第 21 卷第 6 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 21, No. 6
2000 年 6 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　June, 2000

# a-SiO$_x$：H/ a-SiO$_y$：H 多层薄膜微结构的退火行为*

郭震宁[1,2]　黄永箴[3]　郭亨群[2]　李世忱[1]　王启明[3]

(1　天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津　300072)
(2　华侨大学应用物理系, 泉州　362011)
(3　中国科学院半导体研究所集成光电子学国家重点实验室, 北京　100083)

**摘要**: 采用 PECVD 技术在 P 型硅衬底上制备了 a-SiO$_x$：H/ a-SiO$_y$：H 多层薄膜, 利用 AES 和 TEM 技术研究了这种薄膜微结构的退火行为. 结果表明: a-SiO$_x$：H/a-SiO$_y$：H 多层薄膜经退火处理形成 nc-Si/SiO$_2$ 多层量子点复合膜, 膜层具有清晰完整的结构界面. 纳米硅嵌埋颗粒呈多晶结构, 颗粒大小随退火温度升高而增大. 在一定的实验条件下, 样品在 650℃下退火可形成尺寸大小合适的纳米硅颗粒. 初步分析了这种多层复合膜形成的机理.

**关键词**: 退火; 微结构; 多层薄膜
**PACC**: 6855; 8115H; 6146
**中图分类号**: O484.1　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253-4177(2000)06-0576-04

# Annealing Behavior of Microstructure in a-SiO$_x$：H/a-SiO$_y$：H Multilayer Films*

GUO Zhen-ning[1,2], HUANG Yong-zhen[3], GUO Heng-qun[2], LI Shi-chen[1] and WANG Qi-ming[3]

(1 *The College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*)
(2 *Department of Applied Physics, Huaqiao University, Quanzhou* 362011, *China*)
(3 *National Integrated Optoelectronic Laboratory, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100083, *China*)

Received 22 July 1999, revised manuscript received 25 October 1999

**Abstract**: Hydrogenated amorphous silicon oxide multilayer film (a-SiO$_x$：H/ a-SiO$_y$：H) was deposited

* 国家自然科学重大基金项目(批准号: 69896260)和集成光电子学国家重点实验室开放课题[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69896260 and by State Laboratory for Integrated Optoelectronics].

郭震宁　男, 1958 年出生, 副教授, 现从事半导体光电子学研究.
黄永箴　男, 1962 年出生, 研究员, 主要从事半导体光电子学研究.
王启明　男, 1934 年出生, 研究员, 中国科学院院士, 主要从事半导体与光电子学研究.

1999-07-22 收到, 1999-10-25 定稿

on the crystalline(111) Si by PECVD. Using AES and TEM techniques, we investigated the annealing behavior of the microstructure in this kind of multilayer film. The results show that the a-$SiO_x$:H/$SiO_y$:H multilayer film brings about the formation of nc-Si/$SiO_2$ multilayer composite film by annealing. The embedded Si nanocrystals is of a polycrystalline structure. The estimated mean diameter is 6nm at 650℃ after 30min annealing, and the mean size increases as the annealing temperature increases. We analyzed the mechanism of the formation of the thin nc-Si/$SiO_2$ multilayer film.

**Key words**: annealing; microstructure; multilayer films
**PACC**: 6855; 8115H; 6146
**Article ID**: 0253-4177(2000)06-0576-04

## 1　引言

$SiO_2$ 镶嵌纳米晶硅(nc-Si)薄膜是近些年来倍受关注的硅材料低维体系[1,2]. 在这种材料中,纳米硅晶粒起着实质性的作用. 由于纳米硅晶粒受 $SiO_2$ 介质势垒的三维强限域作用,表现出准零维的量子点特性[3,4],其能带结构具有准直接带隙的特征[5],其光学响应得以极大的增强,尤其是这种镶嵌薄膜是多层结构时,其光学响应必将有更大的提高,可望在非线性光学器件(如光开关等)上得以应用.

近年来,人们采用多种方法:磁控溅射、离子注入、激光化学汽相沉积等制备出了氢化纳米硅晶或镶嵌在介质中的纳米硅薄膜[6—10],并在膜系设计、制备工艺、微观结构等方面进行了理论和实验研究. 马智训等[11]采用等离子体增强化学汽相沉积(PECVD)技术制备了单层 a-$SiO_x$:H 薄膜,并实验研究了该样品的光致发光机制. 本文采用 PECVD 技术在 P 型硅衬底上制备了氢化非晶氧化硅多层薄膜(a-$SiO_x$:H/ a-$SiO_y$:H, $x< y$, $x, y< 2$),采用俄歇电子能谱仪(AES)和透射电镜(TEM)技术研究其微结构的退火行为. 结果表明:这种多层薄膜经退火处理后形成 nc-Si/$SiO_2$ 多层量子点复合膜,膜层具有清晰完整的结构界面. 纳米硅嵌埋颗粒呈多晶结构,颗粒大小随退火温度升高而增大. TEM 结果表明,在本文的实验条件下,样品在 650℃下退火可形成尺寸大小合适的纳米硅颗粒. 初步分析了这种多层复合膜形成的机理.

## 2　样品制备

我们以纯 $SiH_4$、$N_2O$ 和 $H_2$ 为反应气体沉积成膜,沉积 a-$SiO_x$:H 层和 a-$SiO_y$:H 层的气体 $SiH_4$、$N_2O$、$H_2$,其流量分别为 5、10、10sccm 和 2、10、10sccm. 沉积时的衬底温度为 300℃,反应室内气压保持在 0.8×133.3Pa 左右,射频(13.56MHz)功率为 10W,衬底为 P 型高阻($\rho> 10^3\Omega\cdot$cm)单晶 Si(111)片. 制备样品过程中,为了保持陡的界面,每沉积一层 a-$SiO_x$ 或 a-$SiO_y$ 后,都要关闭等离子体并抽空反应室内气体,调整反应气体的流量后再进行下一层的沉积.

薄膜沉积态样品如图 1 所示. 样品被切割成若干等份,每一等份在 $N_2$ 气氛中不同温度下退火一次,时间 30min. 本文测试所用样品为(a)沉积态,(b)650℃退火和(c)850℃退火.

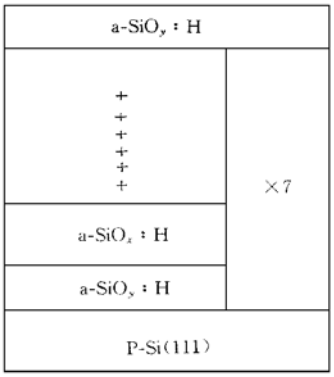


图 1　a-$SiO_x$:H/a-$SiO_y$:H 多层薄膜
FIG. 1　a-$SiO_x$:H/a-$SiO_y$:H Multilayer Film

## 3　实验结果与讨论

我们使用带 $Ar^+$ 离子溅射 430S 型俄歇电子能谱仪(AES)对样品进行构成成分分析. 图 2(a)和(b)是退火样品分别在溅射开始(样品表面)和溅射结束(样品底层)时所做的成分分析 $dN/dE\sim E$ 曲线. 可见样品内部除了应有的 Si、O 元素外,无其它杂质存在. 样品表面存在 C 元素主要来自样品暴露空气时的表面污染,而 N 元素的存在与热退火氛围($N_2$)有关.

我们采用 JEOL-200CX 透射电镜(TEM)对样品进行平面和剖面形貌观察. 图 3 为样品的 TEM 平面

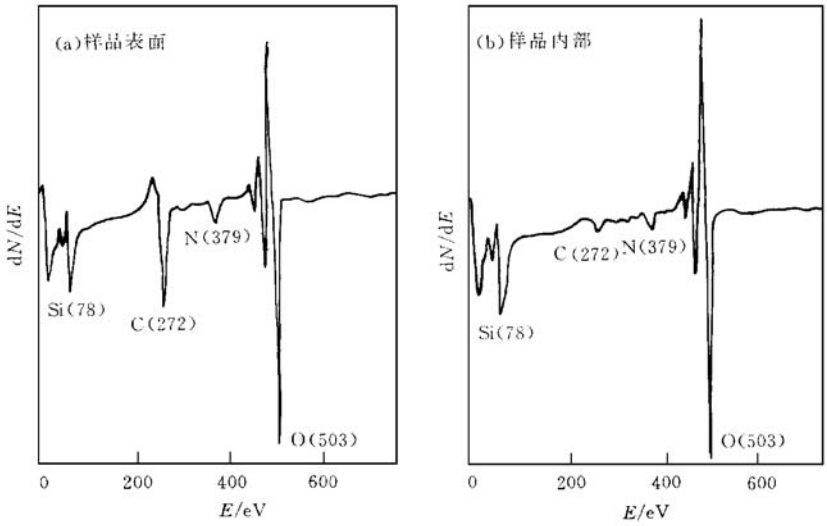


图2 退火样品的Auger电子能谱图(入射电子能量$E_p$= 3keV)

FIG. 2 Auger Spectra of the Annealing Samples

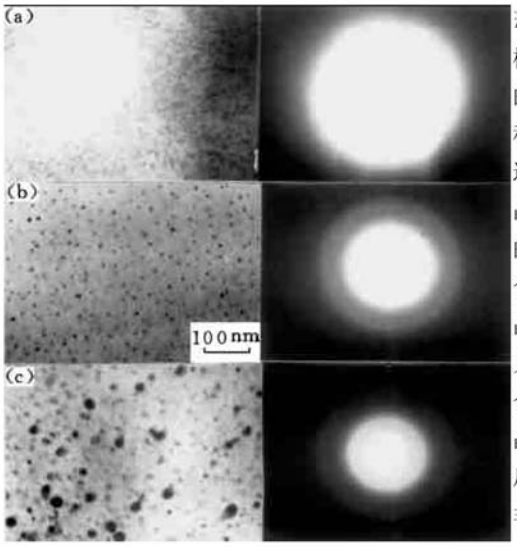


图3 a-$SiO_x$:H/a-$SiO_y$:H多层薄膜TEM平面形貌像和电子衍射图

(a)沉积态 (b)650℃退火 (c)850℃退火

FIG. 3 TEM Patterns and Electron Diffraction Patterns of a-$SiO_x$:H/a-$SiO_y$:H Multilayer Films

形貌像及相应的选区电子衍射图. 由图3(a)可见, 沉积态样品的平面形貌像比较均匀, 在整个视场中看不到明显的衬度差异, 其相应的衍射图是弥散的非晶晕环, 表明沉积态样品具有较好的非晶态结构特征. 图3(b)是650℃退火样品TEM平面形貌像. 由图可见到呈球形的纳米硅晶粒以高度分散的形式均匀地镶嵌在$SiO_2$基质中. 晶粒的平均尺寸约6nm, 这个尺寸对于纳米颗粒而言是较为合适的. 图3(c)是850℃退火样品TEM平面形貌像. Si晶粒的尺寸已达20nm左右, 且分散的均匀性也较差. 可见在本文的实验条件下, 样品在650℃退火可形成尺寸较合适的纳米硅颗粒. 图3(b)选区电子衍射图中明锐的多晶环与纳米硅晶粒相对应, 而弥散的晕环与$SiO_2$非晶基质相对应. 由此可知纳米硅颗粒是以多晶的形式镶嵌在非晶$SiO_2$基质中.

图4为样品的TEM剖面形貌像图, 显示了该样品的多层结构, 并可看出样品具有清晰完整的结构界面. 比较图4(a)和(b)可见, 沉积态样品经高温退火后膜厚变小了. 这是因为PECVD法沉积的膜结构比较疏松, 高温退火导致膜层中Si—O键和Si—H键断裂, 氧原子和氢原子逸出, 使得各膜层厚度变小了. 同时, 比较图4(b)和(c)还可以发现, 沉积态样品经650℃退火后总层厚减少, 而在更高的850℃下退火, 总层厚的减少量几乎不再变化.

综合图3和图4的实验结果可知, a-$SiO_x$:H/ a-$SiO_y$:H多层薄膜经退火后处理形成了nc-Si/$SiO_2$多层量子点结构.

a-$SiO_x$:H /a-$SiO_y$:H经高温退火形成nc-Si/$SiO_2$结构的机理可作如下的初步分析: 较高温度退火

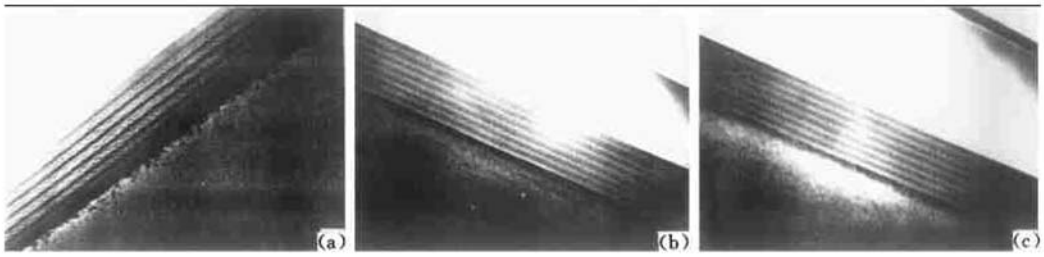


图 4　a-$SiO_x$：H/a-$SiO_y$：H 多层薄膜 TEM 剖面形貌象图

(a) 沉积态　(b) 650℃退火　(c) 850℃退火

FIG. 4　TEM Cross Sections of a: $SiO_x$：H/a-$SiO_y$：H Multilayer Films

导致样品中 Si—O 键和 Si—H 键断裂, 氧原子和氢原子逸出, 引起该膜层中组分无序化程度降低, 从而使得非晶态的 $SiO_x$(或 $SiO_y$) 逐渐相分离为 $SiO_2$ 和 Si, 这些析出的 Si 原子团镶嵌于 $SiO_2$ 网络中形成 nc-Si/$SiO_2$ 量子点系统, 在离子注入样品中用 XPS 技术也观测到过类似的结果[12]. 此外, 由 TEM 平面形貌像图可直观看出, 在退火时间保持一定时, 随退火温度的增加, 膜层中的纳米硅颗粒尺寸也在增大. 退火温度为 650℃时, Si 晶粒为球形纳米尺度, 平均尺寸约 6nm 左右, 而当退火温度为 850℃时, Si 晶粒的平均尺度已达到 20nm 左右. 可见随着退火温度的升高, 由 $SiO_x$(或 $SiO_y$) 相分离出的 Si 原子增多, 相邻的 Si 原子聚集连接使得 Si 纳米晶粒增大[13].

## 4　结论

我们采用 PECVD 技术制备了 a-$SiO_x$：H/a-$SiO_y$：H 多层薄膜, 经热退火处理, $SiO_x$(或 $SiO_y$) 相分离为 $SiO_2$ 和 Si, 析出的 Si 原子凝聚成原子团镶嵌于 $SiO_2$ 网络中形成 nc-Si/$SiO_2$ 多层量子点结构薄膜. 随退火温度升高, 析出的 Si 原子增多, 相邻 Si 原子聚集连接使纳米硅晶粒增大. 在本文的实验条件下, 沉积态样品在 650℃下退火可形成尺寸为 6nm 左右的球形硅晶粒, 而且, 在这个温度下退火可使样品充分致密, 在更高的 850℃下退火, 总层厚不再变化.

**致谢**　感谢中国科学院半导体研究所集成光电子学国家重点实验室的高俊华、王红杰两位师傅在样品制作上给予的帮助.

## 参　考　文　献

[1]　R. Tsu, Physica, 1993, **B189**: 235.
[2]　J. G. Zhu, C. W. White *et al.*, J. Appl. Phys., 1995, **78**: 4386.
[3]　M. Konuma, H. Curtins, F. A. Sarott *et al.*, Phil. Mag., 1987, **B55**: 377.
[4]　何宇亮, 刘湘娜, 王志超等, 中国科学(A 辑), 1992, **9**: 995[HE Yu-liang, LIU Xiang-na, WANG Zhi-chao *et al.*, Chinese Science (A), 1992, **9**: 995].
[5]　L. T. Canhan, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1046.
[6]　X. Zhao, O. Schoenfeld, J. Kusano *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1994, **33**: L649.
[7]　M. Ruckschloss, B. Landkammer and S. Veprek, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 1474.
[8]　Q. Zhang, S. C. Bayliss and D. A. Hutt, Appl. Phys, Lett., 1995, **66**: 1997.
[9]　L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Baloock *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**: 3111.
[10]　B. H. Augustine, E. A. Lrene, Y. J. He *et al.*, J. Appl. Phys., 1995, **78**: 15.
[11]　马智训, 廖显伯, 何杰, 等, 半导体学报, 1999, **20**: 162[MA Zhi-xun, LIAO Xian-bo, HE Jie *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**: 162(in Chinese)].
[12]　Min. K. S., Shcheglov K. V., Yang C. M. *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996, **69**: 2033.
[13]　Lin Chihuei, Lee Sichen, Chen Yangfang, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 902.