

Ar⁺ 激光结晶非晶硅膜电学性质研究

张向东 黄信凡 陈坤基

(南京大学物理系, 南京 210008)

1990年12月11日收到, 1991年5月6日修改定稿

本文使用 TEM 分析、X 射线衍射以及电导和霍耳效应联合测量等手段研究了 Ar⁺ 激光结晶 a-Si:H 膜的结构和电学性质。结果表明 a-Si:H 液相激光结晶膜 (LP-LCR) 的平均晶粒尺寸达数十微米, 呈 <111> 择优取向, 室温电导率为 $1.5(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 电子霍耳迁移率达 $36 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 是一种有应用前景的薄膜。

PACC 6140, 7220M, 6110, 6860

一、引言

近年来的研究工作表明非晶硅膜是形成多晶硅膜的一种优良的原始材料^[1]。我们先前的工作指出利用等离子体增强化学汽相法 (PECVD) 淀积在熔融石英衬底上的非晶硅膜经 Ar⁺ 激光扫描辐照后可获得具有较大晶粒尺寸(约数十微米)的结晶膜^[2]。这种液相外延结晶膜具有 <111> 择优取向、晶粒内缺陷少且可选区结晶等优点^[3]。值得一提的是结晶时使用的 Ar⁺ 激光功率密度要明显低于对原始淀积多晶硅膜激光再结晶时使用的功率密度。这样一种由非晶硅膜制备的结晶膜在微电子器件、光电器件及大面积显示技术中有广阔的应用前景。因此在对非晶硅结晶膜结构分析的基础上进一步开展电学性质研究, 获得结晶膜电导率、电导激活能及载流子迁移率等一系列参数对结晶膜的开发应用是十分必要的。

本文使用电导和霍耳效应联合测量法^[4]及声表面传输波技术^[5]分别对液相激光结晶过程形成的非晶硅结晶膜(又称液相激光结晶区即 Liquid Phase-Laser Crystallized Region, 简称 LP-LCR) 及过冷液相结晶过程形成的非晶硅结晶膜(又称光损伤区: Optic Damage, 简称 OD) 测定了电导率、电导激活能及载流子迁移率等电学参数。关于 LP-LCR 区及 OD 区非晶硅结晶膜形成机理及结构性质详见参考文献^[2,3,6]。

二、样品制备及实验方法

1. 氢化非晶硅 (a-Si:H) 薄膜制备

本实验使用等离子体增强化学汽相沉积法 (PECVD) 分解硅烷 (SiH_4) 使 a-Si:H 膜淀积在厚度约 1mm 左右的抛光熔融石英衬底上。淀积温度 270°C, 生长速率约 1.1\AA/s , 膜厚约 4000 Å, 样品未掺杂。

2. CWAr⁺ 激光结晶

本实验使用 1—10W 连续可调 Ar⁺ 激光辐照非晶硅薄膜, 辐照时衬底温度 170℃, 扫描速度 4.5 cm/s, 束斑直径约 100 μm, 交叠大于 50%。把上述原始沉积的 a-Si:H 薄膜样品分为二组, 分别用激光功率 3.5W 和 1.8W 辐照。当激光功率为 3.5W 时, 结晶过程为 LP-LCR, 获得枝蔓状大面积结晶膜。图 1(a)* 是该结晶膜的透射电子显微照片。可以看出, 结晶膜沿激光扫描方向的平均晶粒尺寸达数十微米。图 2(a) 是该结晶膜的转靶 X 射线衍射图。可以看出该结晶膜呈现〈111〉择优取向, 换句话说, 结晶膜的膜面以

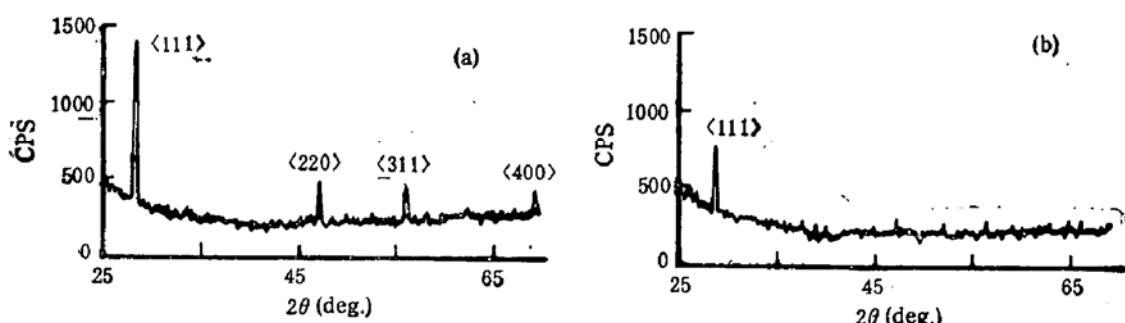


图 2 结晶膜的 X 射线衍射图

(a) LP-LCR 区 (b) OD 区

{111} 面占优势。当激光功率为 1.8W 时, 这组样品的结晶过程为过冷液相结晶过程 (OD)。此时熔区温度达到非晶硅熔点 T_{am} 而又低于晶态硅熔点 T_{cm} , 溶液处于过冷状态, 此时均匀成核, 迅速结晶。图 1(b)* 是该结晶膜的透射电子显微照片。可以看出, 结晶膜内的晶粒尺寸与激光扫描方向无关。这种情况下, 平均晶粒尺寸约微米量级。图 2(b) 是该结晶膜的转靶 X 射线衍射图。可以看出, 该结晶膜也呈现〈111〉择优取向。

3. 范德堡样品及声表面传输波技术测量样品的制备

经 3.5W 及 1.8W 两种激光功率辐照的样品制成供电导-霍耳效应联合测量使用的范德堡样品(如图 3(a)* 所示)及供声表面传输波技术测量使用的样品(如图 3(b)* 所示)。电极采用真空蒸发铝膜经光刻形成电极图形。接触是在氮气氛中经 420℃、20 分钟合金化形成的。为比较起见, 原始沉积的非晶硅样品也制作了如图 3(b) 所示的电极, 供电导测量使用。为避免晶化, 未作合金化。

以上制成的带电极样品进行如下测量:

- (1) 对具有图 3(b) 电极图形的 LP-LCR 区结晶膜、OD 区结晶膜及原始沉积的 a-Si:H 膜进行 I-V 特性测量。并测量 OD 结晶膜和 a-Si:H 膜的电导率及其温度关系。
- (2) 对具有图 3(a) 电极图形的 LP-LCR 区结晶膜进行电导-霍耳效应测量, 确定电导率及载流子霍耳迁移率, 并测其温度关系。
- (3) 对具有图 3(b) 电极图形的 OD 区结晶膜进行声表面传输波技术测量, 确定载流子迁移率, 并测其温度关系。

* 图 1、图 3 见图版 I.

三、实验结果与讨论

图 4(a)给出了 LP-LCR 区及 OD 区结晶膜的 I-V 曲线。为比较起见, 图 4(b)给出原始淀积的 a-Si:H 膜的 I-V 曲线。在相同的外加电压下结晶膜比原始淀积的 a-Si:H 膜样品的电流值要大 7—9 个数量级, 显然这是由于晶化后晶粒尺寸较大导致膜的电导性能改善的结果。在相同的外加电压下, LP-LCR 结晶样品的电流值比 OD 区结晶膜样品要大二个数量级左右, 显然这是由于前者的平均晶粒尺寸较后者要大 1—2 个数量级的缘故。对于上述两种结晶膜观察到 I-V 曲线呈现双曲函数特性。这与利用晶粒间界陷阱模型对多晶硅薄膜 I-V 曲线分析结果一致^[7,8]。即:

$$I = 2I_s \sinh \frac{V}{\xi}. \quad (1)$$

V 为加在样品两端电压, I 为流过样品的电流。 $\xi = 2(kT/q)N_g$, N_g 为欧姆电极间的晶粒数目。 $I_s = AA^*T^2 \exp(-qV_{bo}/kT)$, 其中 A 是垂直于电流流动方向的面积, A^* 为里查得逊常数, qV_{bo} 为零偏压时晶粒间界势垒高度。当外加电压较小时, 满足

$$V/N_g \ll 2(kT/q), \sinh \frac{V}{\xi} \rightarrow \frac{V}{\xi},$$

故:

$$I = 2I_s \frac{V}{\xi}, \quad (2)$$

令 $R = V/I$, 则 $I_s = \xi/2R$, 代入(1)式:

$$I = \frac{\xi}{R} \sinh \frac{V}{\xi}. \quad (3)$$

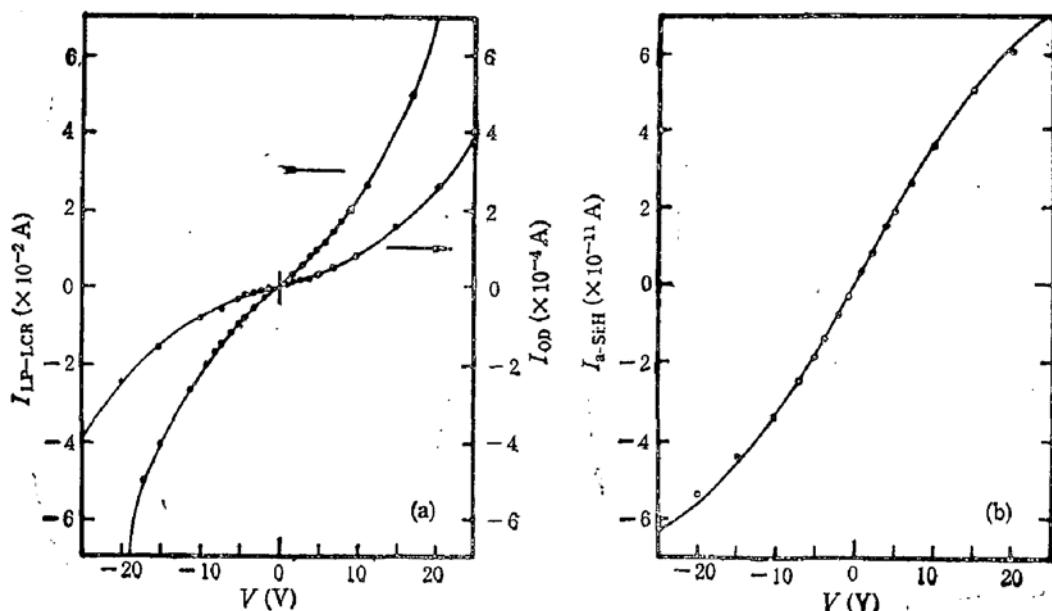


图 4 I-V 曲线 (a) 结晶膜 (b) 原始淀积 a-Si:H 膜

$t = 0.15\text{cm}$, $w = 2.0\text{cm}$

从图 4(a) 看到实验点很好地落在理论曲线(实线)上。

由于外加电压较小时电流-电压曲线呈现线性关系,对于 LP-LCR 结晶膜样品的电导-霍耳效应联合测量,我们选用工作电流小于 $100 \mu\text{A}$ 。此时霍耳电压信号与流过样品的电流成正比关系,即霍耳系数值与测试电流大小无关。对于 OD 区结晶膜样品,由于其迁移率较低,无法使用电导-霍耳效应测量,故采用声表面传输波技术测量,测量电压也选择在电流-电压关系线性区。

图 5 给出 LP-LCR 结晶膜及 OD 结晶膜的电导率随温度的变化关系。为比较起见,我们还测量了原始沉积的 a-Si:H 膜的电导率随温度的变化关系,也在图 5 中给出。室温下上述三种膜的电导率 σ_{LP-LCR} 、 σ_{OD} 及 $\sigma_{a-Si:H}$ 分别为 $1.5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 、 $6 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 及 $1 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 即 LP-LCR 结晶膜和 OD 结晶膜电导率比 a-Si:H 膜分别提高了 8 个和 6 个数量级左右。由 $\log \sigma - 1/T$ 曲线斜率分别求出 LP-LCR 结晶膜、OD 结晶膜及 a-Si:H 膜的电导激活能为 0.057 eV 、 0.21 eV 及 0.79 eV 。

对于 LP-LCR 结晶膜,由霍耳系数符号确定导电类型为 n 型,由室温霍耳系数值确定电子浓度为 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。由于该结晶膜平均晶粒尺寸较大,相应地晶粒间界陷阱态密度较低。借助于 Seto 等^[9,10]提出的多晶硅晶粒间界陷阱模型,分析结晶膜电导的实验结果。考虑到上述因素,此时属于晶粒部分耗尽情况:

$$\sigma \propto e^{-E_b/kT}, \quad (4)$$

$$E_b = q^2 N_t / 8\pi\epsilon_0 N. \quad (5)$$

式中 E_b 为电导激活能,对应于晶粒间界势垒高度,即测到的 0.057 eV 对应晶界势垒高度。而 N_t 为晶粒间界陷阱态密度。 ϵ 为结晶膜介电常数,此处借用单晶硅的值 11.8。 ϵ_0 为真空电容率, N 为导带有效载流子浓度,可用 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 代入。由(5)式求得

$$N_t = 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}.$$

显然, N_t 值较低,一方面是由于上面提到的晶粒尺寸较大,另一方面是由于 a-Si:H 膜结晶后在膜内残留一定量的氢。实验测得约 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ^[11]。这些残留的氢对晶粒间界陷阱态起钝化作用。而势垒高度正比于 N_t^2 , 较小的 N_t 值导致晶粒间界势垒高度较低。

OD 区结晶膜的平均晶粒尺寸相对较小,但仍有微米量级,此时虽晶粒间界陷阱态密度相对较高,但仍然属于晶粒未耗尽情况,只是费米能级被箝位在陷阱能级 E_t 处,这时:

$$\sigma \propto \exp \left[-\left(\frac{1}{2} E_g - E_t \right) / kT \right] \quad (6)$$

即电导激活能相当于处于禁带中的陷阱能级 E_t 离开导带底能级位置 E_g 的距离,约 0.21 eV ,由声表面传输波电压的符号确定 OD 结晶膜的导电类型为 n 型,和 LP-LCR 结晶

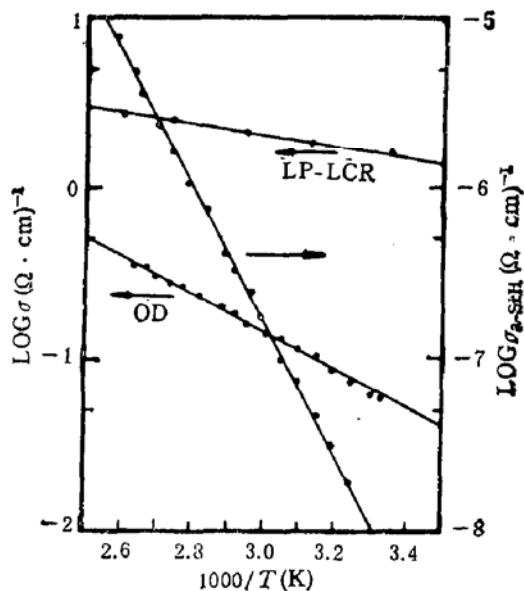


图 5 结晶膜和 a-Si:H 膜电导率的温度关系

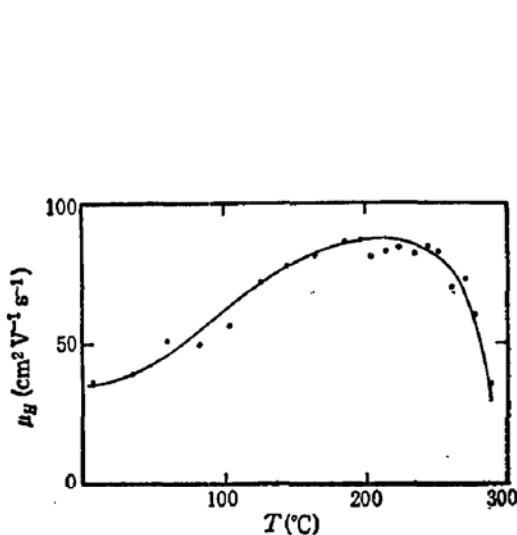


图 6 LP-LCR 结晶膜的电子霍耳迁移率的温度关系

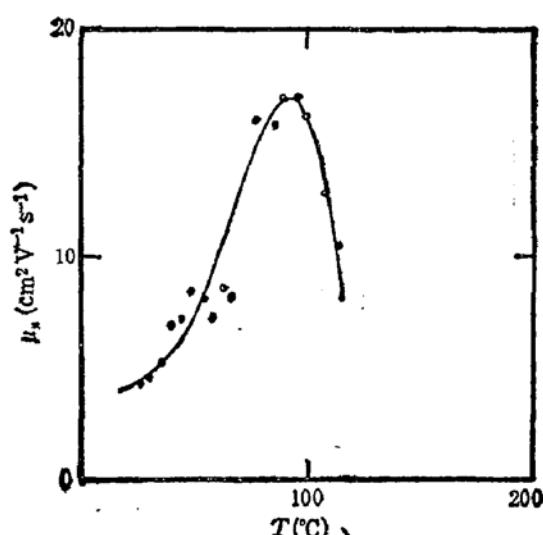


图 7 OD 结晶膜的电子迁移率的温度关系

膜相同。

原始淀积的未掺杂的 a-Si:H 膜的电导激活能 0.79eV 则反映了费米能级相对于导带底的距离,通常略小于 a-Si:H 膜的半禁带宽度。

图 6 给出 LP-LCR 结晶膜的电子霍耳迁移率随温度的变化曲线。室温下 μ_H 为 $36 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。由于是枝蔓状结晶,在激光扫描方向的平均晶粒尺寸比垂直方向大约大一个数量级。而范德堡结构样品制作时两相邻电极或平行或垂直于激光扫描方向(见图3(a))。故上面测到的 μ_H 值实际是一平均结果,考虑到上述因素,平行于激光扫描方向的电子霍耳迁移率应大于上述值。

图 6 还表明随着温度的上升, μ_H 先呈上升趋势,对于未掺杂的结晶膜,其载流子迁移率主要决定于晶粒内晶格散射及晶粒间界荷电的陷阱中心的散射。后者更直观地可和势垒高度相联系。随着温度升高,按热平衡统计分布规律,载流子平均动能增大,即遭受散射的几率降低,导带中越过势垒的电子数目就愈多。从而电子迁移率增大,所以在温度不太高的情况下,随温度升高, μ_H 增大。随温度进一步升高,晶格振动引起的散射将起主导作用,类似于晶态硅,随温度升高,迁移率下降。

图 7 给出由声表面传输波技术测得的 OD 区结晶膜电子迁移率随温度的变化关系。室温下电子迁移率 μ_e 为 $4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。迁移率的温度关系,与 LP-LCR 结晶膜相似。先随温度上升而上升,然后下降。可以用相同的散射过程来描述。只是对于 OD 区结晶,还需考虑到其晶粒尺寸相对于 LP-LCR 区较小,从而晶粒间界密度较高,势垒高度也相对较高,另外由于结晶时成核带有随机性,膜内位错等缺陷密度较高,散射过程还需考虑位错散射。由于位错在硅中引入受主中心,当这些中心被电子所占据时成为荷电中心,对载流子有显著的散射作用,所以在整个温度范围 OD 结晶膜电子迁移率与 LP-LCR 结晶膜相比约小一个数量级。

通过以上讨论,我们可以得到如下结论:

利用氩离子激光辐照 a-Si:H 膜使其结晶, LP-LCR 结晶膜较 OD 结晶膜具有更

优良的结构性质和电学性质。LP-LCR 结晶膜是一种具有应用前景的薄膜材料。

本实验工作得到南京大学半导体教研室华雪梅、李志锋、高维忠、李联珠、邵达和杨敏等同志的大力帮助,现代分析中心叶宇达同志对样品进行转靶 X 射线衍射分析,生物系刘智辉同志帮助进行 TEM 分析,并与鲍希茂教授进行了有益的讨论,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] G. Harbecke, L. Krausbauer, E. S. Steigmeier and A. Widmer, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 674(1984).
- [2] Bao Ximao and Huang Xinfan, Proc. of ICSICT'86, eds. X. Y. Wang and B. X. Mo, pp 619—621.
- [3] X. F. Huang, Z. F. Li, Q. Gu, X. M. Bao and K. J. Chen, *J. of Non-Crys.*, **115**, 78—80(1989).
- [4] L. J. Van Der Pauw, *Phil. Res. Reports*, **13**, 1(1958).
- [5] H. Fritzsche and K. J. Chen, *Phys. Rev.*, **B28**, 4900(1983).
- [6] 黄信凡、华雪梅、朱惠英、郑虹、陈坤基,化学物理学报,4,370(1991).
- [7] G. J. Korsh and R. S. Muller, *Solid State Electronics*, **21**, 1045(1978).
- [8] N. C. C. Lu, L. Gerzberg, C. Y. Lu and J. D. Meindl, *IEEE ED*, **ED-28**, 818(1981).
- [9] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247(1975).
- [10] 王阳元, T. I. 卡明斯,“多晶硅薄膜及其在集成电路中的应用”科学出版社,(1988),pp83.
- [11] X. M. Bao, Q. Gu and X. F. Huang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B37/38**, 391(1989).

Study on Electrical properties of Ar⁺ Laser Crystallized a-Si:H Films

Zhang Xiangdong, Huang Xinfan and Chen Kunji

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract

The structural and electrical properties of crystallized a-Si:H films obtained by Ar⁺ laser scanning irradiation have been investigated by means of TEM, X-ray diffraction spectra and conductivity-Hall measurements. For the liquid phase laser crystallized films (LP-LCR), the results show that the average grain size is about tens of micrometers and the preferential crystal orientation is to the direction of <111>. At room temperature the conductivity of crystallized films is $1.5 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ and the Hall mobility of electrons is about $36 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. The results demonstrate that the LP-LCR films of a-Si:H are adequate for device application.

PACC: 6140, 7220M, 6110, 6860