

Si:H:O 薄膜的室温强紫外光致发光*

佟 嵩 刘湘娜 高 婷 尹 浩 陈逸君[†] 鲍希茂

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 物理系, [†]分析中心, 南京 210093)

(1998 年 2 月 20 日收到; 1998 年 7 月 15 日收到修改稿)

用等离子体增强辉光放电法制成 a-Si:H:O 薄膜, 未经任何后处理过程, 观察到峰值分别位于 340—370, 400—430 以及 740 nm 的三个光致发光(PL)带. 这种紫外光发射既强又稳定, 其强度与薄膜中的氧含量紧密相关, 而后者可通过薄膜淀积过程中施加在其衬底上的直流偏压进行控制. 前两个 PL 峰来源于 a-Si:H:O 中与氧有关的色心, 而后一个 PL 峰则来源于嵌入 a-Si:H:O 中纳米硅晶粒的量子尺寸效应和晶粒表面的色心两方面的作用.

PACC: 7855; 6140; 7155J

1 引 言

为实现光电子集成, 人们亟待发现有效的发光材料, 特别是硅基发光材料. 最近几年, 有关多孔硅(PS)^[1]以及多孔硅 SiC 的有效光致发光(PL)^[2]的发现, 激发起人们对这一领域很大的兴趣. 但是, 上述两种材料的制备过程, 皆与硅的近代集成工艺难以兼容, 而且 PS 的发光又很不稳定.

长期以来, a-Si:H:O 材料以其独特的性质为人们所关注. 例如, 它的禁带宽度可以在近红外与紫外范围调变, 因而就有可能在不同波段范围产生 PL^[3]. 另外, 这种材料可以用化学汽相淀积(CVD)法^[3,4], rf 磁共溅射法^[5]等来制备, 而这些方法皆与硅平面工艺相容, 故而, a-Si:H:O 可能成为光电器件进一步发展所需之优选材料.

本文报道了在用等离子增强 CVD(PECVD)方法低温淀积 a-Si:H:O 薄膜中, 观察到峰值分别位于 340—370 nm 和 400—430 nm 强紫外光致发光. 另外, 在样品中还观察到另一个位于 740 nm 的 PL 峰. 我们发现, 这种紫外 PL 的强度与样品中氧含量密切相关. 本文对 PL 机制给出了初步解释.

2 实 验

薄膜淀积系统为常规二极管辉光放电式. 样品衬底材料选用了 c-Si 片, 抛光/打毛之玻璃片以及透明石英片. 在淀积过程中, 系列样品的衬底温度 T_s 固定在 100—350℃ 之间, 辉光放电功率 P_d 为 0.44 W/cm², 施加在衬底上的 dc 偏压 V_b 在 -200—200 V 之间,

* 国家自然科学基金(批准号:59832100)资助的课题.

系统的预真空大约是 2 Pa, 总的反应气压大约是 20 Pa. 参与反应的 SiH_4 为高氢稀释, 气体流量比 $r_g(\text{SiH}_4/\text{SiH}_4 + \text{H}_4)$ 在 1%—2% 之间. 我们采用了红外 (IR) 吸收以及氧共振背散射 (ORBS) 来分析样品的化学组成, 采用了拉曼散射来测量样品中晶粒尺寸以及结晶度 (晶态体积比分). 用 Hitachi 820 荧光光谱仪来测量室温 PL 以及 PL 激发谱 (PLE), 激发光源是氙灯.

3 结 果

有关样品的微结构, 我们以前报道过^[6,7]. 它们是在非晶本体中嵌入一些纳米 Si 晶粒. 随着淀积温度 T_s 从 100 °C 增至 350 °C, 平均晶粒尺寸由 2.6 nm 增大到 3.5 nm, 其相应的晶态成分比由 ~6% 增至 ~38% (见文献[6,7]). 系列样品厚度在 0.5—1.0 μm 范围.

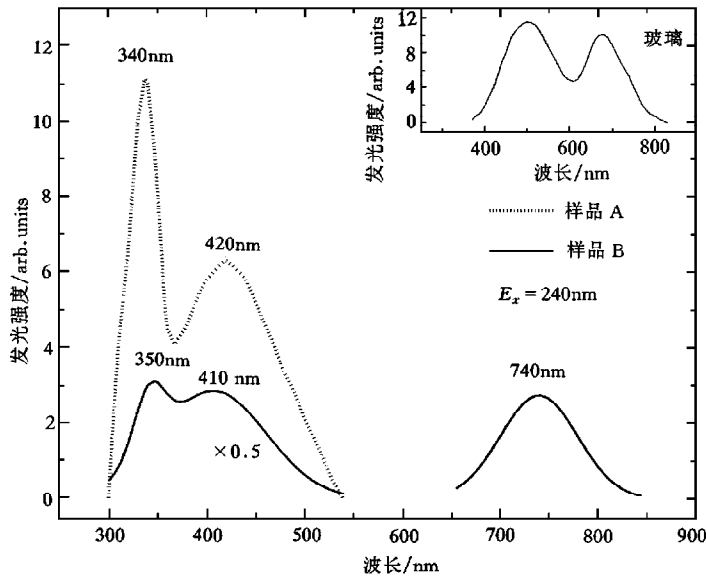


图 1 淀积在打毛玻璃衬底上的样品 B(实线)和样品 A(虚线)的 PL 谱(激发光波长为 240 nm) 样品的淀积条件之不同在于 T_s 及 r_g : 对样品 B, 它们分别是 100 °C 及 2%; 对样品 A, 它们分别是 350 °C 及 1%. 附图中示出打毛玻璃衬底的 PL 谱

图 1 示出了两块淀积在打毛玻璃衬底上样品的 PL 谱. 样品 A 有两个 PL 峰, 其峰值在 340 nm 和 420 nm, 它们的半高宽 (FWHM) 分别为 0.45 eV 和 0.77 eV. 后一个 PL 峰在 SiO_2 系列中多有报道^[8—11]. 但前面一个 PL 峰, 就我们所知, 在 Si:H:O 系列中未曾报道过. 样品 B 不但明确地显示出具有 350 nm 及 410 nm 的两个 PL 峰, 在大约 740 nm 处还具有另一个 PL 峰, 其 FWHM 为 0.19 eV. 为排除上述 PL 来源于衬底材料的可能性, 在图 1 的附图中, 给出了衬底玻璃的 PL 谱, 其两个 PL 峰分别处在 500 nm 和 680 nm, 完全区别于样品的 PL 峰位置. 另外, 作为衬底的 c-Si, 也不具有可见光范围的 PL, 这也证实了我们观察到的 PL 谱确非来自衬底.

图 2 给出了淀积在打毛玻璃衬底上样品的两个典型 PLE 谱. 在 350 nm 监测的 PLE 谱具有一个位于 240 nm 的峰, 而在 420 nm 监测的 PLE 谱, 除了 240 nm 峰外, 还有 260 及 280 nm 的另两个峰. 在 740 nm 处监测的 PLE 谱上, 不但有 240, 260 和 280 nm 三个峰, 而且还有一个 520 nm 的峰.

很重要的一个实验事实是, 上述蓝、紫光 PL 峰强度 I_{PL} 与偏压 V_b 紧密相关(图 3). 在我们实验的范围内, 当 V_b 从 -200 V 增加到 200 V 时, I_{PL} 先是随之增加, 然后又随之减少, 其转折点位于 $V_b = 0$ V(见图 3).

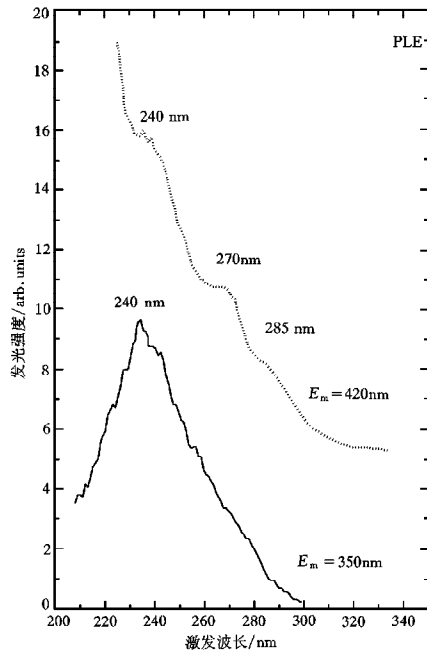


图 2 样品的典型 PLE 谱 样品的淀积参数是 T_s , 350 °C, P_d , 0.44 W/cm⁻¹, r_g , 1%, V_b , 200 V

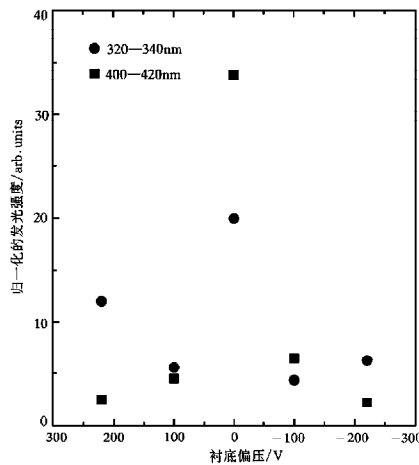


图 3 系列样品归一化的 PL 强度与衬底 dc 偏压的关系 ●和■分别代表位于 320—340 nm 及 400—420 nm PL 峰强度, 图中 5 块样品的淀积参数除 V_b 不同外, 其他皆相同

上述样品的 PL 很稳定, 淀积在打毛玻璃衬底样品的 PL 强度与多孔硅的相差不多.

4 讨 论

我们样品的 340 和 420 nm 的 PL 及相应 PLE 谱与 SiO₂ 薄膜的颇为相似^[8-10]. 表 1 给出了二者间的比较. 它们都在紫光范围有两个 PL 峰, 特别是在 400—430 nm 的相同位置有一个 PL 峰, 并且它们的 PLE 谱, 都在 240 nm 有一个峰^[8-12]. 一般认为, 在 SiO₂ 系统中, 位于 240 nm (5.17 eV) 的 PLE 峰以及位于 420 nm (3.0 eV) 的 PL 峰, 来源于材料中的中性氧空位缺陷态^[8-10, 13]. Skuja 等人^[8, 9]认为 4.3 eV PL 以及 3.1 eV PL 是由与氧原子配位的二价 Si 的单态-单态之间以及三重态-单态之间的跃迁所引起.

表 1 a-Si:H:O 样品与 SiO₂ 发光性质之比较

	a-Si:H:O		SiO ₂ *	
PL peaks/nm	340—370	400—420	295	400
(FWHM/eV)	(0.45)	(0.78)	(0.42)	(0.46)
PLE peaks/nm	240	240, 270, 285	240	240

* SiO₂ 的数据取自参考文献[8].

下面有必要审视一下 a-Si:H:O 样品中与微结构相关的化学组分. 样品 IR 吸收谱证明, 除了 Si-H_n 振动模之外, 还存在 ~1000 cm⁻¹ 振动吸收峰 (Si-O-Si 拉伸模) 以及 ~500 cm⁻¹ 振动吸收峰 (Si-O-Si out-of-phase 摇摆模)^[14]. 另外, 氧核共振背散射 (ORBS) 测量给出了系列样品氧含量为 ~2%—6%. 但是, 必须强调指出, 氧原子并非均匀分布在样品中, 而是仅仅存在于非晶本体, 并且很可能以 SiO_x 形式优先淀积在界面处. 即, 在样品非晶本体中的氧含量高于 ORBS 测量值. 特别是在界面区域, 很可能形成某种低价氧化物 SiO_x (x < 2.0). 鉴于我们样品的蓝、紫光 PL 谱和 PLE 谱与 SiO₂ 的很相似, 我们拟将其 PL 和 PLE 的起因归于与氧有关的色心, 图 4 给出其能量分布^[8]. 图 4 中的第一激发态包含 3 个

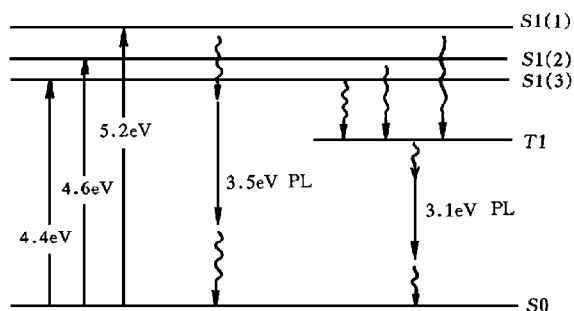


图 4 色心能级分布示意图

子能态: E1(1) 5.2 eV (240 nm), E1(2) 4.6 eV (260 nm), 以及 E1(3) 4.4 eV (285 nm). 吸收了不同光子能量的电子首先跃迁到这些子能态, 然后通过非辐射弛豫过程到达 E2 能态, 最终发射出 3.1 eV (400—430 nm) 光子而到达基态. 但是在表 1 中, 还可以发现两类样品之间的一些差异之处. 首先, PL 峰的位置在 SiO₂ 中是很明确的, 而在我们样品中, 却在一个 ~300 meV 范围内弥散着. 我们认为这可能是由于系列样品淀积条件变化致使色心周围 Si 与 H 之间的配位情况发生改变之故. 其次, 表 1 中, 虽然两种材料皆出现 420 nm PL 峰, 但另一个峰却存在差异, 即对 SiO₂ 中的 290 cm⁻¹ PL 和 Si:H:O 中的 340—370 cm⁻¹ PL 之间的差异如何解释? 我们认为这可能是由于两种材料中色心周围状况不同. 在我们的 Si:H:O 中, 由于大量氢原子的存在, Si 原子上的孤对电子受局域的程度可能要比在 SiO₂ 中弱一些, 这样, 被 5.2 eV 光子所激发的电子, 在其单态—单态的迁移过程中, 就更有可能通过与多重声子相互作用, 发生更多的非晶辐射复合, 这样, 辐射复合就会比在 SiO₂ 中更低的 PL 能量发生 (见图 4).

我们的 IR 数据有力地证实了上述假设. 图 5 示出, 在系列样品中, 随着 V_b 从 -200

V 增加到 200 V, Si-H_2 与 Si-O 两者的振动频率先分别增加 135 cm^{-1} 与 37 cm^{-1} , 然后又

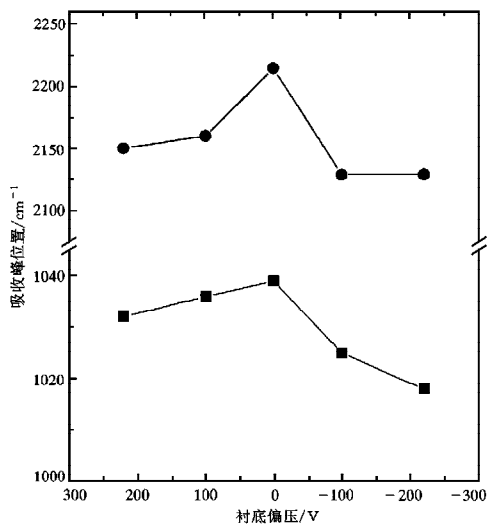


图 5 系列样品随衬底偏压不同, Si-H_2 及 Si-O 键振动频率之变化

都减少, 其最大值分别为 $\sim 2235 \text{ cm}^{-1}$ 与 $\sim 1037 \text{ cm}^{-1}$, 且都是在 $V_b = 0$ 处. 已知 $\sim 1037 \text{ cm}^{-1}$ 振动模的出现, 意味着 SiO_x 中氧的成分 x 趋近于 $x = 1.6$ ^[15], 另外, $\sim 2235 \text{ cm}^{-1}$ 振动模的出现可能与 $\text{SiH}_2/\text{Si-H}_3$ 键的氧化有关^[16]. 一个很重要的实验事实是, 上述两个振动模随 V_b 的变化规律, 与图 3 中所示出的 PL 强度随 V_b 的变化规律很相似, 即它们的最大值皆在 $V_b = 0$ 处. 这就指出, 我们样品中的紫光 PL 与样品中的氧含量紧密相关, 而后者可以由 dc 偏压来控制^[6,7].

对于介质材料中嵌有纳米尺寸 c-Si 核心发光材料的 PL 机制, 有两种颇具争议的解释. 一种是量子尺寸效应(QSE), 另一种是作为发光中心的与氧有关物质. 在我们的样品 B 中, 不仅观察到紫外 (340—370 及 400—

430 nm) PL, 而且观察到橙色 (740 nm) PL. 根据我们以前的系统研究, 后一个 PL 峰应归之于纳米晶粒的 QSE^[6]. 现在, 我们将前两个归之于与氧有关的物质. 样品 A 中没有观察到橙色 PL, 这是因其淀积温度较高, 为 $350 \text{ }^\circ\text{C}$, 其平均晶粒尺寸已超出 QSE 的有效尺寸范围之上限^[6].

740 nm 发光峰 PLE 的 4 个峰可以划分为两类, 第一类是 240, 260 和 280 nm 等 3 个峰, 根据前面的讨论, 它们由与氧有关的色心引起; 第二类是 520 nm 峰, 我们推测, 它的激发过程与薄膜中纳米硅颗粒的量子化能级相对应. 另外, 由色心引起的激发也对 740 nm 发光有贡献, 这很可能是由于此类色心分布在晶粒周围, 激发产生的电子-空穴对容易转移到晶粒边界, 进而复合发光. 最后, 不排除还有一种激发过程, 它发生在晶粒表面处的非晶能隙之间, 此处由于富含氢和氧, 能隙有可能达到 2.4 eV 以上, 故而可能会与 520 nm PLE 峰相对应. Carius 等人^[3]曾报道过, 氢成分为 $\sim 6\%$ 的 SiO_x ($x = 1.5$) 的 E_{04} 光能隙接近于 $\sim 5.2 \text{ eV}$. 在我们的反应气体中有大量的氢, 特别是当淀积温度 T_s 低于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在薄膜界面处淀积的 SiH_2 及 $(\text{SiH}_2)_n$ 等聚硅烷^[7,17,19], 有可能起到使材料能隙展宽的作用^[18,21]. 另外, 我们也注意到, 有关的理论计算表明^[21], 当纳米硅的晶粒尺寸足够小时, 其能隙可以展宽到 5.0 eV 左右. 至于薄膜紫光的 PL 机制还需要进一步的研究来搞清楚.

关于样品中痕量氧的来源, 我们认为主要是氢气中所含的氧. 需知在反应过程中, 总气体流量的 98%—99% 为氢, 其次, 反应系统有轻微泄漏, 因为其预真空度大约为 2 Pa.

5 结 论

在用 PECVD 法生长的 a-Si:O:H 薄膜中, 未经任何后处理过程, 观察到峰值分别位

于 340—370 nm, 400—430 nm, 以及 740 nm 3 个 PL 峰. 紫外 PL 强度与样品中的氧含量密切相关, 而后者可以通过在淀积过程中, 施加到衬底上的 dc 偏压来控制. 根据 PLE 谱以及以前的研究结果, 我们将前面两个 PL 峰归因于 a-Si:H:O 本体中与氧有关的色心, 而最后一个 PL 峰归于两个来源: 其一, 是嵌入 a-Si:H:O 本体中纳米晶粒的量子尺寸效应; 其二, 是与氧有关的色心. 我们认为上述两种 PL 机制在我们样品中并存, 只是它们各自在不同的波长范围起作用. 除此之外, 在具有大量氢的 a-Si:H:O 薄膜中发现和 SiO₂ 系统中颇为相似的紫外 PL, 这给紫外发光机制的研究拓宽了视野. 最后, 由于我们这种薄膜是在相当低的温度用 PECVD 方法生长, 在工艺上与硅平面技术完全相容, 其发光相当强且稳定, 故将在未来的光电子学方面, 具有应用价值.

感谢冯清海在样品制备方面的帮助.

- [1] L. Tsybeskov, J. V. Vandyshev, P. M. Fauchet, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 7821.
- [2] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang, N. S. Li, N. B. Min, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 2382.
- [3] R. Carius, R. Fischer, E. Holzenkampfer, J. Stuke, *J. Appl. Phys.*, **52**(1981), 4241.
- [4] P. D. Milewski, D. J. Lichtenwalner, P. Mehta, A. I. Kingon, *J. Electron. Mater.*, **23**(1994), 57.
- [5] M. A. Paeser, D. A. Anderson, E. C. Freeman, G. Moddel, W. Paul, *Phys. Rev. Lett.*, **41**(1978), 1492.
- [6] X. N. Liu, S. Tong, L. C. Wang, G. X. Chen, X. M. Bao, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 6193.
- [7] Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu, G. Y. Hu, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 797.
- [8] M. Kohketsu, K. Awazu, H. Kawazoe, M. Yamane, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), 615.
- [9] L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids*, **149**(1992), 77.
- [10] T. Kanashima, M. Okuyami, Y. Hamakawa, *Appl. Surf. Sci.*, **79**(1994), 321.
- [11] H. Z. Song, X. M. Bao, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 6988.
- [12] E. P. O'Reilly, J. Robertson, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 3780.
- [13] R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Nagasawa, Y. Hama, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 1388.
- [14] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler, Czubatyi, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3225.
- [15] G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **141**(1992), 241.
- [16] I. Suemune, N. Nogachi, M. Yamanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), L494.
- [17] C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson, *J. Non-Cryst. Solids*, **137&138**(1991), 673.
- [18] D. J. Wolford, B. A. Scott, J. A. Reimer, J. A. Bradley, *Physica*, **117B-118B**(1983), 920, and references therein.
- [19] Y. Xiao, M. J. Heben, J. M. McCullough, Y. S. Tsuo, J. I. Pankove and S. K. Deb, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1152.
- [20] L. Tsybeskov and P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 1983.
- [21] B. Dely, and E. F. Steigmeier, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 1379.

INTENSE ULTRAVIOLET PHOTOLUMINESCENCE AT ROOM TEMPERATURE IN AS-DEPOSITED Si:H:O FILMS*

TONG SONG LIU XIANG-NA GAO TING

YIN HAO CHEN YI-JUN† BAO XI-MAO

(*National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics,*

†Center of Material Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093)

(Received 20 February 1998; revised manuscript received 15 July 1998)

ABSTRACT

Three photoluminescence (PL) bands at 340—370, 400—430, and 740 nm were observed at room temperature in a-Si:H:O films fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition without any post-processing. The violet-blue emission is very strong and stable, and its intensity is closely related to the oxygen content in the films, which can be controlled by the applied dc biases on the sample substrates during deposition. The first two PL peaks are ascribed to oxygen-related colour centers in the a-Si:H:O matrix, and the last one is ascribed to the quantum size effect of the nanocrystallites embedded in a-Si:H:O matrix and the colour centers in the crystallites interfaces.

PACC: 7855; 6140; 7155J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59832100).