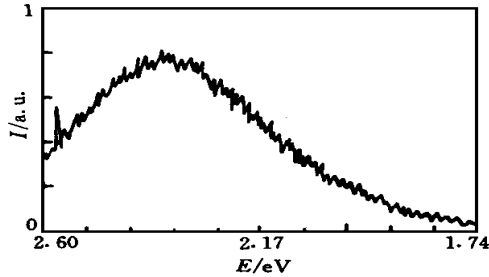


图3 光荧光谱 (PECVD a-Si, $t_g= 45$ 秒)

Fig. 3 PL spectrum (PECVD a-Si, $t_g= 45\text{s}$).

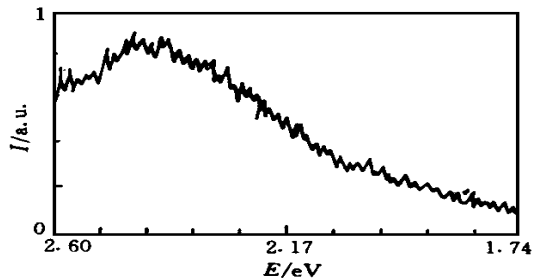


图4 光荧光谱 HWa-Si, $t_g= 30$ 秒

Fig. 4 PL spectrum (HW a-Si, $t_g= 30\text{s}$).

3 讨 论

纳米硅薄膜的可见光致发光是由于其有晶粒度 $2 \sim 5\text{nm}$ 的薄膜结构^[1, 2, 5], 因此, 发光强度应和晶粒密度成正比, 为了获得高强度的光荧光, 必须增大晶粒密度, 并且控制其晶粒大小在 $2 \sim 5\text{nm}$ 之内. 为此, 我们采用三段式快速热处理方法由 a-Si:H 薄膜制备出 nc-Si 薄膜, 发出较强的蓝绿光, 现就有关问题进行如下说明和讨论.

1. 我们已经提及, 直接由 PECVD 和 HW 方法沉积而成的 nc-Si 薄膜只能发出红光, 我们认为这可能与薄膜中含有较多的氢有关, 薄膜中的氢是在沉积过程中不可避免地引入的. 如果想获得更高能量的光荧光, 必须除去氢气. 另外, 我们的热处理程序的设计中需要在高温(1100°C)成核, 而在此温度下, a-Si:H 薄膜中的氢会很快大量逸出, 因而造成薄膜的破损, 这种现象在我们以前的晶化晶硅的研究中已注意到. 根据我们的经验和 M. Bianconi 等^[6]的工作, 我们选择低温(400°C 和 600°C)除氢, 以达到既不损坏薄膜而又除去氢气的目的. 除去氢气后样品的红外吸收谱表明, 薄膜几乎不含氢.

2. 根据成核理论, 从液相凝结成固相其成核速率(单位时间单位体积的晶核数目)与温度(T)的关系主要取决于两个因素. 一是过冷度 $T = T_m - T$, T_m 为熔点, 过冷度大越大, 即温度越低, 晶核的形成功越小, 越易成核, 成核速率就越大. 第二个因素是迁移率, 温度越高, 原子的迁移率就越大, 原子的运动使成核和生长更容易, 因此, 温度越高而成核速率越大. 由此可见, 这两个因素的作用是相反的, 它们必然会有一个最佳值, 在此温度下, 成核速率最大. 理论和实验都表明, 对于金属, 最大过冷度 $T_{\max} = 0.18T_m$ ^[7], 其中 T_m 为金属的熔点, 即最大成核速率的结晶温度近似为其熔点的80%. 对于我们由非晶硅晶化成纳米硅来说, 这是固-固相变, 而不是上面谈及的液-固相变. 我国晶体学家陆学善先生在谈到相变动力学这个问题时指出^[8], 固-固相变比液-固相变情况复杂得多, 但对温度的依赖关系还是一样的. 因此我们选择高温(1100°C)成核虽然成核发生在整个快热处理过程中, 但晶核主要在这个阶段形成.

3. 第二段的高温成核证保了成核的高密度. 可以想象, 晶核形成会有先有后, 大小也会不一, 如果在此高温下继续生长, 必然生长速度很快, 晶粒大小也会参差不齐, 而我们希望晶粒大小在 $2 \sim 5\text{nm}$ 之间, 这样发光强度才会高. 因此, 我们将温度降下来. 再在 700°C 下进行生长, 这样一方面降低了生长速度, 易于控制晶粒大小, 另一方面, 我们改变了生长的初始条件, 这就有可能使在高温下易生长的晶粒, 得到有利生长的条件而长大, 而对原来有利条件下生长的大晶粒可能会带来某种限制, 这样使生长出的晶粒均在 $2 \sim 5\text{nm}$ 之间. 因此, 我们采用低温生长这样一个热处理程序. 现在非晶硅的制备已有成熟工艺, 而快速热处理的设备和方法也日臻完善, 并且与大规模集成电路的工艺相容, 这些都使该方法用于高能量发光薄膜的制备具有光明的前景, 同时此方法也可用于将非晶硅晶化成不同晶粒度的微晶硅(nc-Si)薄膜. 本工作得到中国科学技术大学研究生院(北京)院长基金的支持.

参 考 文 献

- [1] Canham L T. Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1046.
[2] Liu Xingna, Wu Xiaowei, Bao Ximao *et al*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**: 220.
[3] Ruckschloss M, Landkammer B, Veprek S. Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 1474.
[4] Cardona M. Light Scattering in Solids, 1982, 80.
[5] Cole M W, Harvey J F, Lux R A *et al*, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 2800.
[6] Bianconi M, Fonseca F J, Sunmonte C. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991, **137&138**: 725.
[7] Merton C, Flemings, Solidification Processing, 293.
[8] 陆学善, 相图与相变, 中国科学技术大学出版社, 1990, 215.

PREPARATION OF NANOCRYSTALLINE Si FILMS WITH GREEN/BLUE PHOTOLUMINESCENCE BY RAPID THERMAL PROCESSING

Liu Shixiang Zhu Meifang Shi Wanquan Liu Yuzhen

Han Yiqin Liu Jinlong Chen Guo Sun Jinglan

(Graduate School, University of Science and Technology of China, Beijing 100039)

Chen Peiyi Tang Yong

(Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract

Noncrystalline Si (nc-Si) thin films were prepared by crystallization of the hydrogenated amorphous Si (a-Si) films using the three-step Rapid Thermal Processing (RTP), i. e. evolution of the hydrogen, nucleation at high temperature and growth at low temperature. Green/Blue light emission from the nc-Si thin films were observed under excitation of Ar⁺ laser (457.9nm) at room temperature.

Key words green/blue photoluminescence, nc-Si thin film, RTP