

热处理对富硅氧化硅薄膜中硅纳米晶形成的影响*

蔡雅楠¹⁾ 崔灿^{1)†} 沈洪磊¹⁾ 梁大字¹⁾ 李培刚¹⁾ 唐为华¹⁾²⁾

1) (浙江理工大学理学院物理系, 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

2) (北京邮电大学理学院, 北京 100876)

(2011年11月26日收到; 2011年12月27日收到修改稿)

采用磁控溅射法制备了富硅氧化硅薄膜, 然后分别经过一步热处理、两步热处理和快速热处理制备了镶嵌有硅纳米晶的氧化硅薄膜. 实验结果表明, 在硅含量为 ~ 42.63 at.% 的富硅氧化硅薄膜中, 三种热处理均能形成 $10^{12}/\text{cm}^2$ 量级的硅纳米晶. 其中在两步热处理中, 硅纳米晶的密度最高, 达到 $2.2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, 并且尺寸均匀、结晶完整性好; 一步热处理后的样品中, 硅纳米晶密度较低, 并且部分纳米晶结晶不充分; 快速热处理后的样品中, 硅纳米晶密度最低、尺寸分布不均匀, 并且存在孪晶结构. 分析认为, 热处理初始阶段的形核过程对纳米晶的密度及微观结构有着重要的影响, 两步热处理中的低温段促进了纳米晶的成核, 有助于形成高密度高质量硅纳米晶.

关键词: 硅纳米晶, 氧化硅薄膜, 热处理

PACS: 78.67.Bf, 68.55.-a, 81.15.Cd

1 引言

二氧化硅基质中包埋的硅纳米晶 (nanocrystalline Si) 由于具有量子限域效应, 能增强硅的室温发光效率, 而且具有与现有半导体器件工艺兼容的优点, 被认为是制备硅基光电器件的理想材料^[1,2]. 最近几年, 由于二氧化硅基质中硅纳米晶禁带宽度可调 (1.4—1.7 eV), 不同尺寸的硅纳米晶组成的多层膜结构能拓宽对太阳光谱的响应范围, 并且在硅纳米晶中存在多重激子发射效应, 因此硅纳米晶薄膜被用于制备高性能的硅量子点太阳能电池^[3,4].

目前, 已经有很多方法可以制备硅纳米晶薄膜, 如磁控溅射、化学气相沉积和离子注入等. 通过以上方法在衬底上沉积一层非晶的富硅氧化硅薄膜, 再经高温热处理即可获得镶嵌在二氧化硅基质中的硅纳米晶^[4,5]. 高密度 ($10^{12}/\text{cm}^2$)、尺寸均一可控、结晶性好的硅纳米晶, 是实现高电子传输效率、低发光器件开启电压和高效率电池的先决条

件^[2,4,6]. 影响硅纳米晶形成的主要因素是富硅氧化硅薄膜的成分和后续热处理工艺. 研究表明, 在富硅氧化硅薄膜中, 氧硅浓度比 O/Si 在 1.4—1.6 之间时, 可以在薄膜中制备尺寸约为 3 nm 的硅纳米晶, 而硅含量的进一步提高将会导致纳米晶尺寸分布的不均匀^[7]. 后续热处理也是形成高质量硅纳米晶的重要因素. 通常采用一步高温热处理的方法, 使得富硅氧化硅中硅和二氧化硅相分离, 生成硅纳米团簇, 团簇逐渐长大形成纳米晶^[5,7]. 除了一步高温热处理, 快速热处理 (rapid thermal annealing, RTA)^[8,9] 和激光诱导热处理^[10,11] 等热处理的方法也可用来制备硅纳米晶. 相对于一步高温热处理, 快速热处理和激光诱导热处理可以实现区域纳米晶的瞬时高温晶化^[12], 降低了纳米晶制备的时间.

然而, 目前热处理工艺对纳米晶的形成过程、密度和形貌控制的研究还不是很完善, 没有系统的对比研究. 本工作采用固定的富硅氧化硅薄膜组分, 研究了一步热处理、两步热处理和快速热处理对薄膜中硅纳米晶的分布密度、尺寸分布和微观形

* 国家自然科学基金 (批准号: 60806045, 11074220, 51072182), 浙江省自然科学基金 (批准号: Y4100310, R4090058) 和浙江省大学生科技创新项目 (批准号: 2009R406063) 资助的课题.

† E-mail: cancu@zstu.edu.cn

貌的影响. 研究发现, 热处理初始阶段的成核过程对纳米晶的密度及微观结构有着重要的影响, 两步热处理中的低温阶段处理促进了纳米晶的成核, 有利于高密度高质量硅纳米晶形成, 而在一步热处理和快速热处理中, 纳米晶核心的形成主要是原生硅团簇的晶化, 制备的纳米晶质量较低, 密度也低.

2 实验

首先在 (100) 硅衬底上采用共溅射法 (沈阳科友真空技术有限公司, MS 500B 超高真空多靶磁控溅射镀膜仪) 制备了富硅氧化硅薄膜, 靶材为 Si, SiO₂ 靶 (北京有色金属研究院, 纯度 99.99%), 薄膜厚度为 300 nm. 然后分别采用一步热处理、两步热处理、快速热处理三种不同的热处理方法在富硅氧化硅薄膜中制备硅纳米晶. 一步热处理的条件为把载有样品的石英舟缓慢推入初始炉温为 1100 °C 水平石英管式炉中, 在 1100 °C 保温 1 h; 两步热处理的条件为先在 750 °C 下保温 5 h, 然后以 3 °C/min 的速率升温到 1100 °C, 再保温 1 h; 快速热处理的条件为升温速率为 100 °C/s, 在 1100 °C 下热处理 3 min. 一步热处理和两步热处理均在水平石英管式炉中进行, 快速热处理是在卤素灯加热的快速热处理炉 (北京东之星应用物理研究所, RTP-300 型快速热处理炉) 中进行的, 所有热处理均在高纯氩气中进行.

实验中采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Kratos AXIS Ultra^{DLD}) 对富硅氧化硅薄膜中的硅含量进行测定, 靶材为 Al 靶, 光子能量为 1486.6 eV; 采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Bruker IFS66) 对薄膜的红外吸收性能进行分析; 采用透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-2100) 对硅纳米晶薄膜的形貌进行观察, 场发射电子枪电压为 200 kV.

3 实验结果和讨论

图 1 显示了原沉积富硅氧化硅薄膜的 Si 2p 的 XPS 图. 谱线采用 C 1s (284.5 eV) 峰位校正. 从图中可以看出, Si 2p 谱线包含 2 个主峰, 并呈现出不对称和宽化, 表明富硅氧化硅膜是非化学计量比的薄膜. 根据随机键合模型^[13], 富硅氧化硅薄膜中包含硅的五种可能的氧化态. Si⁰, Si⁴⁺ 的结合能分别为 99.3 eV, 103.3 eV, 其余次级氧化态 Si¹⁺,

Si²⁺, Si³⁺ 结合能峰位分别比 Si⁰ 峰位高 1, 1.7, 2.6 eV^[14]. 使用高斯洛伦兹函数分峰拟合的结果如图 1 所示, Si⁰ 到 Si⁴⁺ 的化学态的百分含量分别为 6.21%, 9.31%, 20.16%, 61.21%, 3.1%. O/Si 的元素含量比可由 XPS 谱图中 O 1s, Si 2p 的光电子峰强积分面积并结合灵敏度因子^[15] 计算得到, 即使用公式

$$R_{\text{Si/O}} = \frac{A_{\text{Si}}S_{\text{O}}}{A_{\text{O}}S_{\text{Si}}},$$

A_{Si} , A_{O} 分别是元素 Si, O 峰位下的积分面积, S_{Si} , S_{O} 分别是 Si, O 的灵敏度因子, 为 0.328 和 0.78. 经计算知, 原沉积薄膜中的 Si 含量为 $\sim 42.63 \text{ at.}\%$.

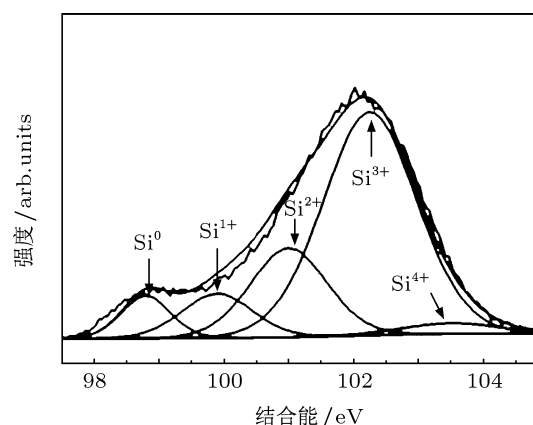


图 1 原沉积富硅氧化硅薄膜的 Si 2p 的 XPS 谱图

图 2 显示了热处理前后富硅氧化硅薄膜样品的 FTIR 谱图, 其中硅衬底的信号已经扣除. 峰位在 1012—1082, 810, 460 cm^{-1} 的吸收峰分别对应 Si-O-Si 的伸缩振动、弯曲振动和摇摆振动. 可以看出, 经过热处理后, 所有样品的 Si-O-Si 伸缩振动 (1012—1082 cm^{-1}) 的峰强增强, 其中两步热处理样品的峰强增强最明显, 其次是一步热处理的样品, 最后是快速热处理的样品. 并且, 相较于原沉积的富硅氧化硅薄膜, 热处理后薄膜的 Si-O-Si 伸缩振动峰位均向高波数移动, 即从 1012 cm^{-1} 向 1082 cm^{-1} 偏移, 表明热处理后薄膜中氧化硅的成分更趋近于化学计量比的 SiO₂, 即富硅氧化硅薄膜中硅和二氧化硅相发生了分离^[16]. 从图 2 可以看出, 两步热处理样品中 Si-O-Si 伸缩振动的峰最强, 表明富硅氧化硅相分离得最完全, 生成的二氧化硅相比例最高.

图 3 是经过一步热处理、两步热处理、快速

热处理后的薄膜样品的截面 TEM 图. 由于原子质量密度的差异, 硅纳米晶显现较深的颜色. 从图中可以看出在三个样品中均得到高密度的硅纳米晶, 其中在两步热处理后的样品中, 硅纳米晶的密度最高, 达到 $2.2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$, 并且多呈规则的球型; 在一步热处理后的样品中, 硅纳米晶的密度为 $1.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$; 快速热处理后的样品中, 硅纳米晶的密度最低, 只有 $1.15 \times 10^{12}/\text{cm}^2$. 分别统计 TEM 图中硅纳米晶的尺寸, 做出三种热处理样品中的纳米晶尺寸分布图, 并进行了高斯拟合, 结果如图 3 所示. 一步热处理样品中, 硅纳米晶的平均尺寸为 3.79 nm, 标准偏差为 1.11 nm; 两步热处理样品中, 硅纳米晶的平均尺寸为 3.84 nm, 标准偏差为 0.63 nm, 快速热处理样品中, 硅纳米晶的平均尺寸为 3.92 nm, 标准偏差为 1.44 nm. 由此可见, 在硅含量相同的富硅氧化硅薄膜中, 不同的热处理方

式获得的硅纳米晶的密度和尺寸均匀性有比较明显的差别, 其中两步热处理后的样品中硅纳米晶的密度最高、尺寸分布最均匀.

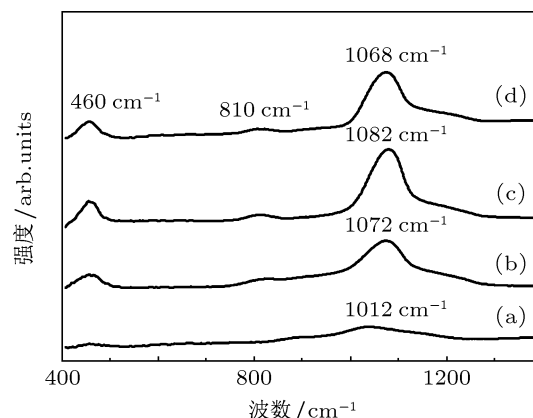


图 2 不同热处理方式制备的硅纳米晶薄膜的 FTIR 谱图 (a) 原沉积薄膜; (b) 一步热处理; (c) 两步热处理; (d) 快速热处理

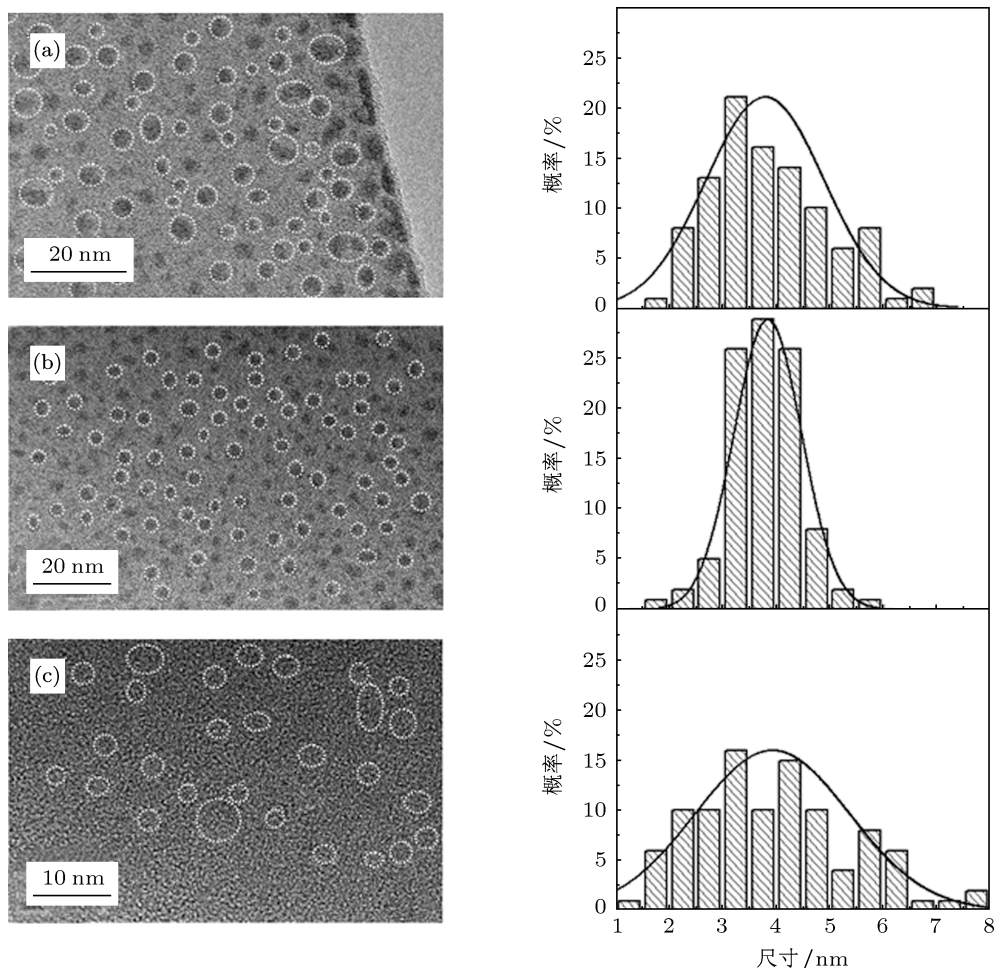


图 3 不同热处理方法制备的硅纳米晶薄膜的截面 TEM 图和硅纳米晶的尺寸分布图 (a) 一步热处理; (b) 两步热处理; (c) 快速热处理

使用高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察了硅纳米晶的微观结构. 在三种样品中, 尺寸比较小 ($< 3 \text{ nm}$) 的纳米晶均为表面能比较小的近球形, 而尺寸比较大的纳米晶除了球形外还有其他形貌. 图 4 显示了在三种样品中观察到的典型的大尺寸纳米晶的 HRTEM 图. 在一步热处理后的样品中, 观察到如图 4(a) 所示的, 具有 $\{220\}$ 晶面的大尺寸硅纳米晶, 晶粒呈不规则形状, 最长尺寸约为 10 nm . 并且, 在纳米晶的外围还有

未充分结晶部分, 表明纳米晶的晶化还不是很完全. 图 4(b) 显示了两步热处理样品中典型的大尺寸硅纳米晶的 HRTEM 图, 纳米晶具有 $\{111\}$ 晶面, 结晶良好, 呈现规则的球形. 在快速热处理的样品中, 我们观察到了大尺寸的多重孪晶结构, 如图 4(c) 所示. 从 $[011]$ 晶向看, 该纳米晶外形呈不规则多边形, 最大尺寸约为 12 nm , 纳米晶由三个晶粒组成, 孪晶面均为 $\{111\}$ 晶面.

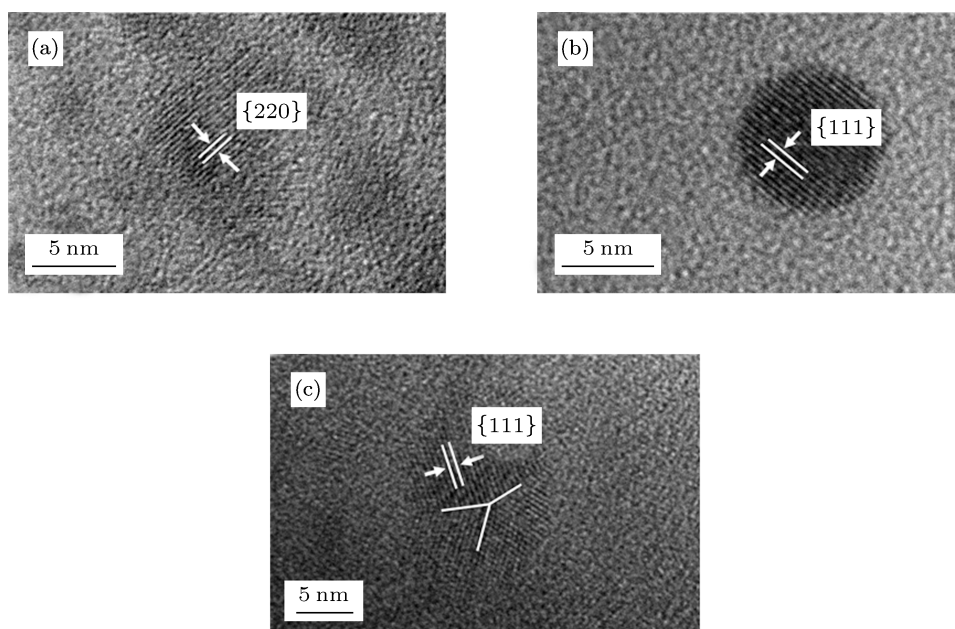


图 4 不同热处理方法制备的样品中的大尺寸硅纳米晶的 HRTEM 图 (a) 一步热处理; (b) 两步热处理; (c) 快速热处理

当富硅氧化硅薄膜中硅的浓度固定时, 硅和二氧化硅发生相分离以及硅纳米团簇发生晶化皆与热处理的温度有关. 通常认为, 在较低的温度下 (约 $800 \text{ }^\circ\text{C}$) 硅与二氧化硅发生相分离形成非晶硅团簇, 而在较高的温度下 ($> 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) 非晶硅团簇晶化形成纳米晶^[17]. 硅纳米晶的密度主要由初始阶段形成的核心密度决定. 在一步高温热处理中, 由于热处理的温度高, 纳米晶的临界形核尺寸比较大^[18], 不利于新核心的形成, 因此硅纳米晶形成主要以原生薄膜中硅团簇为形核中心. 而在两步热处理中, 低温阶段的热处理有助于硅原子的聚集形成新的硅纳米团簇^[19]. 因此在两步热处理的样品中纳米晶核心的密度要比一步高温热处理的样

品中要高. 常规炉退火热处理中硅纳米晶的长大受硅原子扩散机理影响^[17], 过饱和的硅原子扩散到核心上使核心长大. 核心的密度越高, 分布越均匀, 则最终得到的纳米晶密度也越高, 尺寸分布越均匀, 因此在两步热处理的样品中得到的纳米晶密度高, 尺寸也最均匀. 在一步热处理的样品中, 大尺寸纳米晶的形成可以认为是原生大尺寸硅团簇在高温下晶化长大的结果. 由于一步热处理样品中的核心密度相对来说比较少, 所以有较多的硅原子通过扩散聚集在核心附近, 需要较长的热处理时间才能使纳米晶充分晶化, 在较大的硅纳米晶表面观察到未充分晶化的部分可能是因为热处理的时间还不够. 在两步热处理的样品中, 热处理的时间比较

长, 因此纳米晶晶化也比较完全, 平均尺寸也稍微大点.

快速热处理的升温速率快, 达到 $100\text{ }^\circ\text{C/s}$, 有利于原生硅团簇的快速晶化成核^[9]. 然而快速热处理的温度高, 时间很短, 不利于新的硅纳米团簇的形成, 因此在样品中纳米晶的形成是原生硅团簇的快速晶化并长大, 密度也比较低. 此外, 与普通炉退火不同, 快速热处理是以卤素灯加热样品, 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理时, 薄膜表面的硅原子会吸收高能光子的能量, 实际上硅原子获得的能量要远高于普通炉退火时硅原子获得的能量, 因此硅原子的扩散速度比常规炉内热处理时增强了 5 个数量级^[12]. 硅原子快速扩散导致纳米晶核心的快速长大, 但由于核心的尺寸不均一, 因此在快速热处理后的样品中, 纳米晶的尺寸分布也就不均匀. 快速热处理样品中的多重孪晶结构在以前文献中也有报道, 被认为是几个近邻的小晶粒长大后粘合在一起形成的^[5]. 孪晶面均为 (111) 面, 这是因为 (111) 面具有最低的表面能, 使孪晶结构更稳定.

4 结论

通过固定富硅氧化硅组分 ($\sim 42.63\text{ at.}\% \text{ Si}$), 研究了三种不同的热处理方式对硅纳米晶的密度、尺寸分布及结晶形貌的影响. 一步热处理制备的样品中, 纳米晶密度为较高 ($1.5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$), 尺寸分布比较均匀 (标准偏差为 1.11 nm), 但部分大尺寸硅纳米晶未能完全结晶; 两步热处理制备的样品, 纳米晶密度最高 ($2.2 \times 10^{12}/\text{cm}^2$), 尺寸分布最均匀 (标准偏差为 0.63 nm), 并且结晶性能最好; 快速热处理制备的样品中, 纳米晶密度最低 ($1.15 \times 10^{12}/\text{cm}^2$), 尺寸分布不均匀 (标准偏差为 1.44 nm), 并存在大尺寸孪晶结构. 分析认为, 当原沉积薄膜中硅浓度固定时, 热处理初始阶段的形核过程对纳米晶的密度及微观结构有着重要的影响. 一步热处理和快速热处理样品中, 纳米晶主要是原生硅团簇晶化形核; 而两步热处理中的低温段促进了新硅团簇的形成, 新的硅团簇和原生硅团簇在高温阶段均能晶化成纳米晶, 有助于形成高密度高质量硅的纳米晶.

- [1] Pavese L, Negro L D, Mazzoleni C, Franzo G, Priolo F 2000 *Nature* **408** 440
- [2] Marconi A, Anopchenko A, Wang M, Pucker G, Bellutti P, Pavese L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 221110
- [3] Lewis N S 2007 *Science* **315** 798
- [4] Conibeer G, Green M A, Konig D, Perez-Wurfl I, Huang S, Hao X, Di D, Shi L, Shrestha S, Puthen-Veetil B, So Y, Zhang B, Wan Z 2011 *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19** 813
- [5] Wang Y Q, Smirani R, Ross G G, Schiettekatte F 2005 *Phys. Rev. B* **71** 161310(R)
- [6] Heitmann J, Muller F, Zacharias M, Gosele U 2005 *Adv. Mater.* **17** 795
- [7] Kahler U, Hofmeister H 2001 *Opt. Mater.* **17** 83
- [8] Sui Y P, Ma Z Y, Chen K J, Li W, Xu J, Huang X F 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 989 (in Chinese) [隋妍萍, 马忠元, 陈坤基, 李伟, 徐骏, 黄信凡 2003 物理学报 **52** 989]
- [9] Sui Y P, Huang X F, Ma Z Y, Li W, Qiao F, Chen K, Chen K J 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 5793
- [10] Khriachtchev L, Nikitin T, Rasanen M, Domanskaya A, Boninelli S, Iacona F, Engdahl A, Juhanoja J, Novikov S 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 124301
- [11] Chen G R, Song C, Xu J, Wang D Q, Xu L, Ma Z Y, Li W, Huang X F, Chen K J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5681 (in Chinese) [陈谷然, 宋超, 徐骏, 王旦清, 徐岭, 马忠元, 李伟, 黄信凡, 陈坤基 2010 物理学报 **59** 5681]
- [12] Kachurin G A, Cherkova S G, Marin D V, Yankov R A, Deutschmann M 2008 *Nanotechnology* **19** 355305
- [13] Philipp H R 1972 *J. Non-Cryst. Solids* **8-10** 627
- [14] Hao X J, Cho E C, Scardera G, Bellet-Amalric E, Bellet D, Shen Y S, Huang S, Huang Y D, Conibeer G, Green M A 2009 *Thin Solid Films* **517** 5646
- [15] Cheng Q, Xu S, Ostrikov K K 2010 *Acta Materialia* **58** 560
- [16] Pai P G, Chao S S, Takagi Y, Lucovsky G 1986 *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** 689
- [17] Iacona F, Bongiorno C, Spinella C, Boninelli S, Priolo F 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3723
- [18] Chiu Y T, Yeh J T 2005 *Solid State Transformation and Heat Treatment* (ed Hazotte A, Weinheim: Wiley) p122
- [19] Mirabella S, Martino G D, Crupi I, Gibilisco S, Miritello M, Savio R L, Stefano M A, Marco S D, Simone F, Priolo F 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 093507

Effects of thermal treatments on the formation of nanocrystalline Si embedded in Si-rich oxide films*

Cai Ya-Nan¹⁾ Cui Can^{1)†} Shen Hong-Lei¹⁾ Liang Da-Yu¹⁾
Li Pei-Gang¹⁾ Tang Wei-Hua¹⁾²⁾

1) (Center for Optoelectronics Materials and Devices, Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

2) (School of Science, Beijing University Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

(Received 26 November 2011; revised manuscript received 27 December 2011)

Abstract

Silicon oxide films containing nanocrystalline Si (nc-Si) are fabricated by magnetron sputtering method followed by one-step-annealing, two-step-annealing and rapid thermal annealing (RTA), separately. In silicon-rich oxide films containing ~ 42.63 at.% of Si, dense nc-Si in a magnitude of $10^{12}/\text{cm}^{-2}$ are obtained in all of the samples subjected to three different thermal treatments. In the two-step-annealing sample, the density of nc-Si reaches a maximum ($2.2 \times 10^{12}/\text{cm}^{-2}$), and the nc-Si is well crystallized and uniform in size distribution. In the one-step-annealing sample, the density of nc-Si is slightly lower than in the two-step-annealing sample, and large deficiently crystallized nc-Si is observed in the sample. The RTA leads to the lowest density of nc-Si with the largest size distribution among the three samples. Moreover, large nc-Si formed by coalescence of small ones and twin crystals are also discovered in the RTA sample. It is believed that nucleation at the early stage of nanocrystal growth influences the density and the microstructure of nc-Si. The annealing at low temperature in the two-step-annealing facilitates the formation of new nuclei, which is beneficial to improving the quality and density of nc-Si.

Keywords: nanocrystalline Si, silicon rich oxide films, thermal treatment

PACS: 78.67.Bf, 68.55.-a, 81.15.Cd

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60806045, 11074220 and 51072182), the Natural Science Foundation of Zhejiang Provincial, China (Grant Nos. Y4100310, R4090058), and the Innovation Program for University Students of Zhejiang Province of China (Grant No. 2009R406063).

† E-mail: cancui@zstu.edu.cn