

ECR-CVD 制备的非晶 SiO_xN_y 薄膜 的光致蓝光发射*

许圣华¹⁾ 辛煜¹⁾ 宁兆元¹⁾ 程珊华¹⁾ 黄松¹⁾
陆新华²⁾ 项苏留²⁾ 陈军¹⁾

¹⁾ 苏州大学物理系薄膜材料实验室 苏州 215006)

²⁾ 苏州大学分析测试中心 苏州 215006)

(2002 年 7 月 14 日收到 2002 年 10 月 14 日收到修改稿)

使用 90% N_2 稀释的 SiH_4 与 O_2 作为先驱气体,利用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积(ECR-CVD)方法制备了非晶氮氧化硅薄膜($a\text{-SiO}_x\text{N}_y$).红外吸收光谱的结果表明, $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜主要由 Si-O-Si 和 Si-N 键的两相结构组成,在存在氧流量的情形下,薄膜主要成分是 SiO_x 相,而在无氧流量的情形下,薄膜则主要是 SiN_x 相.使用 5.65 eV 的紫外光激发,发现 SiO_xN_y 薄膜出现了位于 460 nm 的光致蓝光主峰,且其发光强度随着氧流量的降低而显著增强.根据缺陷态发光中心和 SiN_x 蓝光发射能隙态模型,讨论了其发光机理,认为在低 N 含量时,蓝光发射是由于 SiO_x 中的氧空位缺陷引起的,在高 N 含量时,蓝光发射强度的大幅度增强是由于 SiN_x 的缺陷态中电子和空穴的辐射复合引起的.

关键词: ECR-CVD, 红外吸收光谱, 非晶氮化硅薄膜, 光致发光

PACC: 8115H, 7830, 7855

1. 引言

为实现光电子集成,人们需要发展有效的发光材料,而硅基发光材料是目前光电子领域中倍受重视的研究课题.研究对象从最初的多孔硅^[1]、富硅的 SiO_2 ^[2] 到现在掺 Er 的 $\text{Si}^{\text{f}[3]}$ 、掺 Ge^[4] 或 Sn^[5] 的 SiO_2 , SiC ^[6], SiN_x ^[7,8], SiO_xN_y ^[11] 等.随着硅基发光材料在红光和绿光范围的进展,同时由于全固体化彩色平板显示、激光印刷、光盘存储、夜间照明及水下通讯的要求,硅基蓝光发射材料又成为了材料科学研究的一大热点.最近 Liao^[9] 和 Zheng^[10] 等人分别在热氧化的二氧化硅和化学气相沉积的二氧化硅中观察到蓝光发射.近年来,氮氧化硅材料的发光特性日益受到人们的关注,Price^[11-13] 等证实了非晶氮氧化硅薄膜的光致发光(PL)和电致发光(EL),他们还利用 Street 提出的发光中心模型^[14] 对氮氧化硅薄膜的发光机理进行了探讨,指出缺陷态中电子和空穴的辐射复合是其光致发光的主要原因. Hiromitsu Kato

等^[15] 认为氮氧化硅材料的电致发光是由于其带尾态中的 N 或 Si-N 键的电子输运引起的. Takashi Noma^[16] 等研究了氮化二氧化硅的光致发光特性,发现其 PL 谱线为峰位在 2.6—2.9 eV 较宽的蓝光发射,且发光强度随着 N 含量的增加而增强,他们指出这是由于 Si-N 键局域态中的电子和空穴复合的结果.

本文尝试了利用微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积(ECR-CVD)方法制备非晶氮氧化硅薄膜,并进行了光致发光的研究.在室温下用 5.65 eV 的紫外光激发,氮氧化硅薄膜能发射出主峰为 460 nm (2.7 eV) 的蓝光,且随着薄膜中氧含量的减少和氮含量的增加,发光强度显著增强.本文将报道这一实验结果,运用能隙态和发光中心的模型对其光致发光特性进行了解释.

2. 实 验

制备 $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜样品的 ECR-CVD 设备的详

* 苏州大学江苏省薄膜材料重点实验室(批准号:T2108102)资助的课题.

细描述可见文献 [17]. 使用 90% N_2 稀释的 SiH_4 与 O_2 作为前驱气体, 通过控制 O_2 的流量来改变薄膜中 N 的含量, 保持 SiH_4 的进气量为 20 sccm, 而改变氧的进气量分别为 0, 2, 4 sccm, 分别制备了三组 $a-SiO_xN_y$ 薄膜样品 样品 1, 2, 3. 其他沉积工艺条件相同, 本底气压 1.0×10^{-2} Pa, 沉积气压 0.4 Pa, 沉积时间 30 min, 微波功率 700 W, 基片不加热、不加偏压, 基片为双面抛光 p 型 Si (100) 单晶片. 样品的各元素的化学态采用 x 射线光电子能谱仪 (XPS, PHI-550) 分析. 为了分析薄膜中各原子之间的键合情况, 沉积在 NaCl (100) 新鲜表面上的薄膜被用来进行傅里叶红外光谱 (型号 Nicolet550) 分析. 室温下薄膜的 PL 谱的测量是在日本岛津公司生产的 RF-540 型荧光分光计上进行的, 波长分辨率优于 2 nm.

3. 实验结果

$a-SiO_xN_y$ 薄膜样品的红外光谱如图 1 所示, 样品 1 的最大吸收峰是在 930cm^{-1} 处的 Si-N 非对称伸缩吸收峰, 在 1050cm^{-1} 附近有表征 Si-O-Si 的较小伸缩吸收峰, 这是因为硅和残留在真空中的氧发生反应而形成的. 2200cm^{-1} 处为 Si-H 伸缩振动, 3360cm^{-1} 为 N-H 伸缩振动, 说明样品的制备中含有少量的 H. 充入氧后制备的样品 2, 3 的最大吸收峰明显地变为 1050cm^{-1} 处的 Si-O-Si 伸缩吸收峰, 在 800cm^{-1} 处还有较小的 Si-O-Si 的弯曲振动吸收峰. 为了进一步分析 Si-O, Si-N 的键结构, 对红外吸收光谱的 500— 1600cm^{-1} 段进行高斯解叠. 如图 2 所示, 930cm^{-1} , 1050cm^{-1} , 1150cm^{-1} , 800cm^{-1} 分别对应于 Si-N 非对称伸缩吸收峰, Si-O 横向伸缩吸收峰 (横向光学模 TO), Si-O 纵向伸缩吸收峰 (纵向光学模 LO) 及 Si-O

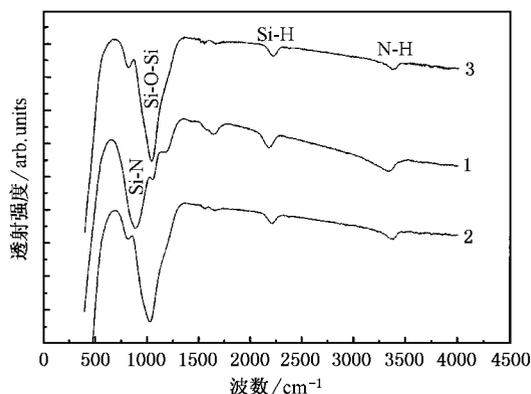


图 1 $a-SiO_xN_y$ 薄膜的红外吸收光谱

弯曲振动吸收峰. 图 2 (b) 表明样品 1 薄膜成分以氮化硅为主, 图 2 (a), (c) 表明样品 2, 3 薄膜成分以氧化硅为主. 经 Ar 离子剥离后, 对 $a-SiO_xN_y$ 薄膜样品 1 进行了 XPS 测量, 图 3 表明薄膜的主要元素为 Si, N 和 O, 样品的氮/硅比例为 0.69, 即该 $a-SiO_xN_y$ 薄膜富硅. 图 4 为氮氧化硅薄膜氮和硅的 XPS 特征峰: N_{1s} 和 Si_{2p} . 分析 N_{1s} 的波形可以看出, 在 398.0eV 的峰位为 N-Si 键, 说明薄膜中的氮主要和硅键合. Si_{2p} 的峰位 102.3eV 对应于 Si-N 和 Si-O 键, 即薄膜中的硅主要和氮、氧键合.

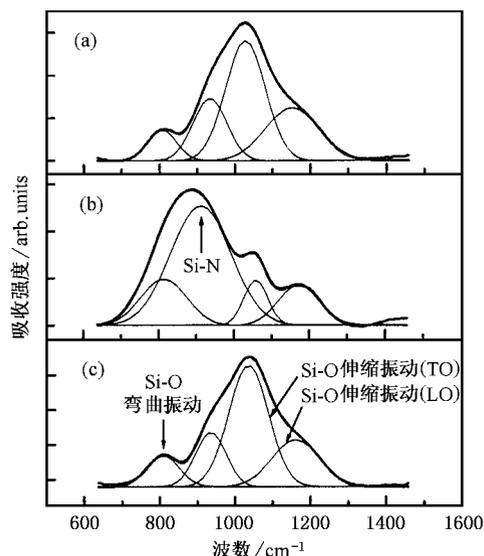


图 2 Si-O, Si-N 键结构的分峰拟合 (a) 样品 3 (b) 样品 1 (c) 样品 2

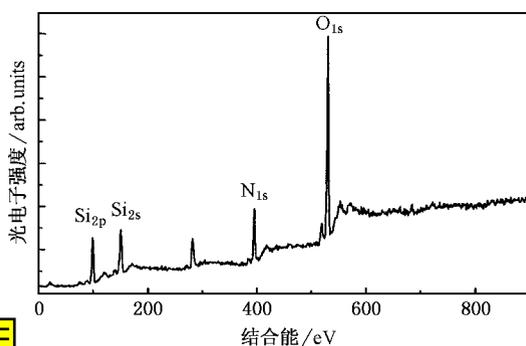
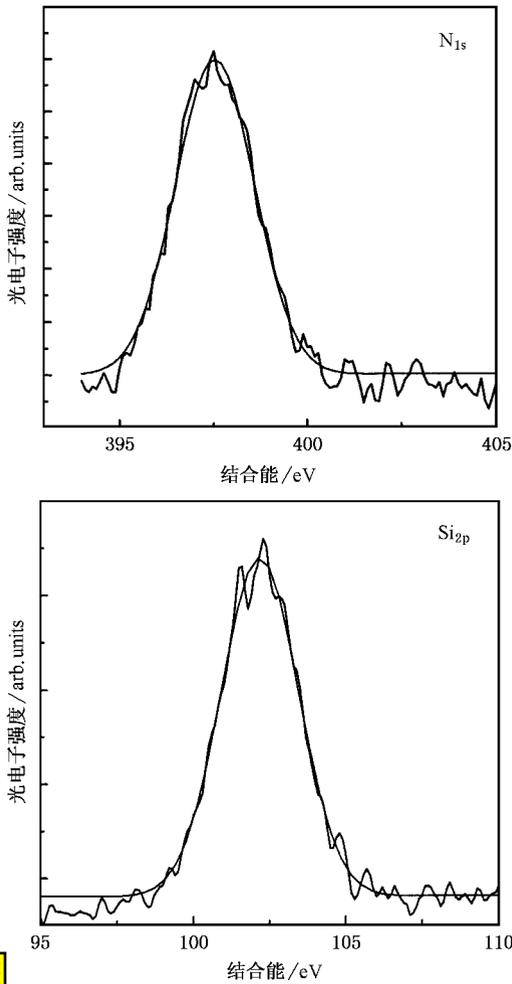
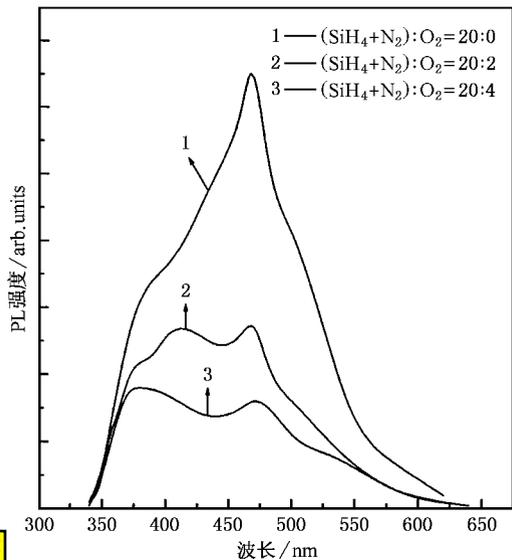


图 3 $a-SiO_xN_y$ 薄膜的 XPS 全谱

$a-SiO_xN_y$ 薄膜的 PL 谱测量是在室温下进行的, 在波长为 220 nm 的紫外光照射下, 得到如图 5 的 PL 谱线. 样品 2, 3 薄膜蓝光发射很弱, 而在低氧含量下制备的样品 1 薄膜可用肉眼观察到很强的蓝光发射, 其最大峰位为 460nm (2.7eV).

图4 N_{1s} 和 Si_{2p} 的 XPS 光电子峰图5 $\text{a-SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜的 PL 谱线

4. 讨 论

使用日产 D/max-3c 型 x 射线衍射仪对 SiO_xN_y 薄膜样品进行 x 射线衍射 (XRD) 分析, 其 XRD 衍射谱图中除 2θ 为 69° 的 $\text{Si}(100)$ 主峰外未见其他明显的衍射峰位, 可见本文 ECR-CVD 制备的 SiO_xN_y 薄膜为非晶薄膜. 为了计算薄膜的光学带隙, 用 Perkin-Elmer $\lambda-17$ 紫外可见光分光光谱仪在 190—900nm 的波长范围内测量了沉积在石英基片上的薄膜透射光谱, 按照 Swanepoel^[18] 给出的从透射光谱计算薄膜光学常数的方法, 获得薄膜的吸收系数 α . 根据 Tauc 方程^[19] 外推得到薄膜的光学带隙 E_g .

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

式中 α , $h\nu$ 和 B 分别为吸收系数、光子能量和常数. 经计算 SiO_xN_y 薄膜的光学带隙 E_g 在 4.0—5.4eV 之间, 说明 SiO_xN_y 薄膜的光学带隙较宽.

如图 5 所示, 在充氧环境下制备的以 a-SiO_x 为主的样品 2、3 在 2.7eV 附近有蓝光发射峰存在, 但发光强度较弱, 且发光强度随含氧量的减小而增强. 已有许多作者报道了在 SiO_2 中观察到 2.7eV 附近的蓝光发射^[20,21], 他们认为这个波长范围的蓝光发射是由于 SiO_2 中的氧空位缺陷引起的. 在本文 ECR-CVD 工艺中, 使用 SiH_4 与 O_2 作为前驱气体沉积的薄膜主要是非晶态的 SiO_x , 但由于氧流量较小、氧分压较低, 在 SiO_2 的形成过程中硅未能和氧充分反应, 使形成的 SiO_x 偏离化学配比, 处于缺氧状态, 即形成氧空位缺陷, 我们认为这些氧空位缺陷是 SiO_x 薄膜光致蓝光发射的主要原因. 随着氧流量的减小, SiO_x 中空位缺陷增加, 从而使发光强度有所增强. 当氧进气流量为 0 时, 仅存在本底中剩余的氧,

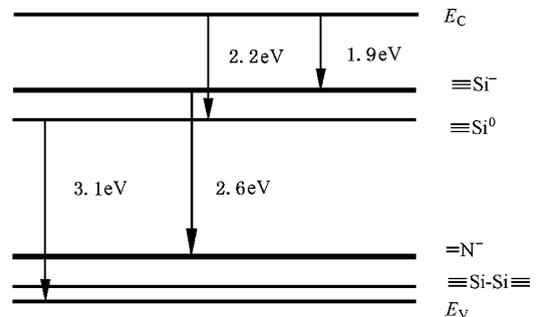


图6 CVD 非晶态氮化硅的能隙态模型

沉积的 $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜样品 1 组分以非晶态 SiN_x 为主,而 SiO_x 含量较少.此时 $a\text{-SiO}_x$ 对薄膜的光致蓝光发射虽有贡献,但是有限的,我们认为此时引起 $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜蓝光发射强度大幅度增强的原因是 SiN_x 成分的蓝光发射效应.根据 Robertson 和 Powell^[22]对 CVD 非晶氮化硅的缺陷态能级计算结果,氮化硅中的 Si-H, N-H, Si-O-Si 缺陷态不形成带隙态,硅悬挂键 $\equiv\text{Si}$ 呈现出两个缺陷态能级,较低的 $\equiv\text{Si}^0$ 施主态(俘获空穴),较高的 $\equiv\text{Si}^-$ 受主态(俘获电子), $\equiv\text{Si}^0$ 位于能隙中价带以上 3.1eV 处, $\equiv\text{Si}^-$ 位于导带下 1.9eV 处.Si-Si 和氮悬挂键 $=\text{N}^-$ 在价带尾形成定域尾态, $=\text{N}^-$ 隙态位于价带之上 0.8eV 处, Si-Si 的 σ 键态位于价带之上 0.1eV 处.本文制备的氮氧化硅薄膜的蓝光发射峰 460nm(2.7eV)对应于 $\equiv\text{Si}^- \rightarrow =\text{N}^-$ (2.6eV) 的电子辐射跃迁(如图 6 所示),说明大量的 $\equiv\text{Si}^-$ 和 $=\text{N}^-$ 悬挂键的存在是其高强度蓝光发射的主要原因.我们认为发光中心模型^[12]能较好地解释实验结果,因为缺陷态的存在是非化学配比薄膜的固有特性.我们通过 ECR-CVD 所制备的 $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜与标准化学配比的 Si_3N_4 相比具有更高的缺陷密度.能带中的缺陷态起着发光中

心的作用.缺陷态的密度越高,发光中心越多,发光中心中电子和空穴的辐射复合(光学复合)概率越大,从而大幅度提高了发光强度.所以,本文 $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜样品 1 的 PL 谱中 2.7eV 的蓝光发射是薄膜中 Si-N 键局域态 $\equiv\text{Si}^-$ 和 $=\text{N}^-$ 中的电子和空穴的辐射复合的结果.至于图 5 中位于 370—410nm (3.1—3.3eV) 之间的发光峰,可能是缘于缺陷态 $\equiv\text{Si}^0$, $\equiv\text{Si}^-$ 和价带之间的电子和空穴的辐射复合.

5. 结 论

采用 ECR-CVD 工艺成功制备了能在室温下呈现出光致蓝光发射的 $a\text{-SiO}_x\text{N}_y$ 薄膜,PL 谱的主峰位于 460nm(2.7eV)处.随着薄膜中氧含量的减少和氮含量的增加,发光强度显著增强.对以 $a\text{-SiO}_x$ 为主的薄膜发光机理可用氧空位缺陷发光来解释,而对以 $a\text{-SiN}_x$ 为主薄膜的高强度蓝光发射可通过能带中大量充当发光中心的缺陷态 $\equiv\text{Si}^-$ 和 $=\text{N}^-$ 中的电子和空穴的辐射复合来解释,即大量悬挂键缺陷 $\equiv\text{Si}^-$ 和 $=\text{N}^-$ 的存在是本文 ECR-CVD 氮氧化硅高强度光致蓝光发光的主要原因.

[1] Tsybeskov L, Vandyshev J L, Fauchet P M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 7821
 [2] Sun J M, Zhong G Z, Fan X W and Li C H 1998 *Chinese Journal of Luminescence* **19** 227 [in Chinese] 孙甲明、钟国柱、范希武、李长华 1998 *发光学报* **19** 227
 [3] Xiao Z S, Xu F, Zhang T H, Cheng G A, Xie D T and Gu L L 2001 *Chin. Phys.* **10** 650
 [4] Maeda Y. 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1658
 [5] Rebohle L, Von Borany J, Skorupa W *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 969
 [6] Liao L S, Bao X M, Yang I F, Li N S, Min N B 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2382
 [7] Zingway Pei, Chang Y R, Huang H L 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2839
 [8] Tu X H and Li D H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1383 [in Chinese] 涂鲜花、李道火 2000 *物理学报* **49** 1383
 [9] Liao L S, Bao X M, Zheng X Q *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 850
 [10] Zheng X Q, Liao L S, Yan F *et al* 1996 *Chin. Phys. Lett.* **13** 397
 [11] Augustine B H, Irene E A, He Y J, Price K J, McNeil L E, Christensen K N and Maher D M 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4020

[12] Augustine B H, Hu Y Z, Irene E A and McNeil L E 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3694
 [13] Price K J, Sharpe L R, McNeil L E and Irene E A 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2638
 [14] Street R A 1981 *Adv. Phys.* **30** 593
 [15] Hiromitsu Kato, Akira Masuzawa, Hidefumi Saro, Takashi Noma, Kwang Soo Seol, Makoto Fujimaki, Yoshimichi Ohki 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2216
 [16] Takashi Noma, Kwang Soo Seol, Hiromitsu Kato, Makoto Fujimaki, Yoshimichi Ohki 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1995
 [17] Xin Y, Ning Z Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2492 [in Chinese] [辛煜、宁兆元等 2001 *物理学报* **50** 2492]
 [18] Swanepoel R 1983 *J. Phys. E* **16** 1214
 [19] Tauc J, Grigorovici R and Vancu A 1966 *Phys. Status Solidi* **15** 627
 [20] Skuja L N, Sreletsy A N and Pakovich A B 1984 *Solid State Comm.* **50** 1069
 [21] Tohmon R, Shimogaichi Y, Mizuno H *et al* 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1388
 [22] Robertson J, Powell M J 1984 *Appl. Phys. Lett.* **44** 415

Blue photoluminescence of a- SiO_xN_y films prepared by ECR – CVD^{*}

Xu Sheng-Hua¹⁾ Xin Yu¹⁾ Ning Zhao-Yuan¹⁾ Cheng Shan-Hua¹⁾

Huang Song¹⁾ Lu Xin-Hua²⁾ Xiang Su-Liu²⁾ Chen Jun¹⁾

¹⁾(Department of Physics , Suzhou University , Suzhou 215006 , China)

²⁾(Analyzing and Testing Center , Suzhou University , Suzhou 215006 , China)

(Received 14 July 2002 ; revised manuscript received 14 October 2002)

Abstract

Amorphous silicon oxygen nitride (a- SiO_xN_y) films are prepared by microwave electron cyclotron resonance chemical vapor deposition (ECR – CVD) method using 10% SiH_4 in N_2/O_2 mixtures. The Fourier transform infrared absorption spectroscopy shows that the main bonding configuration of the films is Si-O and Si-N. If O_2 is input , the dominant composition of the films is SiO_x , while it is SiN_x at zero O_2 flow rate. A blue photoluminescence (PL) band at 460nm produced by 5.65eV laser excitation is observed at room temperature from these films , and the emission intensity increases with decreasing O_2 flow rate. The blue PL for a- SiO_xN_y films , mainly composed of a- SiO_x , comes from oxygen deficient defects in the SiO_x matrix. For a- SiO_xN_y films , mainly composed of a- SiN_x , its blue PL is due to the electron-hole radiative recombination from the defect states in the SiN_x matrix.

Keywords : ECR – CVD , infrared spectra , silicon oxygen nitride film , photoluminescence

PACC : 8115H , 7830 , 7855

^{*} Project supported by the Key Laboratory of Thin Films , Suzhou University , Jiangsu Province , China (Grant No. T2108102).