

硅氢键对波导表面光滑化影响的理论仿真

段倩倩^{1,2}, 唐海泉^{1,2}, 任馨宇^{1,2}, 菅傲群^{1,2}, 魏重光^{1,2}, 桑胜波^{1,2}, 张文栋^{1,2}

(1. 太原理工大学 信息工程学院 微纳系统研究中心, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 新型传感器与智能控制教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 低损耗高 Q 值硅基纳米光波导谐振腔, 是高灵敏探测器、生物传感器、光通讯器件等发展的关键。而波导表面粗糙度会造成较大的光传输损耗, 是制约硅基纳米光波导谐振腔 Q 值提高的一个重要因素。降低硅基纳米光波导表面粗糙度已成为光波导器件发展的一个关键问题, 氢退火工艺是当前改善波导表面粗糙度的一种关键技术。基于表面硅氢键流密度理论, 利用 Materials Studio 软件模拟氢退火光滑化处理过程中硅与氢之间的反应, 搜索反应过渡态, 探究硅氢键、温度等因素对反应的影响。结果表明: 在高温氢退火氛围下, 波导表面硅原子与氢原子之间能够形成硅氢键, 且温度越高, 在硅氢键作用下表面硅原子迁移速率越快, 表面由高能态向低能态过渡, 表面光滑化效果越明显。

关键词: 光波导; 硅氢键; 光滑化

中图分类号: TN305.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0816001

Theoretical simulation of the effect of silicon hydrogen bond on waveguide surface smoothing

Duan Qianqian^{1,2}, Tang Haiquan^{1,2}, Ren Xinyu^{1,2}, Jian Aoqun^{1,2}, Wei Chongguang^{1,2},
Sang Shengbo^{1,2}, Zhang Wendong^{1,2}

(1. Micronano System Research Center, College of Information Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Advanced Transducers and Intelligent Control System, Shanxi Province and Ministry of Education, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Si nano-optical waveguide resonant cavity with low loss and high Q value is the key for high sensitivity detectors, biosensors, optical communication devices, and so on. However, the surface roughness of optical waveguide will cause high transmission loss which becomes a serious constrain to the high Q value of Si nano-optical waveguide resonant cavity. Therefore, it has become a key issue to reduce the surface roughness of silicon-based nanometer optical waveguide for the development of photonic devices. Nowadays hydrogen annealing technology is an important method to reduce the surface roughness of waveguide. According to the theory of surface Si-H bond current density, the simulation study was done by Materials Studio software. The reaction between silicon atoms and hydrogen atoms in the smoothing process of hydrogen annealing was simulated. The reaction transition state was searched.

收稿日期: 2015-12-10; 修订日期: 2016-01-11

基金项目: 国家自然科学基金(51505324, 91123036); 高等学校博士学科点专项科研基金(20131402110013); 山西省青年基金(2014021023-3)

作者简介: 段倩倩(1985-), 女, 讲师, 硕士生导师, 博士, 主要从事微纳传感器与纳米光波导方面的研究。Email: wwwhls@163.com

通讯作者: 菅傲群(1983-), 男, 副教授, 主要从事纳米光波导方面的研究。Email: jianaqun@tyut.edu.cn

The influence of silicon hydrogen bond and temperature on the reaction process was also studied. The results indicate that chemical bond can be formed between silicon atom and hydrogen atom under high temperature with H_2 atmosphere. Higher temperature is benefit to accelerate the moving rate of surface silicon atoms which makes the surface transition from upper state to lower state, and realize its smoothing.

Key words: waveguide; silicon hydrogen bond; smoothing

0 引言

随着微系统集成制造技术与微小型化光电器件的发展,硅基光波导作为基本光传输单元,将向纳米量级发展以满足大规模、高集成度光电器件系统的需求,但波导器件表面粗糙度严重影响硅基光波导器件的性能,制约了波导器件的发展与应用。目前,为解决波导器件表面的粗糙度问题,基于硅基光波导表面光滑化的研究主要包括三种类型:热氧化法、激光束法和氢退火法。热氧化法是将波导表面凸起的硅转化成二氧化硅,再去掉二氧化硅,该方法操作比较简单,但是不能克服清洗过程中对硅波导器件腐蚀的问题^[1];激光束法利用分子高能激光脉冲束对波导粗糙度较大的区域进行熔融断自修复,该方法效果较好,但是对设备的要求较高,操作比较复杂,效率较低,无法进行大批量的实验^[2];氢退火法主要利用硅与氢之间的化学反应,氢退火的处理精度能够达到纳米级,设备和操作相对简单,因而成为目前主流的表面粗糙度处理方法^[3]。

大量实验和研究表明,氢退火工艺对于硅波导器件表面粗糙度有明显的改善。F. Gao 等人利用氢退火技术成功将波导器件表面光滑度下降到 0.3 nm 以下^[3]。K. Sudoh 等人应用氢退火工艺对硅波导器件表面进行光滑化,完成了对微米数量级硅波导器件侧壁的光滑化^[4]。但已有的对氢退火工艺的研究大多是基于实验,通过实验结果对氢退火过程的反应条件及光滑化的程度进行分析,对其作用原理的研究较少,揭示退火过程中硅与氢之间的反应机理,对以后在实验室中调整相关参数,进一步提高硅波导器件表面光滑化程度具有重大的指导意义和价值。

文中运用分子动力学模拟软件 Materials Studio 对硅氢界面模型进行系统的研究分析,应用 DMol3 模块进行计算和分析,深入探究氢退火过程中硅氢

间的反应过程,通过改变温度、硅氢键等关键因素模拟不同条件下氢退火过程,探究反应条件对于硅氢之间反应的影响,通过对其反应过程中能量的分析,深入研究氢退火的反应机理,研究氢退火工艺改善硅波导器件表面光滑度的机理,为以后在氢退火过程中调整退火条件、提高退火效率提供理论依据和指导。

1 模拟模型与方法

文中使用的软件是 Material Studio,它是由美国 Accelrys 公司推出的针对材料科学而开发的新一代材料模拟软件,后不断更新完善,使得高质量的材料模拟在个人电脑上实现成为可能。Material Studio 使材料科学的研究者们能更方便地建立三维结构模型,并对各种晶体、无定形以及分子材料的性质及相关反应过程进行深入研究^[5]。

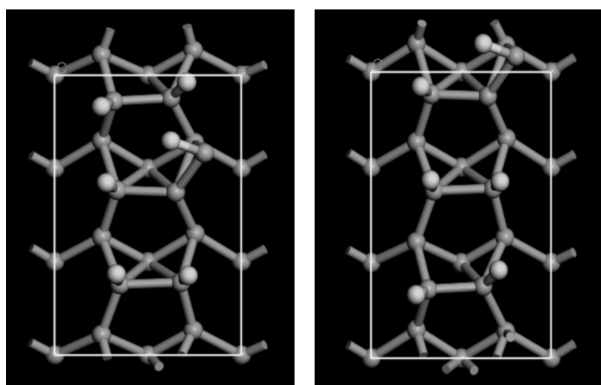
Dmol3 是 Material Studio 中的一个模块,是一种以密度泛函理论为基础的独特的量子力学程序,有多年成功的商业应用记录,每年有大量相关文献在科学期刊上发表,软件比较成熟、可靠。Dmol3 模块能够进行并行的数值积分过程。Dmol3 采用了一种新的过渡态搜索方法,将传统的线性同步(LST)/二次同步(QST)算法与共轭梯度法(Conjugate gradient methods, CG)结合使用,在这种新的快速的方法中进行过渡态优化时不需要计算第二阶导数矩阵,而这是传统过渡态搜索算法所必需的,明显提高了计算的效率。

2 仿真结果与分析

2.1 过渡态搜索

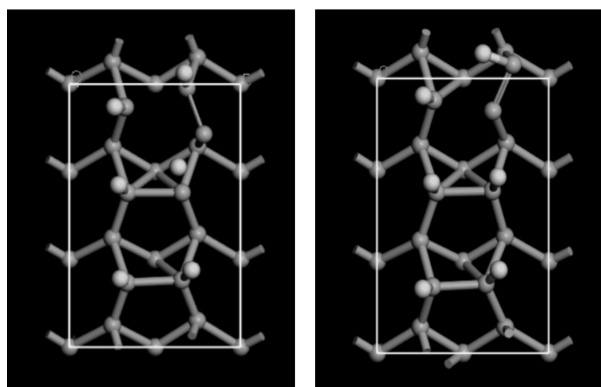
应用 Materials Studio 软件模拟硅(100)面存在硅氢键时其表面结构动态变化过程。模拟过程首先需

要确定反应物和生成物的结构,不同的反应物和生成物会对应不同的反应路径,图 1(a)为反应物的结构模型,图 1(b)为生成物的模型结构^[6]。探索势能面需要研究和分析反应过程中的结构和能量,尤其是过渡态,对于反应过程具有决定性作用,图 1(c)和图 1(d)为反应过程的两个中间态的结构。由图 1 中反应前后及中间态结构模型可以看出,在高温氢退火氛围下,表面吸附态硅原子能够促进表面原子迁移运动,与氢原子结合形成硅氢键。Xiuchun Hao 等人的实验证明,在高温氢退火的过程中,表面原子迁移运动加快,硅与氢气能够进行一些列复杂的反应,与文中理论分析的结果一致^[7]。



(a) 反应物
(a) Reactant

(b) 生成物
(b) Product



(c) 中间态 1

(d) 中间态 2

(c) Intermediate state 1

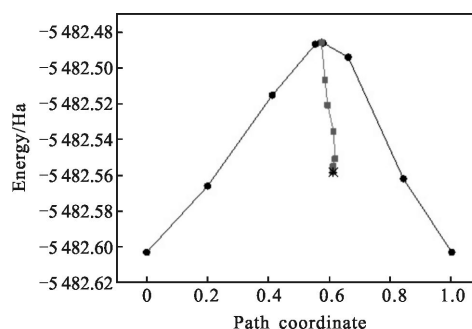
(d) Intermediate state 2

图 1 各阶段模型结构(实心为 Si 原子,空心为 H 原子)

Fig.1 Each stage model structure(solid for Si and hollow for H atoms)

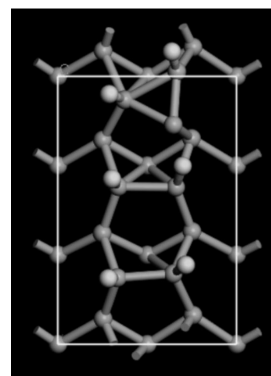
文中运用 DMol3 模块 TS Search 计算过渡态及频率的相关性质,得到反应过程能量和路径关系如图 2(a)所示。曲线同时包括 LST 和 CG,图中由圆形

点画出的曲线为 LST 路径,由方形点画出的曲线为 CG 路径。势能面上过渡态对应的一阶导数为零,二阶导数矩阵的本征值仅有一个负值,是过渡态拥有的唯一虚频来源。通过对仿真结果进行频率分析,找到所求过渡态其唯一虚频为 $-1\ 182.41\ \text{cm}^{-1}$,能量势垒为 $408.91\ \text{kJ/mol}$,即图 2(a)中米字形点,并由对应关系找到过渡态结构,如图 2(b)所示。图中能量变化曲线表明,在硅氢原子相互作用过程中需要突破能量势垒,高温条件有效促进了反应的形成,使得表面原子突破束缚,形成硅氢键,从而有效降低了表面自由能。



(a) 反应过程中的能量变化曲线

(a) Energy change curve in the process of reaction



(b) 过渡态结构

(b) Transition state structure

图 2 能量变化曲线和过渡态结构

Fig.2 Energy change curve and transition state structure

2.2 硅氢键对表面光滑化的影响

文中应用 Materials Studio 中由 128 个晶胞构成的硅晶体 Si(100)结构,将中间部分切除,形成一个具有粗糙度的内切表面,对模型进行仿真分析,来模拟氢退火工艺中硅波导表面粗糙度的变化情况。模型的具体结构如图 3 所示,采用 NVT 系综,温度 $1\ 100\ \text{K}$,时间设定为 $1\ 000\ \text{ps}$,分别在有氢条件和无

氢条件下进行仿真,并对结果进行对比分析。

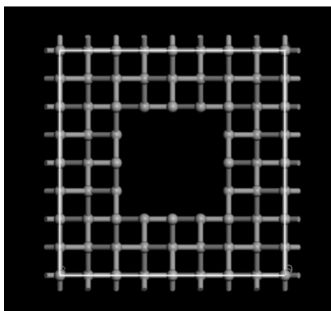


图 3 Si 晶体结构模型

Fig.3 Si crystal structure model

均方根位移是粒子运动轨迹随时间变化的统计平均,描述体系内所有粒子在任意时刻离开初始位置的位移情况,记录体系的动力学行为,表征体系的扩散能力^[8]。在该程序中,均方根值的大小反映分子的移动速率,进而表征化学反应的程度。图 4 所示为均方位移变化曲线,可以看出在无氢条件下,硅的结构基本没有发生变化且均方根值为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ 左右,在其他条件不变的情况下,存在硅氢键时,硅晶体内侧表面形貌有了明显变化,均方根值为 $8.3 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ 左右,且呈现上升趋势,最大达到 $9.8 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$,硅波导表面原子活性增强,原子的迁移速率提高。由此可以看出,硅氢键的形成是硅表面形貌结构变化的重要因素。Yoshiaki Kanamori 等人对氢退火前后波导结构的实验研究明显地揭示了氢气在氢退火过程中的重要作用。他们的实验结果表明,氢退火后波导表面光滑度有明显改善^[9]。

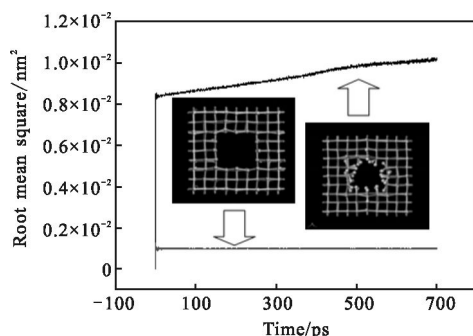


图 4 有氢与无氢条件下表面硅原子的均方根位移

Fig4 Root mean square displacement under the conditions of hydrogen and no hydrogen

2.3 温度对硅氢反应的影响

根据 Jun Nakamura 文章中的介绍,氢退火过程

基于表面能最小化原理,可以用 Mullins 模型进行解释^[10]。Mullins 模型模拟的二维表面扩散过程如下:

$$v_n = \gamma \Omega n_s \frac{D_s}{kT} \frac{\partial K}{\partial s}$$

式中: v_n 为指定方向上的扩散速率; γ 为硅表面张力; Ω 为摩尔体积; n_s 为单位面积上的硅原子个数; D_s 为表面扩散系数; T 为温度; K 为表面曲率; s 为弧长。

根据 Mullins 模型,硅波导表面原子迁移速率主要由材料特性、表面扩散系数和表面曲率的梯度决定。其中,表面扩散系数由温度控制。随着温度升高,硅波导表面原子运动速率加快,表面自由能和晶体表面能量减小,促进了表面硅原子的迁移运动,使得表面粗糙部分硅原子优先与氢发生反应,形成硅氢键;由于硅氢键的形成,表面原子迁移速率进一步加剧,硅表面形貌结构得到有效改善,如图 4 中均方根位移变化曲线所示。图 5 所示为其他条件不变的情况下,温度 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以及 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下仿真结果的对比图。图 6(a)所示为 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 仿真结果的结构图,图 6(a)为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 仿真结果的结构图,对比两图可明显看出,温度的升高使得硅与氢之间的反应更加充分。在 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下,硅晶体内侧表面的结构改变明显,即提高退火温度,波导器件表面光滑化的效果更好。与此同时实验研究表明,在退火温度为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,波导表面粗糙度改善效果最为明显^[3]。但是反应温度不可无限升高,硅的熔点为 $1414 \text{ }^\circ\text{C}$,如果继续提高退火温度就会对波导器件造成损害,无法保护硅波导器件的核心部分^[8]。Xiuchun Hao 和 Yoshiaki Kanamori 等人的实验中,氢退火过程也主要是在温度为 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下完成的,并取得了预期的结果,能够得到侧壁光滑的波导器件^[7-8]。

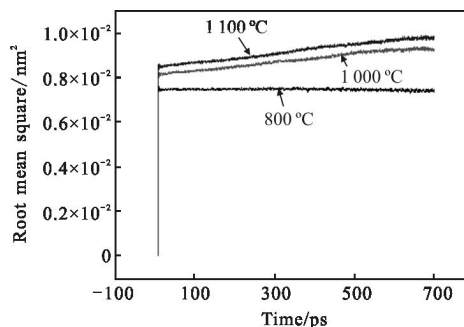
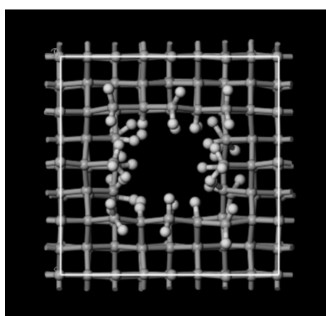


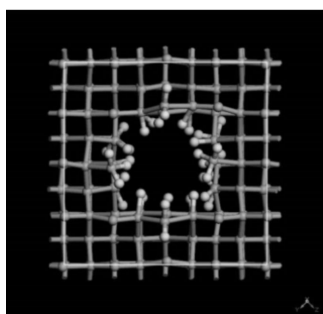
图 5 不同温度的表面硅原子均方根位移

Fig.5 Root mean square displacement of surface silicon atoms under different temperature



(a) 800 °C下所得结构图

(a) Structure diagram under 800 °C



(b) 1100 °C下所得结构图

(b) Structure diagram under 1100 °C

图 6 不同温度下的仿真结果

Fig.6 Simulation results under different temperature

3 结 论

文中主要应用 Materials Studio 软件 DMol3 模块模拟了氢退火工艺的反应过程,分析结果表明:氢退火工艺能够改善硅波导表面粗糙度的机理是硅与氢在适合的条件能够发生化学反应形成硅氢键;硅与氢的反应受温度影响明显,温度升高,硅表面原子移动速率加快,硅与氢的反应更加充分,但在提高温度的同时需要保证光波导器件主体在退火过程中不受损害,根据多次的仿真结果分析,退火温度控制在 1100 °C 为宜。氢退火技术的关键在于控制硅与氢之间化学反应的条件,以后应用氢退火技术处理硅波导器件的过程中,在保证氢气氛围的前提下控制好退火温度,可以提高退火精度,得到性能优良的硅波导器件。文中的研究主要是基于软件模拟,在后续工作中还需要结合实验进一步研究。

参考文献:

[1] Shi Qiang, Sang Shengbo, Zhang Wendong, et al. Research

development of nano optical waveguide smoothing technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42 (11): 3041–3046. (in Chinese)

石强, 桑胜波, 张文栋, 等. 纳米光波导光滑技术研究进展 [J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(11): 3041–3046.

[2] Hung Shihche, Liang Eihzhe, Lin Chingfuh. Silicon waveguide sidewall smoothing by KrF excimer laser reformation [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2009, 27(7): 887–892.

[3] Gao F, Wang Y, Cao G, et al. Reduction of sidewall roughness in silicon-on-insulator rib waveguides [J]. *Surface Science*, 2006, 252(14): 5071–5075.

[4] Sudoh K, Hiruta R, Kuribayashi H. Shape evolution of high aspect ratio holes on Si (001) during hydrogenannealing [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(18): 3512–1–3512–6.

[5] Zhao Wenwen. Mechanism research of Anatase TiO₂ highly active (001) plane of photocatalytic degradation of NO_x [D]. Qingdao: Qingdao University, 2013. (in Chinese)

赵文文. 锐钛矿 TiO₂ 高活性 _001_ 面光催化降解 NO_x 机理研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2013.

[6] Zeng Hong, Du Limin, Fang Baishan. Molecular simulation on transition states in the hydrogenated reaction of 3-hydroxy propanaldehyde [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2010, 26(5): 454–457. (in Chinese)

曾宏, 杜利敏, 方柏山. 一羟基丙醛氢化反应过渡态的分子模拟研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2010, 26(5): 454–457.

[7] Hao Xiuchun, Tanaka S. Discovery during hydrogen annealing: formation of nanoscale fluorocarbon tubular structures [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2013, 9R(52): 096501.

[8] Zhang Jinping, Zhang Yangyang, Li Hui, et al. Molecular dynamics investigation of thermite reaction behavior of nanostructured Al/SiC>2 system [J]. *Acta Phys Sin*, 2014, 64(8): 086401. (in Chinese)

张金平, 张洋洋, 李慧, 等. 纳米铝热剂层状结构铝热反应的分子动力学模拟[J]. *物理学报*, 2014, 64(8): 086401.

[9] Yoshiaki Kanamori, Kenichi Douzono. Development of a compact vacuum- and hydrogen-annealing machine for surface transformation of silicon and its applications to micro-optical devices [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2008, 26(3): 365–369.

[10] Jun Nakamura, Koichi Sudoh, Hiroshi Iwasaki. Evolution of one-dimensional gratings with high aspect ratios on Si(001) surfaces by high-temperature annealing [J]. *The Japan Society of Applied Physics*, 2007, 46(11): 7194–7197.