

SiO₂ 上多晶 GeSi 再结晶性质的研究

江 宁 顾书林 余是东 郑有料

(南京大学物理系 南京 210093)

摘要 本文发展了一种 SiO₂ 上多晶 GeSi 再结晶的方法, 研究了其再结晶性质。由 RRH/VLP-CVD 系统在 SiO₂ 上生长的性能优良的多晶 GeSi 材料, 经能量为 180keV, 剂量为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si⁺ 离子注入非晶化处理后, 形成具有一定损伤分布的非晶层。由此, 我们系统研究了多晶 GeSi 非晶化后的再结晶性质, 认为 Ge 在再结晶过程中可能起了诱导晶化作用; 首次观察到 GeSi 晶粒的纵向生长行为; 得到的 GeSi 晶粒大于同样条件下得到的多晶 Si 晶粒。本项研究为多晶 GeSi 在高速 TFT 器件及其它高速器件中的应用奠定了基础, 并为制备 GeSi 量子线结构提供了一条可能的途径。

PACC: 6110, 6855, 8140E

1 引言

自 GeSi 合金出现以来, 人们的注意力就集中在单晶 GeSi 的性质和器件应用方面, 对多晶 GeSi 的研究尚不多。近年来, 多晶 GeSi 在器件上的应用也日益受到重视, 特别是随着液晶平板显示技术的快速发展, 利用多晶 GeSi 材料制备高速 TFT 器件已成为当前的议题。

目前, 制备 TFT 器件的材料一般是多晶 Si 和非晶 Si, 它们都有一个弱点就是载流子迁移率低(非晶 Si 的迁移率为 $(\mu_n < 1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}), \mu_p < 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s}))$ ^[1], 这就限制了 TFT 器件在许多方面的应用。而 GeSi 材料的迁移率比较高, 如果用高迁移率的 GeSi 材料有望做到驱动器与显示单元的集成化, 对降低成本, 提高成品率都是很有帮助的。

众所周知, 增大多晶 Si 的晶粒可提高其载流子的迁移率。近年来, 关于多晶 Si 退火的研究, 已有很多报道^[2~5], 主要方法是:(1)直接退火。所得到的晶粒大小与退火的时间、温度以及杂质浓度均有关。(2)利用离子注入沟道选择籽晶的方法, 将多晶 Si 层非晶化, 选择一定的注入角度, 从而有意识地保留某个晶向的晶粒作为再结晶的籽晶, 经过退火处理后, Si 原子将沿着籽晶晶向生长, 从而得到一定晶向的较大的晶粒。

本文利用 Si⁺ 离子注入对 CVD 方法淀积在 SiO₂ 上的多晶 GeSi 进行非晶化处理, 从而形成具有一定损伤分布的层次结构。我们研究这种非晶化的 GeSi 薄膜的热退火性质, 观察到 Ge 在再结晶过程中的作用, 并给出了 GeSi 薄膜的再结晶行为。

江 宁 男, 1968 年生, 博士生, 从事多晶 GeSi 再结晶性质的研究
1996 年 1 月 29 日收到初稿, 1996 年 6 月 20 日收到修改稿

2 样品制备

我们在(100)晶向的单晶 Si 衬底上热氧化生长厚度约为 150nm 的 SiO_2 . 然后用本实验室的快速辐射加热超低压化学气相沉积系统^[6,7]在 SiO_2 上淀积多晶 GeSi 薄膜或多晶 Si 薄膜, 厚度约为 300nm, 淀积温度约为 600°C.

采用 Si^+ 离子注入对多晶 Si 薄膜和多晶 GeSi 薄膜样品进行非晶化处理. 经离子注入后样品形成一定损伤分布的层次结构, 该分布可以用高斯曲线来描述^[8]:

$$E_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta x_D} \exp[-(x - x_D)^2/2\Delta x_D^2]$$

这种层次结构有利于在退火过程中观察 GeSi 的再结晶行为. 我们选用能量为 180keV, 剂量为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si^+ 离子注入, 在 200~300nm 的区域内形成一个重损伤的非晶层, 从表面到 200nm 的区域形成一个轻损伤区.

经过 Si^+ 离子注入非晶化后的 GeSi 薄膜和 Si 薄膜样品分别在惰性气氛和氧化气氛中进行热退火处理, 以研究其再结晶行为, 并通过与多晶 Si 薄膜样品对比, 弄清非晶化的 GeSi 薄膜样品热退火的特殊性质.

3 实验结果及其分析

3.1 Ge 的诱导晶化作用

图 1 是 GeSi 薄膜样品的 X 射线衍射谱. 谱线 1 是生长样品的 XRD 谱, 该谱显示出样品的多晶结构性质, 从谱中可见很强的(111)、(220)、(311)面衍射峰. 谱线 2 是该 GeSi 薄膜经 Si^+ 离子注入后的 XRD 谱, 从谱中可以看出: 经离子注入后, GeSi 层已经非晶化了. 谱线 3 是 GeSi 薄膜离子注入非晶化后经 800°C, 12 小时高纯氮气气氛中退火后的 XRD 谱, 该谱表明: 经退火后, 非晶化的 GeSi 薄膜已经出现了重结晶现象, (111)、(220)、(311)晶面的峰又出现了. 谱中 33° 和 69° 的两个峰分别是(200)和(400)晶面的衍射峰, 这是单晶衬底的信息.

由于我们在相同条件下做 X 射线衍射, 从以上谱线的对比中可以看出: 多晶 GeSi 经非晶化退火后, 其结晶状况得到很大改善.

图 2 是多晶 Si 薄膜样品的 X 射线衍射谱. 谱线 1 是生长出的多晶 Si 薄膜的 XRD 谱, 谱中有(111)、(220)晶面的峰. 谱线 2 是该多晶 Si 薄膜经 Si^+ 离子注入后的 XRD 谱, 从谱中可以看出: 经离子注入后, (111)、(220)晶面的峰消失了, 多晶 Si 薄膜已基本非晶化了. 谱线 3 是多晶 Si 薄膜非晶化后 800°C 高纯氮气气氛中退火 12 小时的 XRD 谱, 该谱表明: 经退火后, 非晶化的 Si 虽然也发生了重结晶, 但其结晶程度远不如 GeSi 明显(谱线 2 和谱线 3 中 33° 和 69° 的峰是衬底的信息).

通过多晶 GeSi 薄膜非晶化退火再结晶情况与多晶 Si 薄膜非晶化退火再结晶情况的对比, 由于二者所有的实验条件(Si^+ 注入能量和剂量, 退火温度等)完全相同, 我们认为: Ge 在再结晶过程中有可能起了一种诱导晶化的作用, 获得了更佳的结晶状态.

在氧气气氛中退火再结晶的结果也证明了这一点.

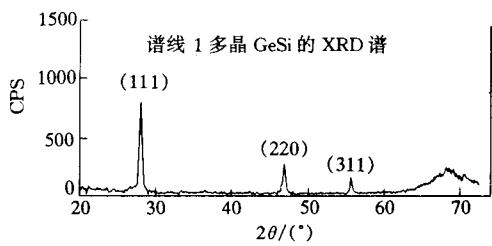
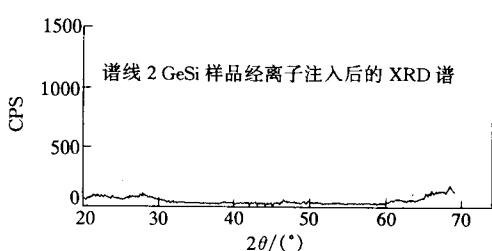
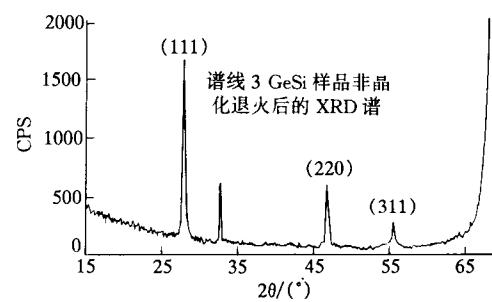


图 1 GeSi 薄膜样品的 X 射线衍射谱

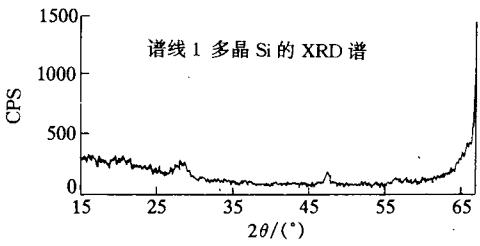
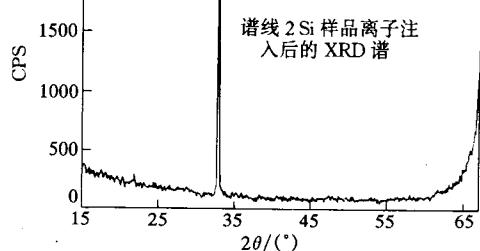
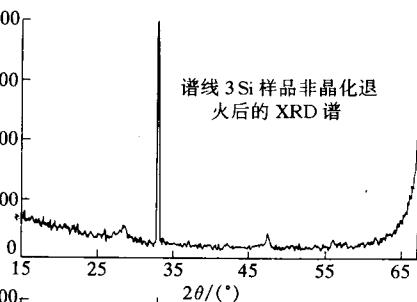


图 2 Si 薄膜样品的 X 射线衍射谱

在图 3 的两条谱线中, 谱线 1 是多晶 GeSi 薄膜非晶化后在湿氧氧气气氛 900°C 退火 15 分钟的 XRD 谱; 谱线 2 是多晶 Si 薄膜非晶化后在湿氧氧气气氛中 900°C 退火 15 分钟的 XRD 谱(谱线 2 中 33° 和 69° 的峰是单晶衬的信息). 通过对比我们发现: 在短短 15 分钟内, GeSi 层已出现了明显的再结晶现象, 而非晶化的 Si 薄膜的结晶情况尚不明显.

为进一步研究 Ge 的诱导晶化作用的机理, 我们做了 Raman 光谱的研究. 在图 4 中, 谱线 1 是多晶 GeSi 薄膜的 Raman 光谱, 谱中存在 Si-Si 峰, Ge-Si 峰以及 Ge-Ge 峰; 谱线 2 为该 GeSi 薄膜非晶化后的 Raman 光谱, 谱中 Ge-Ge 峰消失, Si-Si 峰也变得很弱, 这说明 Si^+ 离子注入将原来的 Ge-Ge 键, Si-Si 键和 Ge-Si 键都打破了, 实现了样品的非晶化. 谱线 3 是多晶 GeSi 薄膜非晶化后在氧气气氛中退火 15 分钟的 Raman 光谱, 在这张谱中, Ge-Ge 峰, Ge-Si 峰和 Si-Si 峰都明显增强了, 这就说明: (1) 样品中的 Ge 原子发生了凝聚, 使得局部区域的 Ge 含量明显升高. (2) 在退火过程中, Ge 原子与 Ge 原子, Ge 原子与 Si 原子, Si 原子与 Si 原子都成键结晶了.

综上所述, 在氧气气氛中退火的过程实际上是热氧化与热退火同时进行的过程, 在此过程中, 由于 GeSi 热氧化过程中 Ge 的分凝作用^[9], Ge 原子向内层推进, 由于在 $200\sim300\text{nm}$ 之间存在一个重损伤的非晶区, 结构较为疏松, 促使 Ge 原子向该层分凝, 所以就形成一个 Ge 含量较高的区域, 我们认为 Ge 在这个区域有可能起了的诱导晶化作用, 而多晶 Si 薄膜

的氧化过程中没有这些现象发生,所以再结晶就比较困难.

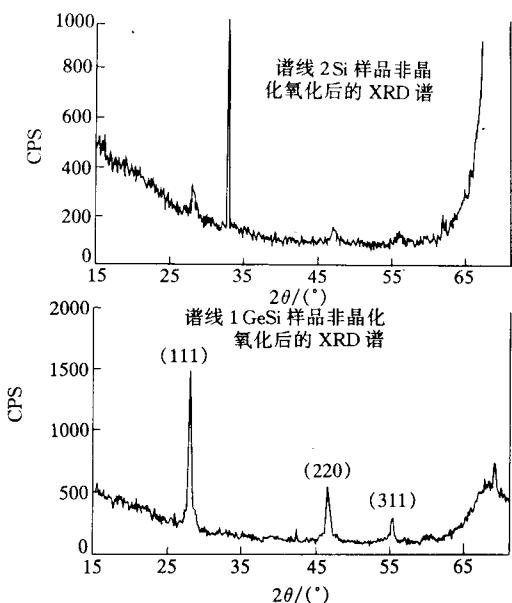


图 3 GeSi 薄膜样品和 Si 薄膜样品
非晶化氧化后的 X 射线衍射谱

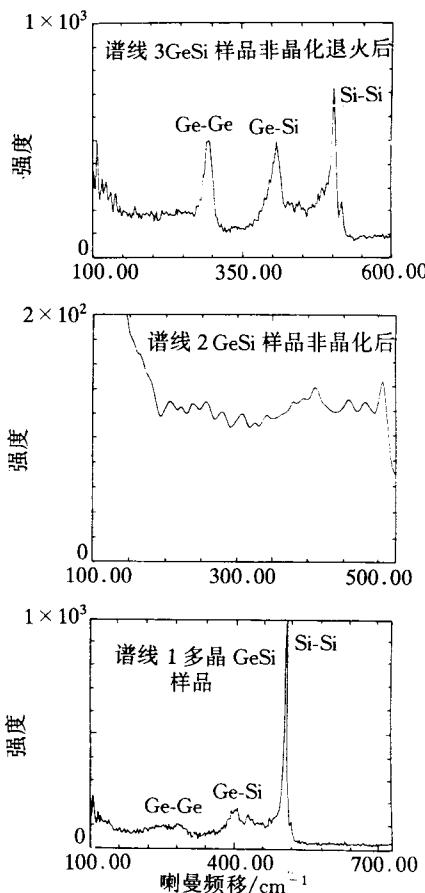


图 4 GeSi 薄膜样品的 Raman 光谱

3.2 多晶 GeSi 薄膜非晶化再结晶的晶体结构

图 5(见图版 I)是多晶 GeSi 非晶化后经 800℃,高纯氮气气氛中退火 24 小时得到的再结晶样品的剖面 TEM 照片. 图 6(见图版 I)是其结晶晶粒的放大照片. 从图 5 中我们可以清晰地看到一种层次结构, I 区为 Si(100)衬底; II 区是 SiO_2 层, 厚度为 150nm; III 区的颜色较深, 由于 Ge 的原子量较大, 对 X 射线的吸收较强, 故该区域的 Ge 含量较高. 根据前面的分析, 我们认为这对应于多晶 GeSi 经 Si^+ 离子注入后形成的重损伤非晶区的位置, 厚度约为 100nm; IV 区对应于经 Si^+ 离子注入后形成的轻损伤区的位置, 厚度约为 200nm; 也就是说从表面到 200nm 处是轻损伤区, 200~300nm 的区域是重损伤区, 这与我们对 Si^+ 离子注入样品的设计相符.

从图 6 中可以看到: 晶粒的纵向尺寸约为 300nm, 晶粒 A 的横向尺寸约为 100nm; 晶粒 B 的横向尺寸很小, 只有 10nm 左右, 实际上形成晶柱状. 利用 Si^+ 离子注入沟道效应(SSIC)研究多晶 Si 的再结晶性质已有许多报道: 在低剂量 Si^+ 离子注入(剂量为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)的情况下, 再结晶的晶粒大小约为 20nm. 可见我们用离子注入非晶化再结晶的方法对多晶 GeSi

的氧化过程中没有这些现象发生,所以再结晶就比较困难.

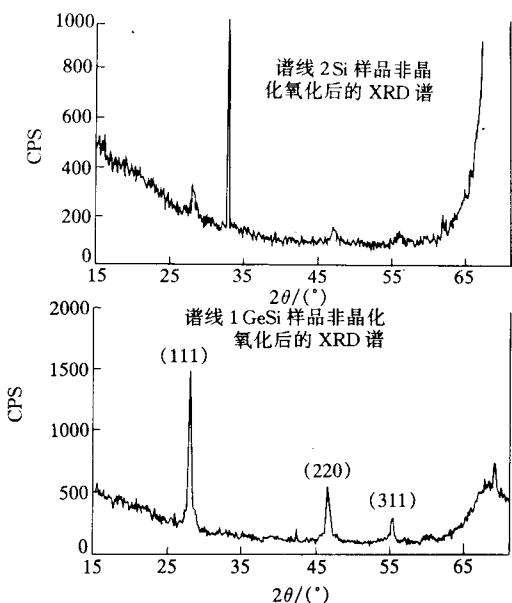


图 3 GeSi 薄膜样品和 Si 薄膜样品
非晶化氧化后的 X 射线衍射谱

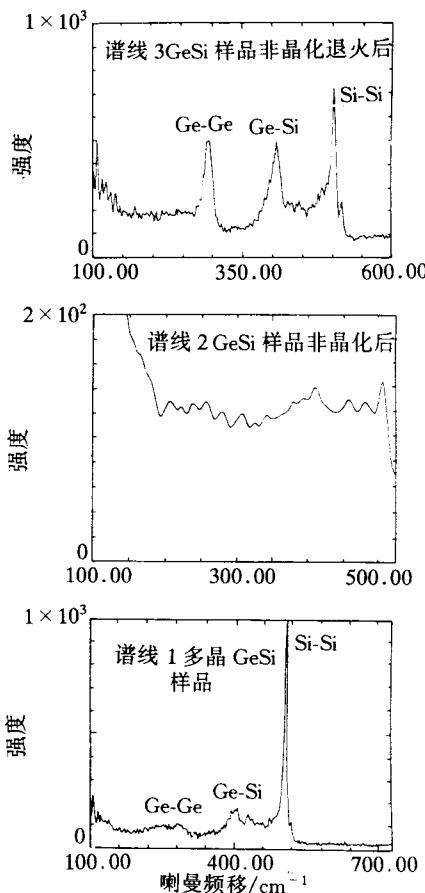


图 4 GeSi 薄膜样品的 Raman 光谱

3.2 多晶 GeSi 薄膜非晶化再结晶的晶体结构

图 5(见图版 I)是多晶 GeSi 非晶化后经 800℃,高纯氮气气氛中退火 24 小时得到的再结晶样品的剖面 TEM 照片. 图 6(见图版 I)是其结晶晶粒的放大照片. 从图 5 中我们可以清晰地看到一种层次结构, I 区为 Si(100)衬底; II 区是 SiO_2 层, 厚度为 150nm; III 区的颜色较深, 由于 Ge 的原子量较大, 对 X 射线的吸收较强, 故该区域的 Ge 含量较高. 根据前面的分析, 我们认为这对应于多晶 GeSi 经 Si^+ 离子注入后形成的重损伤非晶区的位置, 厚度约为 100nm; IV 区对应于经 Si^+ 离子注入后形成的轻损伤区的位置, 厚度约为 200nm; 也就是说从表面到 200nm 处是轻损伤区, 200~300nm 的区域是重损伤区, 这与我们对 Si^+ 离子注入样品的设计相符.

从图 6 中可以看到: 晶粒的纵向尺寸约为 300nm, 晶粒 A 的横向尺寸约为 100nm; 晶粒 B 的横向尺寸很小, 只有 10nm 左右, 实际上形成晶柱状. 利用 Si^+ 离子注入沟道效应(SSIC)研究多晶 Si 的再结晶性质已有许多报道: 在低剂量 Si^+ 离子注入(剂量为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)的情况下, 再结晶的晶粒大小约为 20nm. 可见我们用离子注入非晶化再结晶的方法对多晶 GeSi

参 考 文 献

- [1] 陈治明, 非晶半导体材料与器件, 科学出版社.
- [2] P. Kwizera and R. Reif, Appl. Phys. Lett., 1982, **41**(4): 379.
- [3] Yasuo Wada *et al.*, J. Electrochem. Soc., 1978, **125**(9): 1499.
- [4] R. B. Iverson and R. Reif, J. Appl. Phys., 1985, **57**(12): 5169.
- [5] K. T-Y. Kung and R. Reif, J. Appl. Phys., 1986, **59**(7): 2422.
- [6] 郑有焯, 顾书林, 韩平, 等, 物理学进展, 1993, **13**(1~2): 203.
- [7] Youdou Zheng, Rong Zhang, Liqun Hu *et al.*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1992, **263**: 227.
- [8] 北京市辐射中心等, 离子注入原理与技术, 北京出版社.
- [9] D. K. Nayak *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**(4): 369.

Recrystallization Properties of Polycrystalline GeSi on SiO₂

Jiang Ning, Gu Shulin, Yu Shidong and Zheng Youdou

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Received 29 January 1996, revised manuscript received 20 June 1996

Abstract We have developed a new way to recrystallize poly-GeSi on SiO₂. 180keV-Si⁺ ion implantation with dose $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ is used to amorphize the high quality poly-GeSi grown by RRH/VLP-CVD on SiO₂. An amorphized region with damage distribution is formed, so we can systematically study the recrystallization properties of amorphized GeSi thin film. The results revealed the inducement of Ge in the recrystallization process. For the first time, we have observed the longitudinal recrystallization pattern of GeSi grains. After the recrystallization, the final GeSi grain sizes are greater than the poly-Si grain sizes in the same conditions.

PACC: 6110, 6855, 8140E