

a-Si:O:H 薄膜微结构及其高温退火行为研究^{*}

王永谦¹⁾ 陈长勇¹⁾ 陈维德¹⁾ 杨富华²⁾ 刁宏伟¹⁾

许振嘉¹⁾ 张世斌¹⁾ 孔光临¹⁾ 廖显伯¹⁾

¹⁾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)

²⁾中国科学院半导体研究所超晶格与微结构国家重点实验室,北京 100083)

(2001 年 5 月 30 日收到,2001 年 6 月 22 日收到修改稿)

以微区 Raman 散射、X 射线光电子能谱和红外吸收对等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法制备的氢化非晶硅(a-Si:O:H)薄膜微结构及其退火行为进行了细致研究.结果表明 a-Si:O:H 薄膜具有明显的相分离结构,富 Si 相镶嵌于富 O 相之中,其中富 Si 相为非氢化四面体结构形式的非晶硅(a-Si),富 O 相为 Si₂O₃H 三种原子随机键合形成的 SiO_x:H(x≈1.35).经 1150℃高温退火,薄膜中的 H 全部释出, SiO_x:H(x≈1.35)介质在析出部分 Si 原子的同时发生结构相变,形成稳定的 SiO₂ 和 SiO_x(x≈0.64);在析出的 Si 原子参与下,薄膜中 a-Si 颗粒固相晶化的成核和生长过程得以进行,形成纳米晶硅(nc-Si).研究发现此时的薄膜具有典型的壳层结构,在 nc-Si 颗粒表面和外围 SiO₂ 介质之间存在着纳米厚度的 SiO_x(x≈0.64)中间相.

关键词: a-Si:O:H, nc-Si, 微结构, 退火

PACC: 6140, 6146, 6170A

1 引 言

近年来,多孔硅强的室温可见发光的发现^[1]极大的引发和增强了人们企图通过制备低维硅基薄膜材料与器件以实现全硅光电集成的兴趣和信心.与多孔硅、Si/SiO₂ 超晶格、氢化纳米硅相比较,化学气相沉积(CVD)法制备的氢化非晶硅氧(a-Si:O:H)薄膜和由 a-Si:O:H 经高温退火处理形成的包含纳米晶硅(nc-Si)的氧化硅薄膜均同时具备机械强度高、缺陷密度低、发光稳定、制备技术简单且与集成电路工艺相兼容等诸多优点,但其发光效率距离实际应用尚有一定的差距.深入研究薄膜材料微结构、发光机理及其相互联系对于优化其器件质量和提高发光效率至关重要.然而目前有关 a-Si:O:H 和 nc-Si 薄膜微结构和发光机理的研究尚未成熟,基于不同实验现象的各种理论模型仍处在相互竞争和争论之中,与此相关的工作迫切需要系统、细致地深入下去.本文报道我们以 Raman 散射、红外吸收和 X 射线光电子能谱对 a-Si:O:H 薄膜微结构及其高温退火行为进行调查和分析的最新结果.

2 实 验

我们采用传统的等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法,以 SiH₄、N₂O 和 H₂ 为反应气体,在熔融石英、高阻 Si 和 n⁺-Si 衬底上制备一系列不同 O 含量的 a-Si:O:H 薄膜,其中气体流量分别为 [SiH₄(100%)] = 5sccm [N₂O(100%)] = 5—10sccm [H₂] = 10sccm,反应气压、衬底温度和射频功率密度分别为 1.2 × 133.322Pa, 225℃ 和 50mW/cm². 将所制备的薄膜样品切割成若干等分,在不同温度下的高纯 N₂ 气氛中退火 30min. 以微区 Raman 散射(micro-Raman)对退火过程中薄膜的结构变化进行跟踪研究,以 X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶红外光谱(FT-IR)对所有样品的结构组分和键构型进行表征和分析.

3 结 果

3.1 Raman 散射谱

图 1 给出 [SiH₄] [N₂O] = 5:7.5 的 a-Si:O:H 薄膜样品退火前和经不同温度退火的 micro-Raman 谱.

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

可以看到未退火的 a-Si:O:H 样品的 Raman 散射与氢化非晶硅(a-Si:H)的相类似,主要反映了无序网络中四面体结构的 Si 声子态,这表明 a-Si:O:H 薄膜中存在着非晶硅成分.图 1 中未退火样品的 Raman

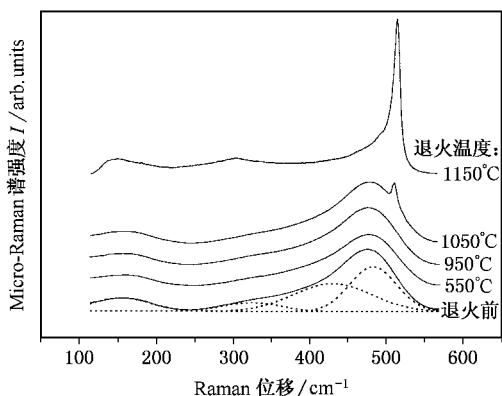


图 1 a-Si:O:H 薄膜退火前和不同温度退火后的 micro-Raman 谱

谱线可用 4 条高斯线拟合,其中心位于 154.1, 324.7, 430.3, 483.0 cm^{-1} , 分别对应于类非晶硅的 TA, LA, LO 和 TO 共 4 种激活模式^[2].经 550, 950 $^{\circ}\text{C}$ 退火后,这些模式的峰宽和相对强度有所变化,但基本特征保持不变,表明 950 $^{\circ}\text{C}$ 以下温度退火不足以使 a-Si:O:H 薄膜结构产生明显的变化.当退火温度达到 1050 $^{\circ}\text{C}$ 时,在 511 cm^{-1} 处出现一小的锐峰,表明此时薄膜中已有少量晶体 Si 颗粒产生.当退火温度达到 1150 $^{\circ}\text{C}$ 时,类非晶硅模式显著减弱,晶体模式显著加强,且移动到 514 cm^{-1} 处,其相对于单晶硅 521 cm^{-1} 峰的峰位红移和峰形展宽,是 nc-Si 的典型特征^[3].我们发现进一步提高退火温度至 1250 $^{\circ}\text{C}$, Raman 谱没有明显变化,这表明 1150 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理足以在薄膜中形成晶化完整、尺度稳定的 nc-Si.

3.2 X 射线电子能谱

图 2(a)和(b)分别为该薄膜样品退火前和 1150 $^{\circ}\text{C}$ 退火后的 Si 2p 芯能级谱,可以看到退火前样品的 Si 2p 峰可用两个高斯峰进行很好的拟合,中心位置处的结合能(E_b)为 99.20 和 101.95 eV,可分别归因于 Si 和 SiO_x ($0 < x < 2$) 两种成分,两峰积分强度各占总积分强度的 7.9% 和 92.1%;退火后样品的 Si 2p 峰可用三个高斯峰进行很好的拟合,中心位置位于 99.34, 100.52 和 103.03 eV,可分别归因于 Si, SiO_x ($0 < x < 2$) 和 SiO_2 三种成分,三峰积分强度各自占总积分强度的 14.5%, 16.9% 和 68.6%. 我们以下式估算薄膜中 SiO_x (:H) 成分的 x 值:

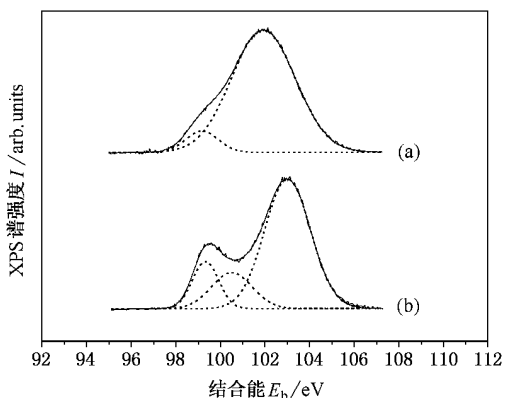


图 2 (a)为 a-Si:O:H 薄膜退火前的 Si 2p 的 XPS 谱 (b)为 1150 $^{\circ}\text{C}$ 退火后的 Si 2p 的 XPS 谱

$$x/2 = (E_{\text{SiO}_x} - E_{\text{Si}}) / (E_{\text{SiO}_2} - E_{\text{Si}}).$$

得到退火前后的 x 值分别约为 1.35 和 0.64. 我们发现对于如前所述实验参量范围内制备的 a-Si:O:H 样品,随薄膜 O 含量的增加, SiO_x (:H) 成分相应增加,但退火前后的 x 值基本不变.

3.3 红外吸收谱

图 3(a)和(b)分别为该薄膜样品退火前和 1150 $^{\circ}\text{C}$ 退火后的红外吸收谱.首先分析退火前的情况,其中 640, 870 cm^{-1} 处的吸收峰以及 2000—2600 cm^{-1} 范围的吸收带可分别归属为 Si—H 键的摇摆模、弯曲模和伸展模^[4-7].结合 XPS 分析的结果,我们将 457, 780 和 1048 cm^{-1} 附近的吸收峰指认为 SiO_x (:H) ($x \approx 1.35$) 中 Si—O—Si 键的面外摇摆模、弯曲模和伸展模.退火后,薄膜的红外吸收发生了很大变化,与 Si—H 键相关的红外激活模式全部消失,

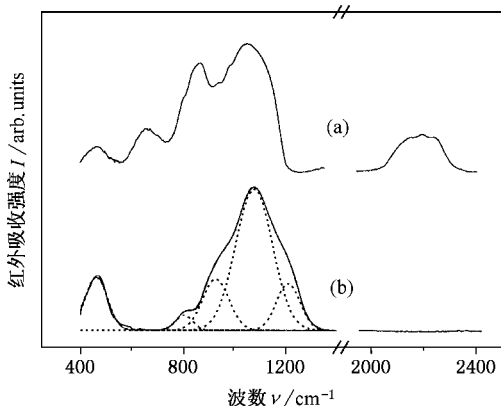


图 3 (a)为 a-Si:O:H 薄膜退火前的红外吸收谱 (b)为 1150 $^{\circ}\text{C}$ 退火后的红外吸收谱

这表明在高温处理形成 nc-Si 过程中薄膜中的 H 全部逸出. 我们发现退火后样品的红外吸收谱可用 5 个高斯峰进行很好的拟合, 其中 462, 803 和 1076cm^{-1} 处的峰可分别指认为 SiO_2 中 Si—O—Si 键的面外摇摆模, 弯曲模和伸展模^[8,9], 其振动频率相对于 $\text{SiO}_x(\text{H})(x \approx 1.35)$ 中的情况有较大的蓝移; 1210cm^{-1} 处出现的肩峰则可指认为 Si₂O 次晶格中 Si—O—Si 键的伸展模^[10]; 对于 926cm^{-1} 处出现的肩峰, 参照 XPS 分析的结果, 我们将之归因于 $\text{SiO}_x(x \approx 0.64)$ 中 Si—O—Si 键的伸展模. 这是我们观察到高温退火形成的 nc-Si 薄膜中 Si—O—Si 键伸展振动红外吸收的精细结构.

4 讨 论

目前对于不同方法制备的由 Si₂O 或 Si₂O₂H 构成的各类薄膜微结构的描述, 归纳起来主要有以下 4 种模型: 1) 随机混合模型^[11], 该模型认为 a-Si:O 薄膜是由 a-Si 和 SiO₂ 随机混合在一起组成的; 2) 随机键合模型, Ching^[12] 认为 a-Si:O 薄膜中 Si—Si、Si—O 键随机混合、均匀分布; Philipp^[13] 进一步认为 a-Si:O 中薄膜 Si₂O 原子以 Si—Si_{4-y}O_y ($y = 0-4$) 的四面体形式随机键合在一起, 形成一种均一的合金结构. 依此类推, 对于 a-Si:O:H, Tsu 等^[7] 认为其主要的键构型可表示为 HSi—Si_{3-y}O_y ($y = 0-3$), 对应的 Si—H 单键伸展振动频率分别约为 2000, 2100, 2195, 2265cm^{-1} ; 3) 相分离模型, Watanabe 等^[14] 认为 a-Si:O:H 薄膜结构不是均一的, 而是存在一定程度的相分离, 富 Si 相镶嵌于富 O 相之中, 其中富 Si 相主要为 a-Si:H, 富 O 相主要是 Si—SiO₃; 4) 壳层模型, Ni 和 Arnold^[15] 提出 a-Si:O 薄膜中 Si 晶粒为 SiO₂ 所包围形成一种壳层结构; Bruesch 等^[16] 认为这一模型的提出没有考虑到介于 Si 与 SiO₂ 之间的中间相的存在, 他们以 XPS 研究高温 (660°C) 制备的半绝缘多晶硅薄膜, 发现在多晶硅颗粒表面有一厚度为单原子层 ($\approx 0.2\text{nm}$) 的成分过渡层 SiO_{1- Δ} ($\Delta = 0.14$), 且其厚度和组分不随薄膜中 O 含量的增加而改变.

以上 4 种模型的提出都是基于对某一类薄膜样品结构的某种测试分析, 由于薄膜微结构强烈依赖于样品制备条件及其化学组分, 并且由于每种分析手段对于薄膜结构的表征都有一定的局限性, 这些模型在描述 a-Si:O(H) 薄膜微结构方面并不具备普适性. 对于我们制备的 a-Si:O:H 样品, XPS 分析

表明薄膜包含 Si 和 SiO_x ($x = 1.35$) 两种成分, 据此我们认为薄膜具有相分离的结构特点. 由 Raman 散射结果可知, 膜中富 Si 相以类非晶硅的四面体结构形式存在. 从 FTIR 谱来看, Si—H 键的伸展模式有 3 个, 其振动频率分别为 2145, 2196 和 2243cm^{-1} , 这正好对应于随机键合模型中的 H₂Si₂O, HSi₂O₂ 和 HSiO₃ 键构型. 表明薄膜中的富 O 相是由 Si₂O₂H 原子以四面体结构形式随机键合在一起形成的. 此外, FTIR 谱中 2000cm^{-1} 附近对应于 HSi—Si₃ 键构型中 Si—H 单键伸展模的缺失, 表明薄膜中的富 Si 相为非氢化的非晶硅 (a-Si). 基于高温退火形成 nc-Si 的实验事实, 可以推断薄膜中的富 Si 相是以非连续的 a-Si 颗粒形式存在的. 这样对于该 a-Si:O:H 样品, 其结构与 Watanabe 提出的相分离模型有所不同, 我们认为非氢化四面体结构形式的 a-Si 颗粒镶嵌于 Si₂O₂H 三种原子随机键合形成的 SiO_x:H ($x \approx 1.35$) 介质之中.

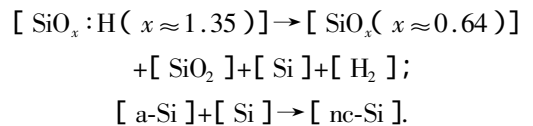
对于由 a-Si:O:H 经高温退火形成的 nc-Si 薄膜, 文献中一般简单的视为是一种近似球形的 nc-Si 颗粒为均匀的 SiO₂ 介质所包围的自镶嵌结构. 可以想象, 薄膜中 nc-Si/SiO₂ 界面为纳米半径的曲面, 其微结构与宏观的 c-Si/SiO₂ 之间的平面接触必然有所不同. 在有关 nc-Si 薄膜发光机理的讨论中, nc-Si 颗粒表面与 nc-Si/SiO₂ 界面通常被认为是载流子辐射复合中心或非辐射复合陷阱, 在整个光发射过程中扮演着重要角色^[17,18]. 然而目前有关高温退火形成的 nc-Si 薄膜中 nc-Si 颗粒表面与界面微结构的研究却鲜见报道. 如前所述, 我们通过 XPS 分析发现 1150°C 退火形成的 nc-Si 薄膜由 Si₂SiO_x ($x \approx 0.64$), SiO₂ 三相构成. 足够高的退火温度使我们有理由相信 SiO_x ($x \approx 0.64$) 是处于 nc-Si 颗粒表面, 作为 nc-Si 和 SiO₂ 介质之间稳定的中间相存在, 而不是处于亚稳的未分凝状态. 因此我们认为高温退火形成的 nc-Si 薄膜具有典型的壳层结构, 即 nc-Si 颗粒首先为内壳层 SiO_x ($x \approx 0.64$) 所包围, 然后为外壳层 SiO₂ 所包围. 从 Si_{2p} 峰的相对积分强度看, 膜中 SiO_x ($x \approx 0.64$) 成分含量可与 nc-Si 相比拟, 这表明 SiO_x ($x \approx 0.64$) 层厚度同样具有纳米尺度.

由 a-Si:O:H 薄膜经 1100°C 以上高温退火形成成分分凝的 Si 量子点结构, 现已成为制备高质量 nc-Si 薄膜的普遍方法. 但据我们所知, 关于 a-Si:O:H 薄膜微结构高温退火行为的细节和机理的研究始

终未见报道. 在此我们通过对退火前后样品的 Raman, XPS, FTIR 谱, 可以将 1150°C 高温退火薄膜微结构变化的细节过程归纳为两个方面: 1) 薄膜中的 $\text{SiO}_x:\text{H}$ ($x \approx 1.35$) 在 H 原子逸出的同时, 发生结构相变, 生成 SiO_x ($x \approx 0.64$) 和 SiO_2 . 从 XPS 分析来看, 退火后 SiO_x ($x \approx 0.64$) 和 SiO_2 两相中 Si2p 峰的相对积分强度之和较之退火前 $\text{SiO}_x:\text{H}$ ($x \approx 1.35$) 相中 Si2p 的相对积分强度要小很多, 这表明在 $\text{SiO}_x:\text{H}$ ($x \approx 1.35$) 结构相变过程中还涉及 Si 原子的大量析出. 2) 薄膜中的 a-Si 颗粒发生固相晶化形成 nc-Si. 退火后形成的 nc-Si 中的 Si2p 峰的相对积分强度较之退火前 a-Si 相中 Si2p 的相对积分强度要大很多, 这表明参与形成 nc-Si 的 Si 原子尚有其他来源, 而过程 1) $\text{SiO}_x:\text{H}$ ($x \approx 1.35$) 相中 Si 原子的析出正好提供了这种来源. 一般认为 a-Si(:H) 薄膜固相晶化临界温度约为 600°C, 然而对于 a-Si:O:H, 950°C 退火后样品 Raman 散射仍保持类非晶硅的声子模式. 我们认为尽管 a-Si:O:H 薄膜中 a-Si 颗粒内部可能存在的少量 O 原子对晶化有抑制作用, 但这并不意味着 a-Si 颗粒就一定具有高的多的固相晶化临界温度. 我们倾向于认为实质上 a-Si:O:H 膜中 a-Si 颗粒很小, 以致于其尺度小于固相晶化过程中形成稳定晶核所需的临界尺度. 这样只有在过程 1) 大量析出 Si 原子的参与下, a-Si 颗粒先行长大, 晶化形成 nc-Si 才有可能. 换言之, 过程 1) 是过程 2) 赖以发生的前提. 形成 nc-Si 的临界温度也就是过程 1) 中 Si 原子大量析出的临界温度. 从样品 Raman 散射的退火行为来看, 这一临界温度约为 1050°C. 我们看到 1150°C 退火后薄膜中出现强的 nc-Si 散射峰, 且较之 1050°C 退火出现的小峰峰位发生蓝移, 表明此时的 a-Si 颗粒在实现晶化的同时晶粒也在长大. 由于 a-Si

:O:H 样品中 a-Si 颗粒为 $\text{SiO}_x:\text{H}$ ($x \approx 1.35$) 介质所分割、包围, 高温退火过程中晶粒的长大归因于相邻 Si 颗粒的融合的可能性很小, 而更可能是归因于过程 1) 中析出的 Si 原子的参与. 这也就是说, 过程 2) 中 a-Si 颗粒的晶化成核和晶粒长大都是在过程 1) 中析出的 Si 原子的参与下完成的. 但有一点需要指出的是, 并非所有的 a-Si 颗粒都能实现晶化形成 nc-Si. 事实上我们看到 1150°C 退火后样品 Raman 散射谱中类非晶硅的声子模式虽大为减弱, 但仍有保留, 这表明薄膜中尚有少数 a-Si 颗粒在高温退火过程中始终未达到晶化成核所需的临界尺度.

综上所述, 我们可用以下两个式子简要描述 1150°C 高温退火薄膜微结构变化的细节过程:



5 结 论

以 Raman 散射、X 射线光电子能谱和红外吸收光谱细致研究了 PECVD 法制备的 a-Si:O:H 薄膜的微结构及其高温退火行为. 研究表明 a-Si:O:H 薄膜具有相分离结构, 非氢化四面体结构形式的 a-Si 纳米颗粒镶嵌于 Si, O, H 三种原子随机键合形成的 $\text{SiO}_x:\text{H}$ ($x \approx 1.35$) 介质之中. 经 1150°C 高温退火, a-Si:O:H 薄膜发生明显的结构变化, 薄膜中的 H 全部逸出, SiO_x ($x \approx 1.35$) 介质中过剩的 Si 原子析出, 形成稳定的 SiO_2 和 SiO_x ($x \approx 0.64$); a-Si 颗粒长大、晶化, 形成纳米晶硅. 纳米晶硅颗粒表面纳米厚度的 SiO_x ($x \approx 0.64$) 中间相的存在表明此时的薄膜具有典型的壳层结构.

[1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990), 1046.
 [2] A. T. Voutsas, M. K. Hatilil, J. Boyce et al., *J. Appl. Phys.*, **78** (1995), 6999.
 [3] I. H. Campbell, P. M. Fauchet, *Solid State Commun.*, **58** (1986), 739.
 [4] J. L. Yeh, S. C. Lee, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996), 656.
 [5] J. F. Tong, H. L. Hsiao, H. L. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **74** (1999), 2316.
 [6] G. Suchaneck, O. Steinke, B. Alhallani, K. Schade, *J. Non-Cryst. Solid.*, **187** (1995), 86.

[7] D. V. Tsu, G. Lucovsky, B. N. Davidson, *Phys. Rev.*, **B40** (1989), 1795.
 [8] F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, B. Pelloie, J. Perriere, E. Fogarassy, A. Slaoui, M. Froment, *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 6468.
 [9] G. Lucovsky, C. K. Wong, W. B. Pollard, *J. Non-Cryst. Solid.*, **59&60** (1983), 839.
 [10] G. Suchaneck, Q. Steinke, B. Alhallani, K. Schade, *J. Non-Cryst. Solid.*, **187** (1995), 86.
 [11] R. J. Temkin, *J. Non-Cryst. Solid.*, **17** (1975), 215.

- [12] W. Y. Ching , *Phys. Rev.* , **B26**(1982) , 6610 ; *Phys. Rev.* , **B26** (1982) , 6622 ; *Phys. Rev.* , **B26**(1982) , 6633 .
- [13] H. R. Philipp , *J. Phys. Chem. Solid.* , **32**(1971) , 1935 .
- [14] H. Watanabe , K. Haga , T. Lohner , *J. Non-Cryst. Solid.* , **164** - **166**(1993) , 1085 .
- [15] J. Ni , E. Arnold , *Appl. Phys. Lett.* , **39**(1987) , 554 .
- [16] P. Bruesch , Th. Stockmeier , Stucki , P. A. Buffat , *J. Appl. Phys.* , **73**(1993) , 7677 .
- [17] G. G. Qin , J. Q. Jia , *Solid State Commun.* , **86**(1993) , 559 .
- [18] Z. X. Ma *et al.* , *Acta Phys. Sin.* , **47**(1998) , 1033 (in Chinese) [马智训等 , *物理学报* , **47**(1998) , 1033] .

THE MICROSTRUCTURE AND ITS HIGH-TEMPERATURE ANNEALING BEHAVIOURS OF a-Si:O:H FILM*

WANG YONG-QIAN¹⁾ CHEN CHANG-YONG¹⁾ CHEN WEI-DE¹⁾ YANG FU-HUA²⁾ DIAO HONG-WEI¹⁾

XU ZHEN-JIA¹⁾ ZHANG SHI-BIN¹⁾ KONG GUANG-LIN¹⁾ LIAO XIAN-BO¹⁾

¹⁾ *State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Semiconductors & Center for Condensed Matter Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China*)

²⁾ *State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures , Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China*)

(Received 30 May 2001 ; revised manuscript received 22 June 2001)

ABSTRACT

The microstructure and its annealing behaviours of a-Si:O:H film prepared by PECVD are investigated in detail using micro-Raman spectroscopy , X-ray photoelectron spectroscopy and Infrared absorption spectroscopy . The results indicate that the as-deposited a-Si:O:H film is structural inhomogeneous , with Si-riched phases surrounded by O-riched phases . The Si-riched phases are found to be nonhydrogenated amorphous silicon(a-Si) clusters , and the O-riched phases SiO_x:H(x ≈ 1.35) are formed by random bonding of Si , O and H atoms . By high-temperature annealing at 1150°C , the SiO_x:H(x ≈ 1.35) matrix is shown to be transformed into SiO₂ and SiO_x(x ≈ 0.64) , during which all of the hydrogen atoms in the film escape and some of silicon atoms are separated from the SiO_x:H(x ≈ 1.35) matrix ; The separated silicon atoms are found to be participated in the nucleation and growth processes of solid-phase crystallization of the a-Si clusters , nano-crystalline silicon(nc-Si) is then formed . The microstructure of the annealed film is thereby described with a multi-shell model , in which the nc-Si clusters are embedded in SiO_x(x = 0.64) and SiO₂ . The former is located at the boundaries of the nc-Si clusters , with a thickness comparable with the scale of nc-Si clusters , and forms the transition oxide layer between the nc-Si and the SiO₂ matrix .

Keywords : a-Si:O:H , nc-Si , microstructure , annealing

PACC : 6140 , 6146 , 6170A

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