

快速热退火和氢等离子体处理对富硅氧化硅 薄膜微结构与发光的影响*

王永谦 陈维德 陈长勇 刁宏伟 张世斌 徐艳月 孔光临 廖显伯

(中国科学院半导体研究所,凝聚态物理中心,表面物理国家重点实验室,北京 100083)

(2001 年 9 月 12 日收到,2001 年 12 月 19 日收到修改稿)

采用 micro-Raman 散射、傅里叶变换红外吸收谱和光致发光谱研究了快速热退火及氢等离子体处理对等离子体增强化学气相沉积法 200℃ 衬底温度下生长的富硅氧化硅(SRSO)薄膜微结构和发光的影响.研究发现,在 300—600℃ 范围内退火,SRSO 薄膜中非晶硅和 SiO₂:H 两相之间的相分离程度随退火温度升高趋于减小;而在 600—900℃ 范围内退火,其相分离程度随退火温度升高又趋于增大.同时发现 SRSO 薄膜发光先是随退火温度的升高显著加强,然后在退火温度达到和超过 600℃ 后迅速减弱.发光峰位在 300℃ 退火后蓝移,此后随退火温度升高逐渐红移.对不同温度退火后的薄膜进行氢等离子体处理,发光强度不同程度有所增强,发光峰位有所移动,但不同温度退火样品发光增强的幅度和峰位移动的趋势不同.分析认为退火能够引起薄膜中非晶硅颗粒尺度、颗粒表面结构状态以及氢的存在和分布等方面的变化.结果表明不仅颗粒的尺度大小,而且颗粒表面的结构状态都对非晶硅颗粒能带结构和光生载流子复合机理发挥重要影响.

关键词:富硅氧化硅,微结构,发光,快速热退火

PACC:6146,7855,6170A

1. 引言

多孔硅强的室温可见发光的发现^[1],突破了间接带隙体硅材料不能发光的传统禁区,极大地激发和鼓舞了人们研究与开发低维纳米硅基发光材料与器件的兴趣和信心.以常规的化学气相沉积(CVD)方法直接生长的富硅氧化硅(silicon-rich silicon oxide(SRSO))薄膜及其高温退火形成的镶嵌有纳米晶硅的氧化硅薄膜,不仅表现出与多孔硅相类似的发光特性,而且有效地克服了多孔硅的结构脆性及其器件性能不稳定等致命缺点,同时兼具制备技术简单、重复性好,且与集成电路器件工艺相兼容等诸多优点,因而引起研究者的广泛关注.目前存在的问题,其一是薄膜的发光效率和电特性尚未达到器件要求,亟待提高和改善;其二是在揭示发光机理方面与在研究多孔硅时遇到的情形相似,在具体细节上存在很多争议.本文试图通过快速热退火和氢等离子体处理来改善直接生长的 SRSO 薄膜的微结构,进

而优化其发光效率,在系统调查快速热退火和氢等离子体处理对薄膜微结构及发光行为影响的同时,对薄膜发光机理及其与微结构的依赖关系进行初步探讨与分析.

2. 实 验

SRSO 薄膜是在电容耦合式三室超高真空等离子体增强化学气相沉积(PECVD)系统中,以 SiH₄, N₂O 和 H₂ 为反应气体,在毛面熔融石英和高阻硅衬底上制备的.衬底温度、反应气压、射频功率密度分别为 200℃,120Pa,50mW/cm².通过调整气体流量比 [SiH₄]/[N₂O],制备了一系列不同氧含量的 SRSO 薄膜.将所制备的薄膜样品切割出若干等份,在 KST-II 型快速热处理器中以高纯 N₂ 为保护气体进行不同温度退火,温度范围为 300—900℃,持续时间均为 120s.退火后的每个薄膜样品再切割为两份,其中一份进一步作氢等离子体处理,以进行比较研究.薄膜的氢等离子体处理是在沉积系统中进行的,H₂ 流量

* 国家自然科学基金(批准号:69976028 和 29890217)和国家重点基础研究发展计划项目(批准号:2000028201)资助的课题.

为 50scm,衬底温度、反应气压、射频功率密度分别为 200℃,160Pa,100mW/cm²,钝化时间为 3h.以 micro-Raman 散射,傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱对刚生长的以及经快速热退火和氢钝化处理的所有薄膜样品的结构、组分进行表征和分析.光致发光 (PL) 谱是在室温下测量的,以 Ar⁺ (514.5 nm) 激光为激发光源,探测器为 CCD,探测器响应对发光谱的影响已依据标准响应曲线进行校正.

3. 结果与讨论

我们发现对于不同氧含量的 SRSO 薄膜,快速热退火和氢等离子体处理对其微结构和发光的影响大致相同,以下选取 [SiH₄]/[N₂O]=1:1.5 的样品进行细节描述.

3.1. 退火及氢钝化对 SRSO 薄膜微结构的影响

图 1(a) 给出未退火和不同温度退火的 SRSO 薄膜 ([SiH₄]/[N₂O]=1:1.5) 的 micro-Raman 谱.可以看到在 100—600 cm⁻¹ 波数范围内 SRSO 的 Raman 散射与氢化非晶硅 (a-Si:H) 薄膜的极为相似,谱中 168 cm⁻¹ 附近的散射峰对应于类非晶硅的 TA 模式^[2].考虑到类非晶硅的 Raman 散射特征主要反映了无序晶格中的硅声子态,特别是 TA 模式来源于中程范围内四面体结构硅的集体振动,主要反映了材料的中程有序度^[3],可以认定我们制备的 SRSO 薄膜结构是非均匀的,在 SiO_x:H (0 < x < 2) 介质中有一定尺度和相当数量的非晶硅颗粒存在.谱中 480 cm⁻¹ 附近的主峰对应于类非晶硅的 TO 模式^[2].一般认为 TO 模峰宽正比于 Si—Si 键的键角分布宽度,主要反映了材料的近程有序度^[4],而峰值位移则与平均键长有关.图 1(b) 给出 TO 模峰位、半高宽 (FWHM) 与退火温度的对应关系.可以看到,随退火温度升高,TO 模峰形先是变宽,与此同时峰位红移,但当退火温度超过 600℃ 后,则呈现相反的变化趋势.非晶硅薄膜固相晶化研究表明^[5],600℃ 是非晶硅微结构由近程无序转变为有序的临界温度,我们看到 SRSO 薄膜中退火引起非晶硅颗粒微结构发生两种趋势相反变化的临界点恰好与此相一致.但若由此把 SRSO 薄膜中非晶硅颗粒键长和键角分布的这种变化单纯地归因于颗粒内部结构弛豫的结果尚需谨慎,因为退火过程可能涉及整个薄膜的结构弛豫,其中还包括退火过程中氢的存在和分布状态的

变化.如同在 a-Si:H 薄膜中的情况一样,处于亚稳状态的成键氢可能在光照和退火过程中发生迁移,而超过 360℃ 退火则会导致氢从薄膜中直接逸出.

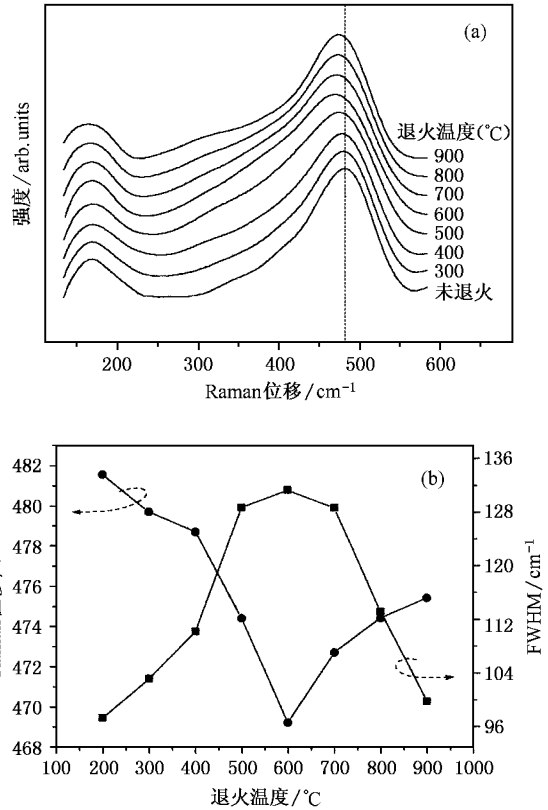


图 1 (a) 未退火和不同温度退火 SRSO 薄膜的 micro-Raman 谱, (b) micro-Raman 谱 TO 模峰位、FWHM 与退火温度的对应关系

基于 FTIR 吸收和 Raman 散射在表征薄膜结构方面的互补性,我们测量了所有样品的 FTIR 吸收谱,以全面分析 SRSO 薄膜微结构的退火行为.图 2 (a) 和 (b) 分别为未退火和不同温度退火 SRSO 薄膜在 400—1400 cm⁻¹ 和 1800—2600 cm⁻¹ 波数范围内的 FTIR 吸收谱.其中 640 和 870 cm⁻¹ 附近的吸收峰可指认为薄膜中 Si—H 键的摇摆模和弯曲模,930 和 977 cm⁻¹ 附近的吸收峰可指认为 Si—H₂ 键的摇摆模和弯曲模^[6-8],2105,2145,2190 和 2245 cm⁻¹ 附近 4 个模式可分别指认为 H—Si₃O, H₂—Si₂O, H—Si₂O₂ 和 H—SiO₃ 4 种键构型中 Si—H 键或 Si—H₂ 键的伸展模^[8-12].450,780 和 1050 cm⁻¹ 附近的吸收峰可指认为 SiO_x:H (0 < x < 2) 介质中 Si—O—Si 键的面外摇摆模、弯曲模和伸展模^[6,9].我们看到 SiO_x:H (0 < x < 2) 介质中 Si—O—Si 键伸展模的退火行为与 Raman 散射的结果相对应,也是以 600℃ 为临界点,在此温度之下, Si—O—Si 键伸展模峰位随退火温度

升高发生红移,由退火前的 1047 cm^{-1} 移动到 600°C 退火后的 1038 cm^{-1} ;相反在此温度之上,峰位随退火温度升高发生蓝移,由 600°C 退火后的 1038 cm^{-1} 移动到 900°C 退火后的 1068 cm^{-1} . 鉴于 Si-O-Si 键伸展模峰位标志着 $\text{SiO}_x\text{:H}$ ($0 < x < 2$) 介质中硅原子的氧化状态,且近似认为与 x 值呈线性正比关系^[8,13],可以判定 $300\text{--}600^\circ\text{C}$ 退火引起 $\text{SiO}_x\text{:H}$ ($0 < x < 2$) 介质的 x 值趋于减小,这就意味着 SRSO 薄膜中非晶硅颗粒相中的硅原子和 $\text{SiO}_x\text{:H}$ ($0 < x < 2$) 介质相中的氧原子发生了相对扩散,从而引起两相之间的相分离程度趋于减小.相反, $600\text{--}900^\circ\text{C}$ 退火引起 SRSO 薄膜的相分离程度趋于增大.

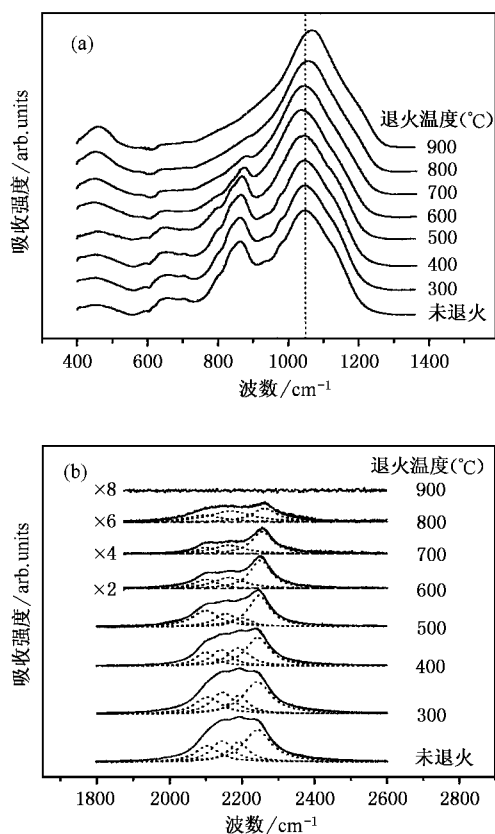


图 2 (a)未退火和不同温度退火 SRSO 薄膜 $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ 范围(a)和 $1800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ 范围(b)的 FTIR 吸收谱——为测量数据,---为 Lorentzian 拟合

综合 Raman 散射和 FTIR 吸收分析的结果,可以认定 SRSO 薄膜由非晶硅颗粒和 $\text{SiO}_x\text{:H}$ ($0 < x < 2$) 介质两相组成,退火引起整个薄膜发生结构弛豫.在此过程中非晶硅颗粒和 $\text{SiO}_x\text{:H}$ ($0 < x < 2$) 介质两者微结构的变化密切相关.这种相关表现为两相分离度的减小或增大,从中也体现出两相中硅、氧原子

在不同温度范围内趋于相互扩散或分离的动力学特征,这其中的微观机理尚有待于进一步研究.

如前所述,退火过程中薄膜的结构弛豫还涉及氢的存在和分布状态.在 FTIR 吸收谱中没有观察到 2000 cm^{-1} 附近对应于 H-Si_4 构型的氢键模式,成键氢主要参与形成 $\text{H-Si}_3\text{O}$, $\text{H}_2\text{-Si}_2\text{O}$, $\text{H-Si}_2\text{O}_2$ 和 H-SiO_3 4 种键构型.这表明薄膜中氢原子并非存在于非晶硅颗粒之中,而更有可能存在于非晶硅颗粒表面及界面区域.可以看到 400 和 500°C 退火后 2145 , 2190 cm^{-1} 附近的吸收峰都有减弱,表明有少部分 $\text{H}_2\text{-Si}_2\text{O}$ 和 $\text{H-Si}_2\text{O}_2$ 构型中的氢逸出,而 600°C 以上温度退火, 2105 , 2145 , 2190 , 2245 cm^{-1} 附近的吸收峰都大为减弱,表明 $\text{H-Si}_3\text{O}$, $\text{H}_2\text{-Si}_2\text{O}$, $\text{H-Si}_2\text{O}_2$ 和 H-SiO_3 4 种构型中的氢都有大量逸出.为进一步探讨氢在薄膜结构弛豫过程中的角色和作用,对不同温度退火后的薄膜在 200°C 的衬底温度下进行 3h 的氢等离子体处理.通常氢等离子体处理可使少量的氢原子加入薄膜中,由于 FTIR 光谱测试灵敏度有限,未观察到氢等离子体处理后薄膜中氢键模式强度和分布的明显变化.对比氢等离子体处理后薄膜的 Raman 和 FTIR 谱,也未观察到硅声子散射和硅氧键吸收的明显变化.尽管 200°C 的氢等离子体处理不足以使退火后薄膜的整个网络结构发生可逆的变化或其他形式的大的变化,但少量氢的加入可以有效地钝化薄膜中的悬键缺陷,对载流子运输和复合过程将产生重要影响.有关退火后 SRSO 薄膜缺陷的氢钝化及其对发光的影响将在以下稍后的部分继续讨论.

3.2. 退火及氢等离子体处理对 SRSO 薄膜发光的影响

图 3(a)为未退火和不同温度退火 SRSO 薄膜样品的 PL 谱.图 3(b)和(c)分别给出氢等离子体处理前后样品发光峰位和积分强度与等离子体处理前样品退火温度的对应关系.首先分析氢等离子体处理前的情况.可以看到在退火温度达到 300°C 时发光峰位较之未退火时发生蓝移,而当退火温度达到和超过 400°C 时发光峰位则随温度升高持续红移;发光强度先是随退火温度升高而增大,至 500°C 时达到最大,此后则随退火温度的进一步升高迅速降低.经氢等离子体处理后,所有样品发光不同程度地有所增强,发光峰位有所移动,但发光强度和峰位随退火温度变化的这种趋势保持不变.

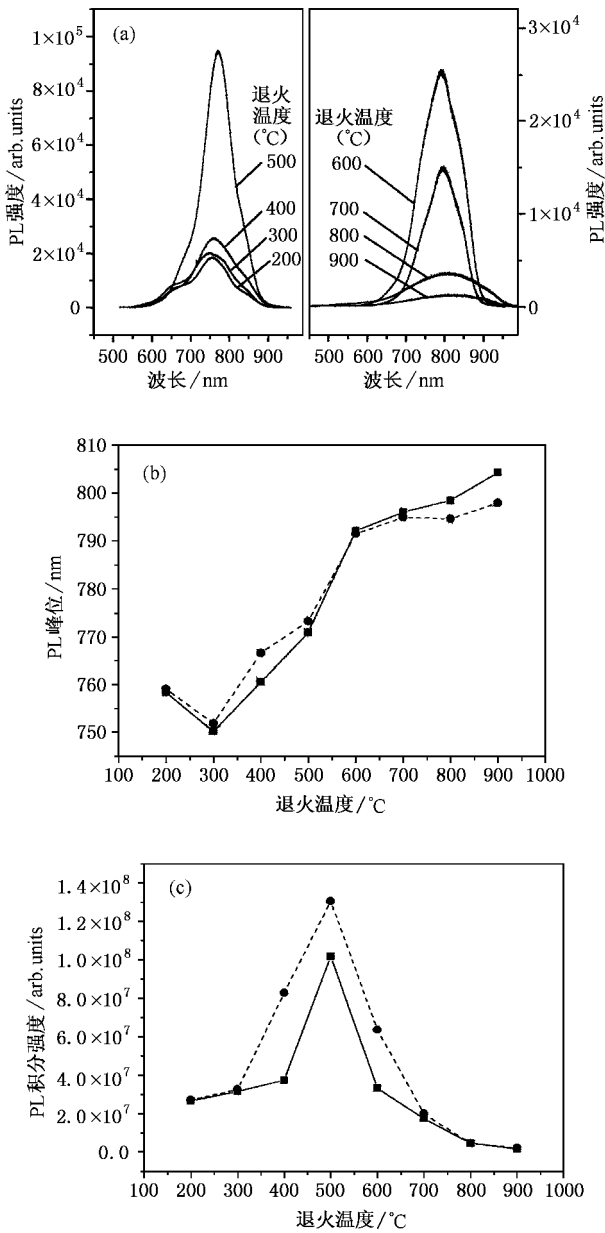


图3 (a)未退火和不同温度退火 SRSO 薄膜的 PL 谱 (b)氢等离子体处理前(■)和处理后(●)SRSO 薄膜 PL 峰位与退火温度的对应关系,以及(c)PL 积分强度与退火温度的对应关系

对于典型的具有相分离结构的 SRSO 薄膜,其发光与薄膜中的非晶硅颗粒密切相关^[14,15]。一种方便的解释是光生载流子的辐射复合发生在颗粒内部结构无序引入的带尾局域态之间,发光能量的短波限决定于非晶硅颗粒的光学带隙,即简单地视为与氢化非晶硅薄膜发光的情况相似。但特别需要强调的是, SRSO 薄膜中非晶硅颗粒光学带隙的大小既与颗粒内部键长和键角的分布情况有关,又与其尺度大小不无关系。这是因为随氧含量的增加,薄膜中的

非晶硅颗粒趋于减小,能够达到纳米尺度,这时纳米尺度的量子限制效应可能对非晶硅颗粒的能带结构产生重要影响。理论计算表明^[16-19],量子限制效应能够显著增大多孔硅和纳米晶硅的光学带隙和发光能量,还可以显著提高其发光效率。从大量的实验事实来看,氢化非晶硅薄膜的发光峰位约在近红外 1.3—1.4 eV 之间,而对于 SRSO 薄膜,随氧含量的大量增加,薄膜中的非晶硅颗粒尺寸趋于减小,发光峰位能够从近红外移动到蓝绿光甚至更短波长波段,而且发光显著增强^[20,21]。这倾向于表明纳米硅颗粒的量子限制效应并不依赖于颗粒本身是否结晶。

由图 1 的 Raman 谱和图 3 的 PL 谱分析可以看出, SRSO 薄膜中的非晶硅颗粒键长及键角分布随退火温度的变化以 600℃ 为界限呈现出两种相反的趋势,但其发光峰位则是在退火温度达到 300℃ 后发生蓝移,此后随退火温度升高一致红移,这一现象至少部分地说明颗粒本身的结构弛豫不能作为影响发光的唯一要素。

由前面的结构分析可知,600℃ 以下温度退火 SRSO 薄膜相分离程度趋于减小,而 600℃ 以上温度退火薄膜相分离程度又趋于增大,由于退火过程中薄膜中的硅、氧原子的数目总是恒定的,相分离程度的减小必然引起薄膜非晶硅颗粒有效尺度的减小,反之亦然。这样我们看到 300—500℃ 退火发光强度急剧增大正好对应于非晶硅颗粒的减小,而 600—900℃ 退火发光强度迅速降低正好对应于非晶硅颗粒的持续增大,符合量子限制效应发光模型的理论预计。但同时应该看到,600℃ 退火薄膜的相分离程度最小,即这时非晶硅颗粒尺度达到最小,然而这时的发光强度却不是最大。此外,如前所述,还必须看到随非晶硅颗粒的减小,发光峰位并不单调蓝移,而是在退火温度达到和超过 400℃ 非晶硅颗粒尺度继续减小的同时反而发生红移,这表明单纯用量子限制效应一种机理也无法解释全部的实验结果。

人们在研究多孔硅和纳米晶硅发光机理时,就发现量子限制效应模型并不能完满地解释观察到的所有现象。越来越多的理论和实验研究倾向于认为对于多孔硅和纳米晶硅,除量子限制效应之外,还存在着表面化学效应,综合这两种效应提出的见解^[22-24]是:光生载流子产生于纳米硅颗粒内部,但其辐射复合并非如量子限制模型设想的那样发生在纳米硅颗粒内部,表现为强局域化的激子复合,而更可能是发生在颗粒表面局域态之间,这就是所谓的

量子限制-表面态模型,这一模型成功地解释了很多实验现象.最近,Xia等人^[25]的理论计算表明,在多孔硅或纳米硅中,一方面纳米硅颗粒尺度的减小会引起其光学带隙增大,另一方面颗粒表面键的不完全饱和又会使其光学带隙趋于减小,将量子限制效应与表面化学效应综合加以考虑计算得到的光学带隙更接近于实验测定值,此外在颗粒表面键不是为氢完全饱和,而是为氧部分饱和,即饱和强度降低的情况下,最低未占据分子轨道(LUMO)甚至能够演变为表面态,这为光生载流子辐射复合发生于表面态的模型进一步提供了理论依据.

基于 SRSO 薄膜具有与纳米晶硅薄膜相类似的结构特点,即都是硅颗粒镶嵌于氧化硅介质之中,有关纳米晶硅能带结构及发光机理的讨论对 SRSO 薄膜也具有一定程度的借鉴意义.如前所述,非晶硅颗粒的尺度大小及颗粒本身的键长和键角分布都会对其能带结构产生重要影响.其中颗粒本身的键长和键角分布涉及颗粒内部和颗粒表面两部分原子的结构状态.理论计算表明,当颗粒尺寸达到纳米尺度时,表面原子数占颗粒总原子数的比例能够达到百分之几十^[26],这时表面原子结构状态对整个颗粒能带结构的影响和贡献就不容忽视.特别注意到当颗粒减小时,单位面积的表面张力迅速增大,能够引起近表面晶格发生显著的拉伸应变,这一点已为前面退火实验中观察到的 Raman 散射 TO 峰随非晶硅颗粒尺度减小发生红移和向低能方向的非对称性展宽所证实.颗粒表面区域的拉伸应变将使得导带在空间上的分布表现为从颗粒中心到表面发生向下弯曲,即带隙在表面附近趋于变窄.这样载流子就可能倾向分布于颗粒表面附近,在表面附近发生辐射复合.此外,还应该考虑到颗粒表面的钝化情况对整个能带结构的影响,SRSO 薄膜中大量存在于非晶硅颗粒表面附近的氢对颗粒表面能够起到很好的钝化作用,与纳米晶硅的情形相似,氢的存在和分布状态的变化必然引起非晶硅颗粒表面键的饱和情况发生变化,从而引起光学带隙的相应变化.

综合上述分析,能够将发光谱的退火行为归因于非晶硅颗粒表面结构弛豫和量子限制效应共同作用的结果.比较 300℃ 退火前后薄膜的 FTIR 谱,氢键模式的分布和强度未发生改变,这倾向于表明非晶硅颗粒表面钝化情况未发生改变.这样退火后颗粒尺度减小和表面应变增大两种效应折合的效果可能使光学带隙变宽,这可以解释观察到的发光峰位

的蓝移;当退火温度达到和超过 400℃ 时,从 FTIR 谱可以得知薄膜中的氢开始逸出,氢的逸出可引起非晶硅颗粒表面键结合方式和饱和情况的变化,包括表面原子重构、悬键产生或氢键结合为氧键结合所代替等,进而引起不完全饱和的程度加大.退火引起的尺寸、应变和表面键饱和度的变化三者共同作用的最终结果可能使得非晶硅颗粒光学带隙趋于减小,这可以解释 400℃ 以上温度退火发光峰位的红移.300—500℃ 退火发光的增强主要可归因于非晶硅颗粒尺度的减小.注意到 600℃ 以上温度退火时薄膜中有大量氢逸出,大量氢逸出可导致非晶硅颗粒表面及界面甚至在 $\text{SiO}_x\text{:H}$ 介质中产生很多的悬键缺陷,这些缺陷最有可能起到非辐射复合中心的作用,同时破坏 $\text{SiO}_x\text{:H}$ 介质对光生载流子的有效限制和屏蔽作用,这可以解释为什么当退火温度达到 600℃,非晶硅颗粒尺度减到最小时,其发光强度反而下降的实验事实.依此类推,能够将 700℃ 以上温度退火发光强度的迅速降低归因于非晶硅颗粒的增大及氢逸出引起的大量缺陷的产生.由图 3 还可以看到退火后的薄膜经氢等离子体处理后发光不同程度地有所增强,很显然这说明退火释氢造成的不利于发光的缺陷至少部分被钝化.我们看到 600℃ 退火的样品经氢等离子体处理后其发光增强一倍,但仍然不及 500℃ 退火的样品,这倾向于表明 3h 的氢等离子体处理并不足以钝化薄膜中的所有结构缺陷.注意到氢钝化对 400—600℃ 退火后的样品发光的增强较之 300℃ 以下或 700℃ 以上退火后的样品要明显得多,这似乎倾向于表明氢等离子体处理对于尺度较小的非晶硅颗粒表面缺陷的钝化最为有效,这正好也可以解释观察到的 300—500℃ 退火的样品经氢钝化处理后发光峰位红移,而 700—900℃ 退火的样品经氢钝化处理后峰位蓝移的实验现象.然而另一种可能的情况是:氢等离子体处理对于薄膜中不同尺度的非晶硅颗粒的钝化效果是一致的,只是尺度较小的颗粒比之尺度较大的颗粒对整个薄膜的发光贡献要大,这一点正好符合量子限制效应的预计,也能很好地解释氢钝化后发光强度和峰位变化的上述事实,比较而言更为合理.

最后需要指出的是,从本文的实验结果来看,SRSO 薄膜微结构和发光的退火行为较为复杂,其中的行为细节和微观机理仍有待于进一步探讨和分析.

4. 结 论

系统研究了快速热退火和氢等离子体处理对 SRSO 薄膜微结构和发光行为的影响. 结果发现在 300—600℃ 范围内退火, 薄膜相分离程度随退火温度的升高趋于减小, 而在 600—900℃ 范围内退火, 其相分离程度则随退火温度的升高又趋于增大. 与此同时, 发现 SRSO 薄膜发光先是随退火温度的升高显著加强, 然后在退火温度达到和超过 600℃ 后迅速减弱; 发光峰位在 300℃ 退火后蓝移, 此后随退火温度升高逐渐红移. 经氢等离子体处理后, 退火过程中氢逸出造成的结构缺陷部分得以钝化, 发光强度有所增强, 发光峰位有所移动, 但不同退火温度样品发光增强的幅度和峰位移动的趋势不同. 基于这些实验事实, 我们认为在 SRSO 薄膜中, 非晶硅颗粒尺

度的大小和表面结构状态对其能带结构和发光机理都具有重要影响, 光激发载流子产生于非晶硅颗粒内部, 但其辐射复合则可能主要发生在非晶硅颗粒表面. 300—500℃ 范围内退火发光的显著加强主要归因于结构弛豫过程中薄膜相分离程度减小引起的非晶硅颗粒尺度的减小, 而 600—900℃ 范围内退火发光的迅速减弱则归因于由于相分离程度增加引起的非晶硅颗粒尺度的增大及大量释氢引起的结构缺陷的增加; 不同温度退火后发光峰位的红移或蓝移决定于颗粒尺度、表面键饱和度及结构应变共同作用引起的非晶硅颗粒光学带隙的相应变化, 其中颗粒尺度减小可引起光学带隙增大, 而表面的不饱和钝化和结构拉伸应变则可使光学带隙减小; 不同温度退火的样品经氢等离子体处理后发光峰位移动和发光增强情况的不同表明薄膜中尺度较小的非晶硅颗粒对发光的贡献较大.

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Voutsas A T *et al* 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6999
- [3] Sokolov A P *et al* 1991 *J. Non-Cryst. Sol.* **137&138** 99
- [4] Malley N and Lannin J S 1987 *Phys. Rev. B* **36** 1146
- [5] Herd S R, Chaudhari P and Brodski M H 1972 *J. Non-Cryst. Sol.* **7** 309
- [6] Yeh J L and Lee S C 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 656
- [7] Tong J F, Hsiao H L and Hwang H L 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2316
- [8] Tsu D V, Lucovsky G and Davidson B N 1989 *Phys. Rev. B* **40** 1795
- [9] Wang Y Q, Chen C Y, Chen W D, Yang F H, Diao H W, Xu Z J, Zhang S B, Kong G L and Liao X B 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2418 (in Chinese) [王永谦、陈长勇、陈维德、杨富华、刁宏伟、许振嘉、张世斌、孔光临、廖显伯 2001 物理学报 **50** 2418]
- [10] Lucovsky G *et al* 1983 *Phys. Rev. B* **28** 3225
- [11] Philipp H R 1972 *J. Non-Cryst. Sol.* **8—10** 627
- [12] Suchaneck G, Steinke Q, Alhallani B and Schade K 1995 *J. Non-Cryst. Sol.* **187** 86
- [13] Pai P G, Chao S S, Takagi Y and Lucovsky G 1986 *J. Vac. Sci. Technol. A* **689**
- [14] Dimaria D J, Kirtley J R, Pakulis E J, Dong D W, Kuan T S, Pevanto F L, Theis T N, Cutro J A and Brorson S D 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 401
- [15] Lin C H, Lee S C and Chen Y F 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 902
- [16] Canham L T 1993 *MRS Bull.* p22
- [17] Delley B and Steigmeier E F 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1397
- [18] Hill N A and Whaley B 1996 *J. Electron. Mater.* **25** 269
- [19] Khurgin J B, Forsythe E W, Tompa G S and Khan B A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1241
- [20] Carius R, Fischer R, Holzenkammer E and Stuke J 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 4241
- [21] Ma Z X, Liao X B, He J, Cheng W C, Yue G Z, Wang Y Q, Diao H W and Kong G L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1033 (in Chinese) [马智训、廖显伯、何杰、程文超、岳国珍、王永谦、刁宏伟、孔光临 1998 物理学报 **47** 1033]
- [22] Petrova-Koch V, Muschik T, Kux A, Meyer B K, Koch F and Lehmann V 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 943
- [23] Koch F, Petrova-Koch V, Muschik T, Nikolov A and Gavrilenko V 1993 *MRS Symp. Proc.* **283** 197
- [24] Brande M S *et al* 1992 *Sol. Stat. Commun.* **81** 307
- [25] Xia J B and Cheah K W 1999 *Phys. Rev. B* **59** 14876
- [26] Halperin W P 1986 *Rev. Mod. Phys.* **58** 532

Effect of rapid thermal annealing and hydrogen plasma treatment on the microstructure and light-emission of silicon-rich oxide film *

Wang Yong-Qian Chen Wei-De Chen Chang-Yong Diao Hong-Wei Zhang Shi-Bin
Xu Yan-Yue Kong Guang-Lin Liao Xian-Bo

(*State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Semiconductors and Center for Condensed Matter Physics ,
Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China*)

(Received 12 September 2001 ; revised manuscript received 19 December 2001)

Abstract

Silicon-rich silicon oxide (SRSO) films are prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition method at the substrate temperature of 200°C . The effect of rapid thermal annealing and hydrogen plasma treatment on the microstructure and light-emission of SRSO films are investigated in detail using micro-Raman spectroscopy , Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and photoluminescence (PL) spectra . It is found that the phase-separation degree of the films decreases with increasing annealing temperature from 300 to 600°C , while it increases with increasing annealing temperature from 600 to 900°C . The light-emission of the films are enhanced with increasing annealing temperature up to 500°C , while it is rapidly reduced when the annealing temperature exceeds 600°C . The peak position of the PL spectrum blueshifts by annealing at the temperature of 300°C , then it redshifts with further raising annealing temperature . The following hydrogen plasma treatment results in a disproportionate increase of the PL intensity and a blueshift or redshift of the peak positions , depending on the pristine annealing temperature . It is thought that the size of amorphous silicon clusters , surface structure of the clusters and the distribution of hydrogen in the films can be changed during the annealing procedure . The results indicate that not only cluster size but also surface state of the clusters plays an important role in the determination of electronic structure of the amorphous silicon cluster and recombination process of light-generated carriers .

Keywords : silicon-rich silicon oxide , microstructure , light-emission , rapid thermal annealing

PACC : 6146 , 7855 , 6170A

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 69976028 and 29890217) , and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2000028201) .