

# 纳米 Si-SiO<sub>x</sub> 和 Si-SiN<sub>x</sub> 复合薄膜的 低温制备及其发光特性\*

纪爱玲 马利波<sup>†</sup> 刘 王永谦

(中国科学院物理研究所与凝聚态物理中心, 表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(2004 年 1 月 9 日收到, 2004 年 3 月 18 日收到修改稿)

用等离子体增强化学气相沉积法在低温(低于 50℃)衬底上沉积 Si-SiO<sub>x</sub> 和 Si-SiN<sub>x</sub> 复合薄膜, 可得到平均颗粒尺寸小至 3nm 的高密度(最高可达  $4.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) 纳米硅复合薄膜. 500℃ 快速退火后, 这种复合薄膜显现出优异的可见光全波段光致发光特性. 通过比较相同条件下所制备的纳米 Si-SiO<sub>x</sub> 和 Si-SiN<sub>x</sub> 复合薄膜的光致发光效率, 发现纳米 Si-SiN<sub>x</sub> 具有更为优异的光致发光效率, 这一点在可见光短波区表现得尤为显著.

关键词: 等离子体增强化学气相沉积, 冷衬底, 硅纳米颗粒, 光致发光

PACC: 6146, 7855

## 1. 引 言

Canham 等人于 1990 年观察到多孔硅在室温下的可见光发光, 这一发现打破了硅材料不能发光的传统观念<sup>[1]</sup>, 极大地激发起研究人员开发硅基发光器件以实现硅基光电集成的热情和信心. 高效可调可见光全波段发光的硅基材料可应用于光互联、光通信及全硅平面显示等技术领域. 因此, 硅基发光器件的研究及其与微电子技术的集成将会具有非常重要的市场应用前景. 以往 10 多年中, 高效硅基发光材料的研究在世界范围内得到了广泛的开展, 发展到今天, 研究人员已经制备出了多种硅纳米体系材料<sup>[2-4]</sup>. 一些材料的光致发光效率, 尤其是在红光和近红外区, 已经非常可观. 但是, 由于结构和化学不稳定性以及与现行半导体工艺过程的兼容性差等问题, 这些硅基发光材料距离实际生产应用仍然存在一定距离. 另外, 硅纳米体系复合薄膜的发光机理也还需要进一步研究探索.

常规化学气相沉积(CVD)直接生长的 SiO<sub>x</sub> 薄膜经高温(高于 1100℃)退火后形成的硅纳米颗粒与氧化硅的复合薄膜能够表现出与多孔硅相类似的发光特性, 并且这种复合薄膜克服了多孔硅的脆性

和化学不稳定性等致命缺点, 同时它还具有制备技术简单、重复性好、与集成电路器件工艺相兼容等诸多优点, 因此具有极高的发展潜力. 但是该项技术目前仍然存在着工艺温度太高以及未能实现有效的短波长发光等问题. 用冷衬底等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术通过快速退火可以得到高密度硅纳米颗粒复合薄膜, 其发光效率优于普通手段制备的硅纳米颗粒复合薄膜<sup>[5]</sup>. 对该复合薄膜生长条件、微观结构和发光效率的研究, 将有助于获得高效的、波长可调的硅基发光材料.

## 2. 实 验

纳米 Si-SiO<sub>x</sub> 和 Si-SiN<sub>x</sub> 复合薄膜是在电容式耦合 PECVD 系统中制备的. 实验中选用 SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> 以及 H<sub>2</sub> 作为前驱物, 选用石英玻璃和 Si(100) 基片为衬底. 沉积用于发光研究的薄膜时, 衬底温度控制在低于 50℃, 工作气压为  $1.5 \times 10^2 \text{ Pa}$ , 射频输入功率为 35W, 反应气体的总流量固定在 60 sccm, 流量比  $\chi = [\text{N}_2\text{O}] / [\text{SiH}_4]$  生长 Si-SiN<sub>x</sub> 复合薄膜时为  $[\text{N}_2] / [\text{SiH}_4]$  在 1.0—5.5 范围内调节. 通过调节气体流量比, 制备了一系列不同氧含量的硅氧化物复合薄膜和不同氮含量的硅氮化物复合薄膜. 薄膜样品在

\* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号 2002CB613505 和 2003AA302170)及国家自然科学基金委员会优秀研究群体研究项目(批准号: 10134030)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: lbma@aphy.iphys.ac.cn

N<sub>2</sub>/Ar 气氛中在不同温度下两分钟时间内快退火处理.对薄膜进行分析时,采用 ESCA-Lab Mark-II 谱仪进行 x 射线光电子能谱(XPS)分析,所用 x 射线为 MgKα 线,谱仪的能量分辨率为 0.2eV. JY-T64000 型拉曼成像显微镜被用来确定薄膜中硅纳米颗粒的存在,而 Tecnai-20 型透射电子显微镜(TEM)被用来确定硅颗粒的尺寸和密度.薄膜的光致发光(PL)光谱是在室温下用 PTI-710 荧光光谱仪测量的,选用 Xe 灯以 325nm 为中心的光线作为激发光源.

### 3. 结果与讨论

用 XPS 分析可以确定复合薄膜的成分.通过比较 O 1s 与 Si 2p 谱线的积分强度,可以估算氧化硅薄膜中的氧硅原子比  $\gamma = [O]/[Si]$ .由于 Si 2p 峰对化学环境非常敏感,所以分析 Si 2p 的峰型还可以获得有关薄膜相分离的信息.图 1 给出两组硅氧化物薄膜的 Si 2p 峰的对比,其中一组薄膜所用气体流量比  $\chi \approx 1.50$ ,沉积在不同温度的衬底上;另一组薄膜采用固定的衬底温度而改变气体流量比.图 1(a)中衬底温度为 450℃ 时的 Si 2p 峰表现为 103eV 附近对称的单峰,这归因于薄膜中有分布较均匀的正四面体结构 Si-Si<sub>n</sub>O<sub>4-n</sub> (n = 0, 1, 2, 3, 4).随着衬底温度的降低,峰形逐渐失去对称性,并最终在 150℃ 以下时发展成明显的双峰,其中在 99.6 eV 处的峰是由于单质硅引起的,而在 103.3 eV 处的峰则来自于化合物 SiO<sub>2</sub>.这说明此时薄膜中有硅颗粒析出,因此这种复合薄膜可以描述成 Si-SiO<sub>x</sub>.图 1(b)中,对于在 50℃ 衬底上制备的这一系列薄膜,相分离的情况在氧硅成分比  $\chi$  低于 1.78 时就开始出现.可以看出,衬底温度是影响薄膜中相分离的关键因素.对氮化硅复合薄膜的研究可以得到相同的结论.

明场 TEM 像给出了 Si 与 SiO<sub>x</sub> 相分离的直接证据.为了便于比较,图 2 给出气体流量比  $\chi \approx 1.50$ ,衬底温度分别为 250 和 50℃ 时薄膜 TEM 形貌像.图 2(a)给出衬底温度为 250℃ 时薄膜的表面形貌像,可以看到没有明显的颗粒结构存在.图 2(b)表示的形貌像上则可以看到十分明显的高密度硅纳米颗粒存在.这些颗粒的平均直径约为 3nm.颗粒的尺寸可以通过调整薄膜中硅的百分比浓度来有效调节.

在低温衬底上制备的 Si-SiO<sub>x</sub> 复合薄膜,其光致发光特性在发光强度和谱的线型方面都得到明显的改善.图 3 给出衬底温度为 50℃,气体流量比  $\chi$  在

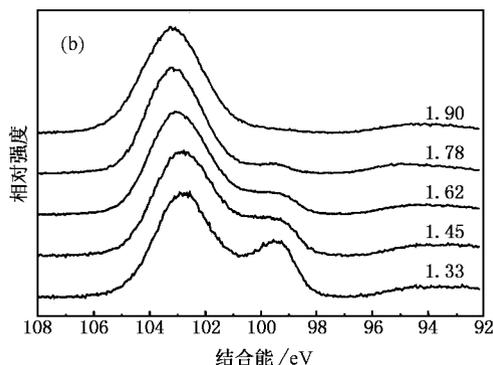
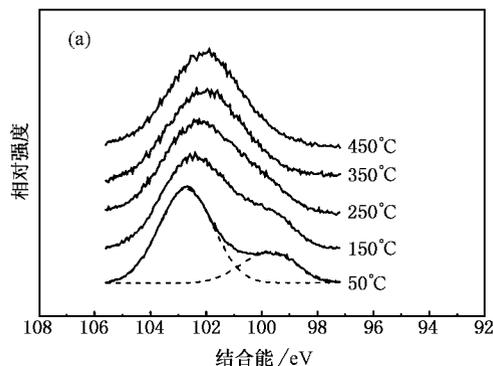


图 1 两组硅氧化物薄膜的 Si 2p 峰对比 (a)为固定气体流量比  $\chi \approx 1.50$ ,改变衬底温度 (b)为衬底温度固定为 50℃,改变气体流量比

1.33—1.90 之间生长的 Si-SiO<sub>x</sub> 薄膜的光致发光光谱.随着流量比  $\chi$  的增大,薄膜中硅的百分比相应地降低,薄膜的光致发光发生连续蓝移.当氧硅成分比  $\chi = 1.78$  时,发光中心在 470 nm 处,且发光强度达到最大,其后发光虽然继续蓝移,但发光强度迅速减弱.这个变化趋势可以从薄膜的微结构角度来理解.当薄膜中硅的含量减小时,薄膜中硅凝聚成硅颗粒的过程将会受到影响,硅颗粒的尺寸将会变小,从而由于量子限域效应引起的光致发光发生蓝移.当硅的含量继续降低到一个临界值以下时,硅颗粒将会很难存活,因此硅颗粒的数量将大大减少,从而引起发光强度的减弱.通过对比经 1100℃ 高温退火处理的多晶薄膜,这种用低温处理的 Si-SiO<sub>x</sub> 薄膜具有更为优异的可见光发光.

这种低温制备技术同样适用于制备纳米结构的 Si-SiN<sub>x</sub> 复合薄膜.对薄膜的拉曼光谱和 TEM 分析可以证实硅纳米颗粒的存在.从图 4(a)可以看到,在 100—1200cm<sup>-1</sup> 频移范围内,复合薄膜的拉曼光谱具有和无定形硅(a-Si)相类同的一套峰(图 4(b)),即

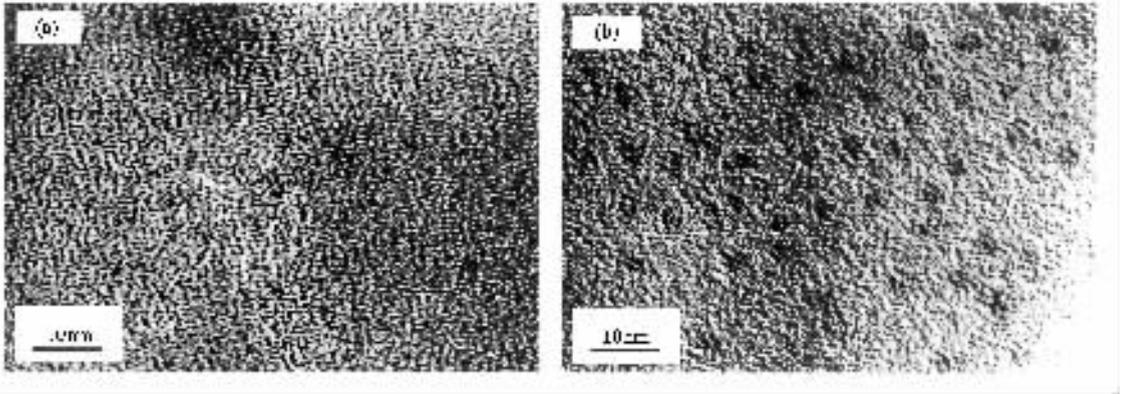


图2 气体流量比  $\chi \approx 1.50$  获得的硅氧化物薄膜的 TEM 像 (a)为衬底温度为 250°C (b)为衬底温度为 50°C

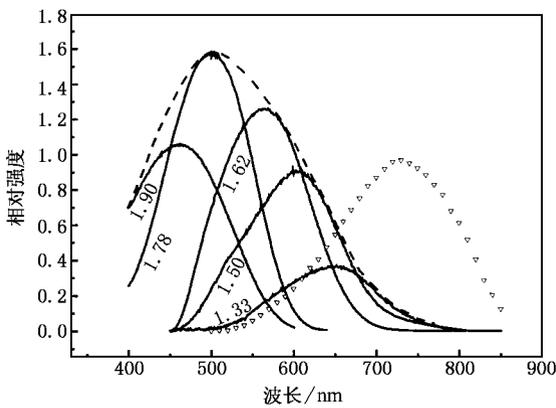


图3 衬底温度 50°C 沉积的硅氧化物薄膜的光致发光光谱 (—), - - - 为光致发光光谱的包络线, 便于与高温退火获得的多晶样品作比较 (▽)

在  $150, 300$  和  $470 \text{ cm}^{-1}$  处有展宽的特征峰. 当流量比  $[\text{N}_2]/[\text{SiH}_4]$  变大时, 在  $470 \text{ cm}^{-1}$  处的 TO 峰不断展宽, 且强度迅速减弱, 同时 TA 模式和 TO 模式的峰值比也会变大. 而在  $950 \text{ cm}^{-1}$  附近的 2TO 峰 (在晶体硅样品中它是相当明锐的), 在流量比  $[\text{N}_2]/[\text{SiH}_4] = 1.0$  时已经宽达  $200 \text{ cm}^{-1}$ , 而在  $[\text{N}_2]/[\text{SiH}_4] = 2.5$  时则完全消失. 这表明前驱物质中  $\text{SiH}_4$  百分比的减小引起的硅纳米颗粒尺寸的减小促进了薄膜中  $\text{Si-Si}_x$  网络的无序化<sup>[6]</sup>. 图 5 给出富硅的硅氮化物薄膜 TEM 形貌像, 薄膜中的原子比  $[\text{N}]/[\text{Si}] = 0.80$ . 形貌像显示高密度硅纳米颗粒的存在. 颗粒的平均尺寸小于  $3 \text{ nm}$ , 分布密度可达  $3.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . 其中有少数颗粒的尺寸接近于正常颗粒的两倍, 这是由于密度过高时颗粒凝结造成的.

$\text{Si-Si}_x$  复合薄膜在  $500^\circ\text{C}$  下两分钟快速退火后在可见光全波段表现出很强的光致发光特性. 用中

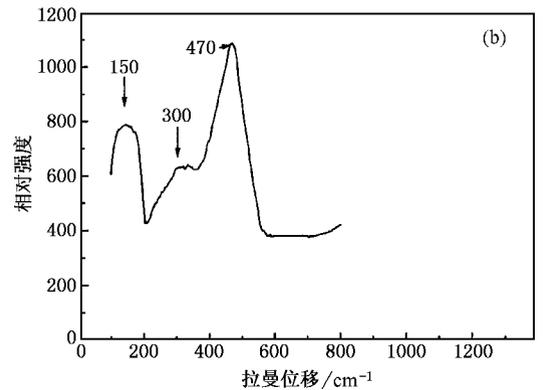
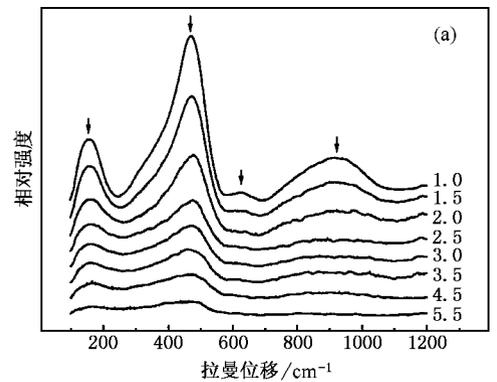


图4 (a)硅氮化物薄膜的拉曼光谱随流量比  $[\text{N}_2]/[\text{SiH}_4]$  的变化 (b)典型的非晶硅的拉曼光谱

心波长在  $365 \text{ nm}$ 、功率为  $6 \text{ W}$  的紫外灯照射后, 肉眼就可以直接观察到很强的红光、绿光和蓝光发射. 图 6 给出不同流量比下获得的复合氮化硅薄膜的发光强度与波长的关系. 在流量比  $[\text{N}_2]/[\text{SiH}_4] = 3.5$  时, 光致发光峰在  $470 \text{ nm}$  处, 且发光强度最大, 这是因为此时纳米硅颗粒密度最大. 进一步增大流量比  $[\text{N}_2]/[\text{SiH}_4]$ , 发光中心继续蓝移, 因为硅颗粒变得更小. 但此时的化学环境显然不利于非常小的硅

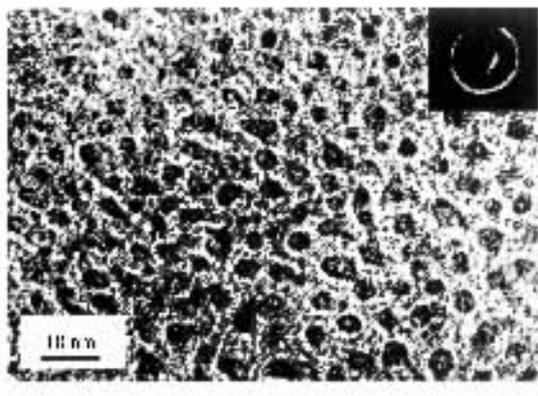


图5 典型的硅氮化物复合薄膜的 TEM 像

颗粒存活,颗粒密度会减小,因此发光强度趋弱.实验观察还肯定了发光来自于硅纳米颗粒而不是硅氮化物基体.首先,光致发光的强度和峰位强烈依赖于硅纳米颗粒的密度和尺寸大小,借助 TEM 可以很清楚地认定薄膜光致发光峰的蓝移是与颗粒尺寸的减小相关联的;其次,薄膜的光致发光特性十分稳定,无论是长时间激发,还是长时间暴露在空气中,都没有观察到其光致发光特性的改变.

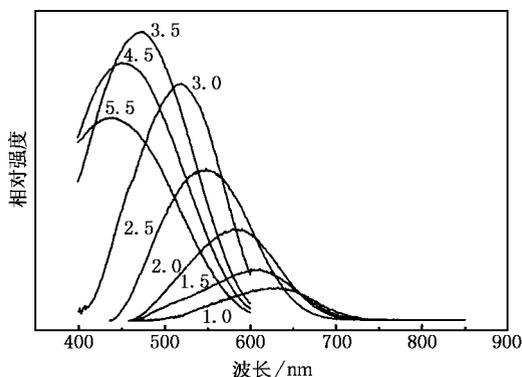
图6 硅氮化物薄膜的光致发光光谱随流量比  $N_2$  /  $SiH_4$  的变化

图7 给出两种复合薄膜的发光强度与光子能量的关系.与 Si-SiO<sub>x</sub> 薄膜相比较,相对惰性的氮离子使得硅纳米小颗粒更容易生成且存在,因此 Si-SiN<sub>x</sub>

薄膜中硅纳米颗粒的密度也更大.这种氮化物基体的复合薄膜在绿光和蓝光波段具有更为高效的光致发光特性,在能量为 2.6 eV 处的发光效率达到 Si-SiO<sub>x</sub> 复合薄膜的三倍以上.

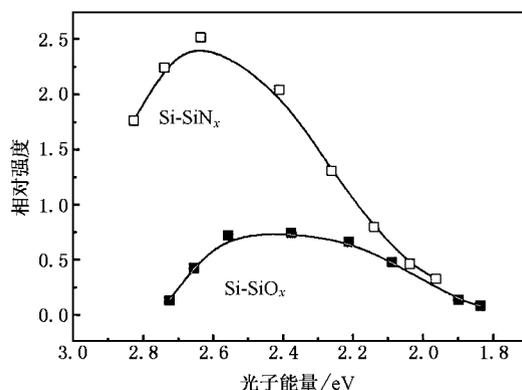


图7 硅氮化物薄膜和硅氧化物薄膜光致发光光谱的峰强度随峰位的变化

通过分析 TEM 像和光致发光光谱,还发现在纳米颗粒尺寸相当时,氮化硅基体的硅纳米颗粒复合薄膜比氧化硅基体的复合薄膜光致发光的波长更短.这个现象在目前阶段还难以给出定量的解释,但是起码可以推断这种复合薄膜发光特性是与基体的性质有关.另外,这两种体系的退火特性也有差异.Si-SiN<sub>x</sub> 复合薄膜在 600℃ 以下退火时它的发光峰位会持续蓝移,而 Si-SiO<sub>x</sub> 复合薄膜在 360℃ 时就开始发生红移.

## 4. 结 语

用电容耦合式 PECVD 在冷衬底上制备了 Si-SiN<sub>x</sub> 和 Si-SiO<sub>x</sub> 复合薄膜.500℃ 两分钟快退火后两种薄膜在可见光全波段都表现出十分优异的光致发光特性.Si-SiN<sub>x</sub> 复合薄膜在绿光和蓝光波段的光致发光效率表现更为优异.此项研究进展为今后开发连续可调的硅基发光器件做出了积极而且有益的探索.

[1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1045[2] Iacona F, Franzo G and Spinella C 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1295[3] Zacharias M, Heitmann J, Scholz R, Kahler U, Schmidt M and Blasing J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 661[4] Brongersma M L, Kik P G, Polman A, Min K S and Atwater H A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 351[5] Wang Y Q and Cao Z X 2003 *Nanotechnology* **14** 1235[6] Ching W Y 1982 *Phys. Rev. B* **26** 6610

# Low temperature fabrication of nanostructured Si-SiO<sub>x</sub> and Si-SiN<sub>x</sub> composite films and their photoluminescence features<sup>\*</sup>

Ji Ai-Ling Ma Li-Bo Liu Cheng Wang Yong-Qian

( State Key Laboratory of Surface Physics , Institute of Physics and Center for Condensed Matter Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 9 January 2004 ; revised manuscript received 18 March 2004 )

## Abstract

Silicon nanoparticles were fabricated in both silicon oxide and nitride matrices by using plasma-enhanced chemical vapor deposition , for which a low substrate temperature below 50°C has been found most favorable. High-density ( up to  $4.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  , from TEM micrograph ) amorphous silicon nanoparticles with an averaged size down to 3 nm have been obtained. Strong room-temperature photoluminescence was observed in the whole visible light range from the deposits that were post-annealed at 500°C for two minutes. Careful comparison shows that the Si-SiN<sub>x</sub> films provoke a significantly more effective photoluminescence than Si-SiO<sub>x</sub> films fabricated with similar processing parameters , especially in the green and blue light range. Their low-temperature procedure for fabricating light-emitting silicon structures opens up the possibility of manufacturing silicon-based tunable high-efficiency light-emitting devices.

**Keywords :** PECVD , cold substrate , silicon nanoparticles , photoluminescence

**PACC :** 6146 , 7855

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant Nos. 2002CB613505 and 2003AA302170 ) , and the Foundation of NSFC " Excellent Research Group " Program , China ( Grant No. 10134030 ) .