

# 基于 Si-rich $\text{SiN}_x$ / N-rich $\text{SiN}_y$ 多层膜结构的 量子点构筑及发光特性\*

黄 锐<sup>1)2)†</sup> 王旦清<sup>1)</sup> 宋 捷<sup>2)</sup> 丁宏林<sup>2)</sup> 王 祥<sup>2)</sup> 郭艳青<sup>2)</sup>  
陈坤基<sup>1)</sup> 徐 骏<sup>1)</sup> 李 伟<sup>1)</sup> 马忠元<sup>1)</sup>

1) (南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

2) (韩山师范学院物理与电子工程系, 潮州 521041)

(2009 年 9 月 22 日收到; 2010 年 3 月 22 日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相沉积法制备 Si-rich  $\text{SiN}_x$  / N-rich  $\text{SiN}_y$  多层膜, 分别使用热退火和激光辐照技术对多层膜进行退火, 以构筑三维限制、尺寸可控、有序的硅纳米晶. 实验结果表明, 经退火后, 纳米硅晶粒在 Si-rich  $\text{SiN}_x$  子层内形成, 其尺寸可由 Si-rich  $\text{SiN}_x$  子层厚度调控. 实验还发现, 激光辐照技术相比于热退火能更有效地改善多层膜的微结构, 提高多层膜的晶化率, 以激光技术诱导晶化的 Si-rich  $\text{SiN}_x$  / N-rich  $\text{SiN}_y$  多层膜作为有源层构建电致发光器件, 在室温下观察到了增强的电致可见发光, 并且发光效率较退火前提高了 40% 以上.

**关键词:** 氮化硅, 多层膜, 限制结晶, 纳米晶硅

**PACC:** 7865, 7360N, 4255

## 1. 引 言

在硅基发光材料的研究中, 研究者们发现, 当 Si 材料的尺寸减小到几纳米(与电子的德布罗意波长可相比拟)时, 呈现出明显的量子尺寸效应, 能极大的改善其光学特性, 特别是发光效率<sup>[1-3]</sup>. 正是这种新颖的物理特性使得硅基低维材料备受广泛关注. 在目前众多制备硅基纳米结构方法中, 采用 a-Si/ $\text{SiO}_x$ , a-Si/ $\text{SiN}_x$  多层膜结构结合激光晶化技术或热退火处理制备纳米晶无疑是最佳选择之一<sup>[3-6]</sup>. 这是因为在这种多层膜结构中, 纳米硅的尺寸能有效地通过 a-Si 子层的厚度来调控, 而密度和分布可由作为势垒层的  $\text{SiO}_x$  或  $\text{SiN}_x$  的厚度来控制, 同时作为势垒层的  $\text{SiO}_x$  或  $\text{SiN}_x$  对纳米硅也具有钝化作用. 这是通常的电化学腐蚀、离子注入等制备技术难以实现的. 另一方面, 采用多层膜结构如 nc-Si/a-Si $\text{N}_x$ , 通过势垒层的能量势垒对阱层载流子的限制作用, 可极大地提高其辐射复合概率, 改善发光效率<sup>[3]</sup>.

本文在前期氮化硅发光性质研究的基础上<sup>[7]</sup>,

提出采用 Si-rich  $\text{SiN}_x$  来代替 a-Si/ $\text{SiN}_x$  多层膜结构中的 a-Si 层, 通过热退化和激光晶化技术在 Si-rich  $\text{SiN}_x$  层中构筑三维限制、尺寸可控、有序的硅纳米晶, 并研究子层厚度对硅纳米晶粒尺寸的影响. 实验还发现, 激光辐照技术比热退火更能有效地提高多层膜的晶化度, 以激光技术诱导晶化的 Si-rich  $\text{SiN}_x$  / N-rich  $\text{SiN}_y$  多层膜作为有源层构建电致发光器件, 在室温下观察到了增强的电致可见发光.

## 2. 实验方法

利用等离子体化学气相沉积(PECVD)技术, 以  $\text{SiH}_4$  和  $\text{NH}_3$  作为反应气源, 淀积氮化硅基薄膜. 在实验过程中, 我们首先制备了一系列不同硅氮组分比的单层氮化硅薄膜, 并研究不同热退火温度对其微结构的影响, 确定不同硅氮组分比的单层氮化硅薄膜的晶化所需的退火温度. 样品制备过程所用的技术参数如下: 衬底温度为 250 °C, 功率为 30 W, 反应气压为 280 mTorr (1 Torr =  $1.33322 \times 10^2$  Pa),  $\text{NH}_3$  与  $\text{SiH}_4$  的流量比  $R$  为 50%, 67%, 80%, 85%

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB932202, 2007CB613401), 国家自然科学基金(批准号:60806046)资助的课题.

† E-mail: rhuang@hstc.edu.cn

和 92%, 其中  $R$  定义为  $\text{NH}_3/[\text{NH}_3 + \text{SiH}_4]$ . 薄膜厚度约 450 nm. 热退火法采用常规管式退火炉, 退火温度分别为 700, 800, 900, 950, 1000, 1050 和 1100 °C, 退火时间为 30 min, 退火过程通入  $\text{N}_2$  作为保护气体. 在此基础上选用较低的和较高的流量比  $R$ , 即高温下易晶化的 Si-rich  $\text{SiN}_x$  和无法晶化的 N-rich  $\text{SiN}_y$ , 分别作为阱层和势垒层制备 Si-rich  $\text{SiN}_x/\text{N-rich SiN}_y$  多层膜结构, 阱层厚度分别设计为 4, 6 和 8 nm 三种. 退火温度为 1000, 1050 和 1100 °C, 退火时间为 30 min. 在激光退火实验中, 采用 KrF 准分子激光辐照晶化方法, KrF 准分子脉冲激光器输出激光波长为 248 nm, 处于紫外波段, 脉冲宽度为 30 ns, 输出功率为 0—600  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . 采用 Raman 散射谱, 透射电子显微镜 (TEM) 来表征多层薄膜样品的结晶性质与微结构特性, 用 FluoroMax-2 荧光光谱仪测试样品的电致发光 (EL) 谱, 通过 HP4156C 半导体参数分析仪分析器件的电流-电压 ( $J$ - $V$ ) 特性.

### 3. 结果分析

图 1 给出 Si-rich  $\text{SiN}_x$  样品在不同退火温度条件下的拉曼谱, 由图可知, 经 1000 °C 以下退火的样品拉曼谱存在两个明显的谱峰, 峰位分别为 150  $\text{cm}^{-1}$  和 480  $\text{cm}^{-1}$ , 它们分别对应于非晶硅的类横向声学模式 (类 TA 模) 和类横向光学模式 (类 TO 模), 这表明 1000 °C 以下退火的样品均为非晶态结构. 但当样品经过 1100 °C 退火后, 在拉曼谱中类 TO 模对应的谱峰蓝移至 516  $\text{cm}^{-1}$ , 这表明样品发生晶化, 是一种纳米晶硅镶嵌于氮化硅介质层的两相结构.

图 2 给出 N-rich  $\text{SiN}_y$  样品在不同退火温度条

件下的拉曼谱, 可以看到 800 °C 退火下的样品没有呈现出明显的信号, 经 900 °C 以上退火的样品也只观察到对应于非晶硅的类 TA 模和类 TO 模, 并没有出现对应于晶化硅的类 TO 模, 这表明 N-rich  $\text{SiN}_y$  经高温退火后的结构仍为非晶态结构, 因此无法利用它来构筑硅纳米晶粒.

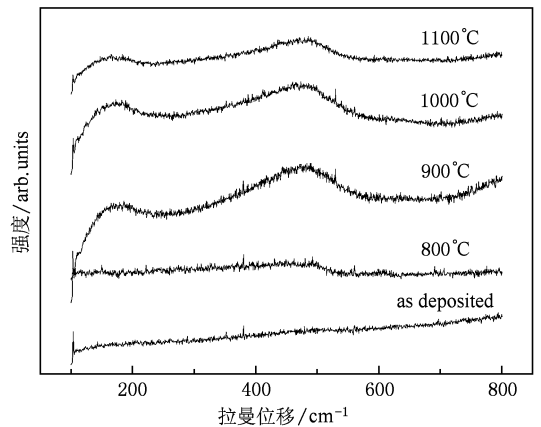


图 2 富氮氮化硅样品在不同退火温度条件下的拉曼谱

根据以上结果, 我们选择以上的 Si-rich  $\text{SiN}_x$  作为阱层, N-rich  $\text{SiN}_y$  作为垒层, 构建 Si-rich  $\text{SiN}_x/\text{N-rich SiN}_y$  多层膜结构. 图 3 给出了子层厚度为 4 nm 的 Si-rich  $\text{SiN}_x/\text{N-rich SiN}_y$  多层膜结构的剖面 TEM 图, 由图可清楚地看到阱层和垒层的厚度与我们设计的厚度一致, 并且其界面陡峭.

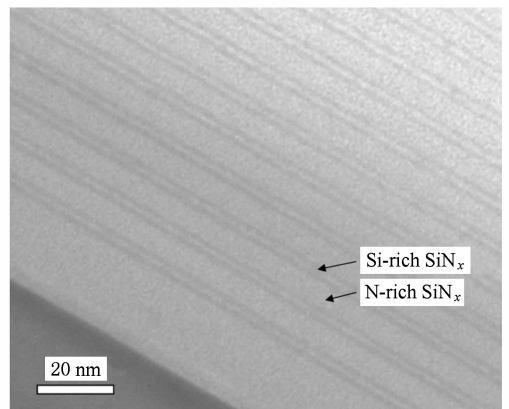


图 3 Si-rich  $\text{SiN}_x/\text{N-rich SiN}_y$  多层膜结构的剖面 TEM 图, 其中的插图为其高分辨 TEM 图

对不同阱层厚度的多层膜结构进行热退火. 图 4 给出不同阱层厚度的多层膜在 1100 °C 退火的拉曼谱, 由图可看出, 不同阱层厚度的多层膜均出现明显的晶化纳米硅类 TO 模谱峰, 根据以上热退火对单层氮化硅薄膜微结构影响的分析, 可以确定出

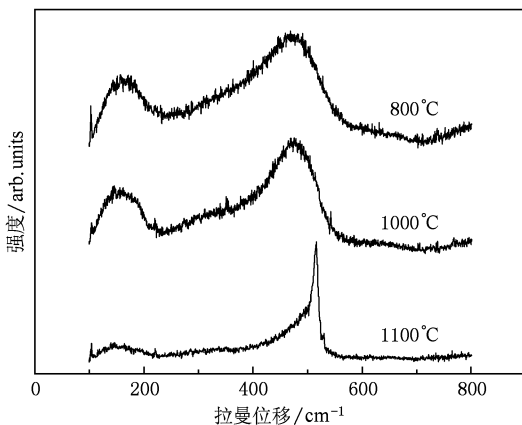


图 1 Si-rich  $\text{SiN}_x$  样品在不同退火温度条件下的拉曼谱

现的硅纳米晶类 TO 模谱峰来自于 Si-rich SiN<sub>x</sub> 阱层. 可以看到, 随着阱层厚度的减小, 晶化峰的半高宽变大, 并且峰位发生红移, 这表明阱层中的晶化率及硅纳米晶粒尺寸随阱层厚度的减小而变小, 这是限制性晶化作用的结果<sup>[3-4]</sup>. 通过对拉曼谱的分峰拟合, 计算了不同阱层厚度下样品的晶化率. 晶化比率的定义为<sup>[8]</sup>:  $X_c = I_c / (I_c + I_a)$ , 其中  $I_c$  和  $I_a$  分别对于晶体硅高斯峰、非晶高斯峰的积分面积. 结果表明在热退火的样品中, 随阱层厚度从 8 nm 减小至 4 nm, 晶化比率  $X_c$  从 56% 降至 27%. 根据拉曼频移量, 可估计晶粒尺寸的大小, 由于利用声子限制模型计算得到晶粒尺寸小于 4 nm, 我们采用键极化模型估计晶粒尺寸<sup>[9]</sup>, 即  $\Delta\omega = -A(a/d)^\gamma$ , 其中  $\Delta\omega$  为纳米硅的 TO 模式峰位相对于单晶硅的 TO 模式峰位的拉曼频移,  $A$  和  $\gamma$  为常数,  $A = 47.41 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 1.44$ ,  $a$  为晶体硅的点阵常数,  $a = 0.357 \text{ nm}$ ,  $d$  为球形晶粒直径的尺寸. 计算结果表明, 随子层厚度从 8 nm 减小至 4 nm, 硅纳米晶尺寸也相应地由 2.1 nm 减小至 1.5 nm, 小于我们设计的 Si-rich SiN<sub>x</sub> 阱层厚度. 这一方面是因为受到 N-rich SiN<sub>x</sub> 垒层的限制, 阱层中硅晶粒尺寸与单层膜相比要小 1 nm 说明这一点, 另一方面, 由于氮化硅中硅原子的迁移率很低, 导致退火过程中硅原子难以聚集, 从而无法促进晶粒的进一步长大.

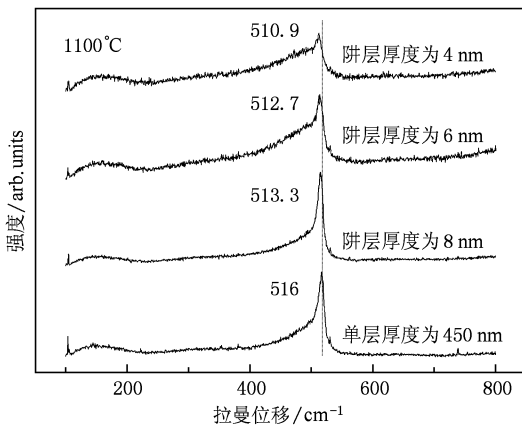


图4 阱层厚度为 4、6 和 8 nm 的多层膜在 1100 °C 退火的拉曼谱

选取阱层厚度为 4 nm 的样品进行激光辐照, 图 5 示出经过不同激光能量辐照后的样品拉曼谱, 可以看到当激光能量密度达到 475 mJ/cm<sup>2</sup> 时, 有纳米硅的晶化峰形成, 其峰位位于 515 cm<sup>-1</sup>, 随能量密度的进一步提高, 晶化峰的半高宽明显变小, 同样通过对拉曼谱的分峰拟合, 计算了不同激能量密度

下样品的晶化率. 结果表明在激光辐照的样品中, 随能量密度从 475 mJ/cm<sup>2</sup> 提高至 554 mJ/cm<sup>2</sup>, 晶化比率  $X_c$  从 23% 增加到 45%. 对于阱层厚度同样为 4 nm 的样品, 我们发现经激光辐照的样品的晶化率 (45%) 明显高于经 1100 °C 热退火的样品 (27%), 且其拉曼谱类 TO 模峰较经 1100 °C 热退火的样品蓝移, 这说明硅纳米晶长大. 由此可见, 激光辐照更有利于改善薄膜的微结构, 制备高晶化率的硅纳米晶薄膜.

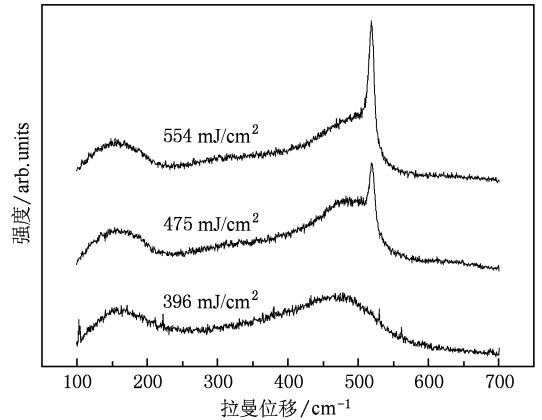


图5 阱层厚度为 4 nm 的样品经不同激光能量辐照后的拉曼谱

选取经激光能量密度为 554 mJ/cm<sup>2</sup> 辐照后的样品作为发光有源层, 构建发光器件, 其中采用 ITO (方块电阻为 50 Ω/□) 膜作为阳极, 金属铝 (Al) 薄膜作为阴极. 图 6 为原始样品和经激光辐照后样品在 9 V 的正向偏置电压下的电致发光 (EL) 谱, 由图可见, 经激光辐照后样品的 EL 强度得到显著增强. 通过计算 EL 积分强度与注入电流密度之比, 得到

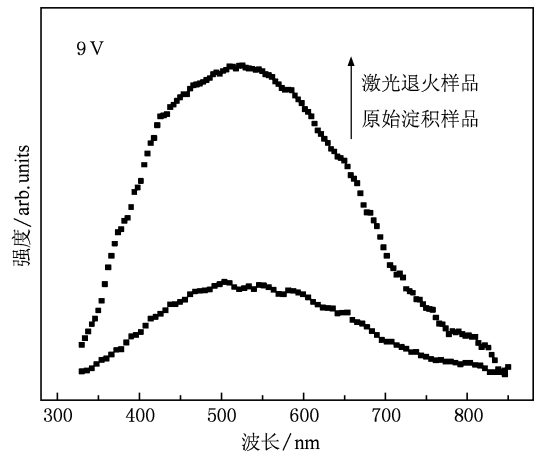


图6 原始样品和经激光能量密度为 554 mJ/cm<sup>2</sup> 辐照的样品在 9 V 的正向偏置电压下的电致发光谱, 对应的注入电流密度分别为 0.75 A/cm<sup>2</sup> 和 1.75 A/cm<sup>2</sup>

经激光辐照的样品其电致发光效率比原始样品提高了 40% 以上. 结合以上对样品的微结构分析, 我们认为纳米晶硅的形成及较高的晶化率是 EL 增强的原因之一, 相关研究还在继续当中.

#### 4. 结 论

在研究热退火行为对单层氮化硅薄膜微结构影响的基础上, 制备 Si-rich  $\text{SiN}_x/\text{N-rich SiN}_y$  多层膜, 并使用热退火和激光辐照技术对多层膜进行退

火. 实验发现, 经退火后, 纳米硅晶粒在富硅氮化硅阱层内形成, 其尺寸可由 Si-rich  $\text{SiN}_x$  阱层厚度调控, 对于同样的阱层厚度, 激光辐照技术比热退火更能有效地提高多层膜的晶化率, 以激光技术诱导晶化的 Si-rich  $\text{SiN}_x/\text{N-rich SiN}_y$  多层膜作为有源层构建电致发光器件, 获得增强的电致可见发光, 并且其发光效率比未退火样品提高了 40% 以上. 实验结果表明采用激光技术诱导晶化是一条能够有效改善薄膜晶化率、提高硅基材料发光效率的途径.

- 
- [1] Wang M, Li D, Yuan Z, Yang D, Que D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 131903
- [2] Hao H L, Wu L K, Shen W Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **92** 121922
- [3] Chen K, Huang X, Xu J, Feng D 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069
- [4] Liu Y, Chen K, Qiao F, Huang X, Han P, Qian B, Ma Z, Li W, Xu J, Chen K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5403 (in Chinese)  
[刘艳松、陈 铠、乔 峰、黄信凡、韩培高、钱 波、马忠元、李 伟、徐 骏、陈坤基 2006 物理学报 **55** 5403]
- [5] Zacharias M, Blasing J, Veit P, Tsybeskov L, Hirschman K, Fauchet P M, 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2614
- [6] Qin G G, Chen Y, Ran G Z, Zhang B R, Wang S H, Qin G, Ma Z C, Zong W H, Ren S F 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 11751
- [7] Huang R, Chen K J, Dong H P, Wang D Q, Ding H L, Li W, Xu J, Ma Z Y, Xu L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 111104
- [8] Kamei T, Stradins P, Mastsuda A, 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1707
- [9] Zi J, Buscher H, Falter C, Ludwig W, Zhang K, Xie X 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 200

# Fabrication and luminescence properties of Si quantum dots based on Si-rich SiN<sub>x</sub> /N-rich SiN<sub>y</sub> multilayer \*

Huang Rui<sup>1)2)†</sup> Wang Dan-Qing<sup>1)</sup> Song Jie<sup>2)</sup> Ding Hong-Lin<sup>2)</sup> Wang Xiang<sup>2)</sup> Guo Yan-Qing<sup>2)</sup>  
Chen Kun-Ji<sup>1)</sup> Xu Jun<sup>1)</sup> Li Wei<sup>1)</sup> Ma Zhong-Yuan<sup>1)</sup>

1) (State Key Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Department of Physics and Electrical Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China)

(Received 22 September 2009; revised manuscript received 22 March 2010)

## Abstract

SiN-based multilayers were prepared in a plasma enhanced chemical vapor deposition system followed by subsequently thermal annealing and laser irradiation with the aim of fabrication three-dimensional constrained, size-controlled and well-regulated Si nanocrystals. The experimental results show that Si nanocrystals grow in the Si-rich SiN sublayer. Furthermore, the grain size can be controlled according to the thick of Si-rich SiN. It is also found that the crystalline fraction of the multilayers irradiated by laser is significantly higher than that by thermal annealing. The devices that employing the laser-irradiated multilayer as luminescent active layer exhibit an enhanced visible electroluminescence and the external quantum efficiency is improved by 40% in comparison with the device without annealing.

**Keywords:** silicon nitride, multilayer, constrained crystallization, Si nanocrystals

**PACC:** 7865, 7360N, 4255

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2006CB932202, 2007CB613401), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60806046).

† E-mail: rhuangju@gmail.com