

氮化硅薄膜中硅纳米颗粒的形成机制研究*

邹祥云¹⁾²⁾ 苑进社^{1)2)†} 蒋一祥¹⁾²⁾

1) (重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 400047)

2) (重庆市高校光学工程重点实验室, 重庆 400047)

(2011年10月23日收到; 2011年12月17日收到修改稿)

采用等离子体增强化学气相沉积技术, 以 SiH_4 作为硅源, NH_3 和 N_2 共同作为氮源, 在单晶硅衬底上制备了不同的氮化硅薄膜. X 射线衍射分析薄膜晶体结构, 通过计算晶格尺寸大小证明了纳米硅颗粒的存在. 傅里叶变换红外光谱分析了薄膜中的键合作用的变化并结合化学反应过程对氮化硅薄膜中纳米硅颗粒的形成机制进行了研究, 发现 Si-Si 键作为硅纳米颗粒的初始位置, 当反应朝着生成 Si-Si 的方向进行时, 可以促进氮化硅薄膜中硅纳米颗粒的形成. X 射线衍射分析和光致发光实验结果表明 Si-Si 键浓度增大时, 所形成的纳米硅颗粒的尺寸和浓度都随之增大.

关键词: 等离子体增强化学气相沉积技术, 氮化硅薄膜, 纳米硅颗粒, 键合作用

PACS: 81.07.-b, 81.07.Bc

1 引言

由于纳米尺寸导致的量子限域效应, 纳米晶硅和多孔硅中纳米级硅颗粒的能带间隙宽度明显增大, 其较强的室温可见发光现象在光电子器件方面具有较高的实用价值^[1]. 纳米晶硅薄膜的稳定性及工艺上与集成电路的兼容性^[2], 使得纳米硅结构的制备和发光特性的研究一直受到人们的关注. 作为纳米硅的镶嵌介质, 氮化硅 (SiN_x) 具有和氧化硅接近的临界击穿电场 ($7 \times 10^6 - 10 \times 10^6 \text{ V/cm}$), 但其带隙宽度 (5.3 eV) 比氧化硅带隙 (9 eV) 窄, 为纳米硅中电子和空穴的传输提供了较低的界面势垒, 该特性对纳米硅电致发光器件中载流子的注入极为有利^[3,4]. 在当前的研究中等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 技术是实现镶嵌在氮化硅中的纳米硅 (纳米硅/氮化硅) 薄膜制备的常用技术. 已有研究报道在单层氮化硅薄膜的基础上, 制备出了 N-rich SiN_x / Si-rich SiN_x 多层膜, Si-rich SiN_x 作为纳米晶硅颗粒的势阱层, 使硅颗粒的能级在其中出现了量子化, 在 Si-rich SiN_x 层中实现了硅纳

米颗粒的可控生长, 有效提高了硅基材料的发光效率^[5,6]. 近期研究表明, 采用 N_2 和 NH_3 共同作为氮源, 通过改变 NH_3 流量和 N_2 流量制取的富氮的氮化硅薄膜中也能实现所镶嵌的纳米硅颗粒的可控生长^[7,8]. 此外, 也有研究结果显示, 采用 N_2 和 NH_3 共同作为氮源时, 当增大 N_2 流量时, 可以增加薄膜中纳米硅颗粒的成分^[9]. 因此, 深入研究 PECVD 技术所制备的氮化硅薄膜中硅纳米硅颗粒的形成机制很有必要. 本文采用以 NH_3 和 N_2 共同作为氮源, 用 PECVD 技术在单晶硅衬底上生长氮化硅薄膜, 通过测量在不同氮气流量下所制备的富氮的氮化硅薄膜的晶体结构、键合作用以及光致发光特性, 对氮化硅薄膜中硅纳米颗粒的形成机制进行了分析.

2 实验

采用 PECVD 技术制备内嵌有纳米硅颗粒的氮化硅薄膜, 射频功率为 100 W, 生长温度为 200 °C, 反应室压强为 180 Pa. 样品的生长衬底为单面抛光

* 重庆高校创新团队基金 (批准号: 201013) 资助的课题.

† E-mail: cqnyuy@yahoo.cn

的单晶硅片 Si (111), 采用 Ar 稀释的 5% 的 SiH₄ 作为硅源, 采用 N₂ 和 NH₃ 的混合气体作为氮源, 保持 SiH₄ 和 NH₃ 的气体流量分别为 100 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 40 sccm 不变, 使 N₂ 的流量分别为 30, 60, 75, 100 sccm, 制备不同的氮化硅薄膜样品. 本次实验采用 DX-2600 (Cu K α radiation) X 射线衍射仪 (XRD) 测量了不同薄膜样品的晶体结构, 采用岛津 FTIR-8400S 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 测量了不同样品中各键合作用, 采用 248 nm KrF 准分子激光器作为激发光源, 用 Ocean Optics 4000 型光纤光谱仪为探测器, 对不同样品在室温下的光致发光特性进行了研究.

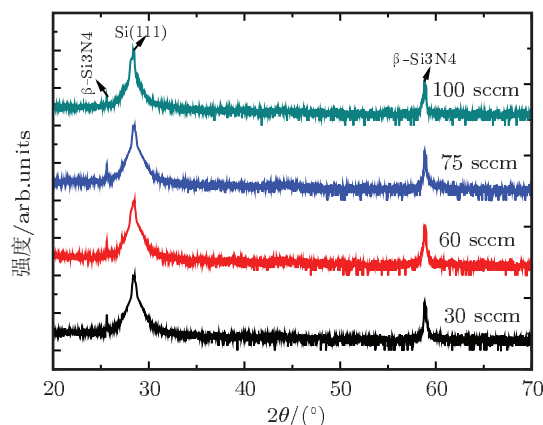


图 1 不同 N₂ 下流量样品的 XRD 图

表 1 不同气体流量下样品中硅颗粒的晶格尺寸

N ₂ 流量/sccm	半高宽/(°)	衍射角/(°)	d/nm
30	2.2	28.41	4.105476
60	2	28.42	4.516373
75	2	28.39	4.515096
100	1.81	28.45	4.991881

3 结果与分析

3.1 薄膜晶体结构分析

图 1 为不同 N₂ 流量制备的样品的 XRD 图. 由图可以看出, 在各个样品的 XRD 出现的峰位和形状基本一致, 而且都出现了 Si (111), β -Si₃N₄ 的衍射峰, 说明在氮化硅薄膜中均产生了晶体硅颗粒和 β -Si₃N₄ 颗粒. 由较强的 Si (111) 衍射峰可以看出, 在氮化硅薄膜中出现结晶化程度比较高的晶体硅颗粒, 与衬底单晶硅片 Si (111) 的生长方向一致, 可见晶体硅颗粒的生长方式是按照衬底的晶向择优取向生长. 对各个样品的 Si (111) 衍射峰进行洛伦兹拟合, 可得半高宽 $\Delta(2\theta)$ 如表 1, 并由谢乐公式^[10]

$$d = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta) \cos(\theta)}$$

算出各个样品中硅晶体颗粒的尺寸大小如表 1, 其中 $k = 0.9$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, $\Delta(2\theta)$ 为衍射峰的半高宽, θ 即为衍射峰所对应的角度 (转化为弧度计算). 从表 1 可以看出, 所形成的硅团簇的尺寸均为纳米级尺寸, 说明所形成的硅团簇为纳米晶硅颗粒, 且实验结果还显示, 随着气体流量的增大, 薄膜中所形成的纳米晶硅颗粒尺寸大致呈逐渐增大的趋势. 纳米晶硅的成核中心体积越大, 纳米晶硅颗粒尺寸越大^[11]. 因此, 可以认为随着 N₂ 流量的增大, 纳米晶硅的成核中心体积增大, 从而使得最终形成的纳米晶体硅颗粒的尺寸也随之增大.

3.2 薄膜中的键合作用

图 2 为在其他制备条件不变的情况下, 仅改变 N₂ 流量分别为 60, 75, 100 sccm 时制备的三个样品, 采用 FTIR 测得各薄膜样品的红外光谱. 由图 2 红外光谱中各个吸收峰强度随 N₂ 流量的变化可以看到各个键合作用的变化情况, 其中 842—884 cm⁻¹ 的强吸收带与 Si—N 键的伸展模式相关, 2099—2201 cm⁻¹ 的吸收峰对应于 Si—H 键的伸展模式, 3344—3365 cm⁻¹ 的吸收峰归结于 N—H 键

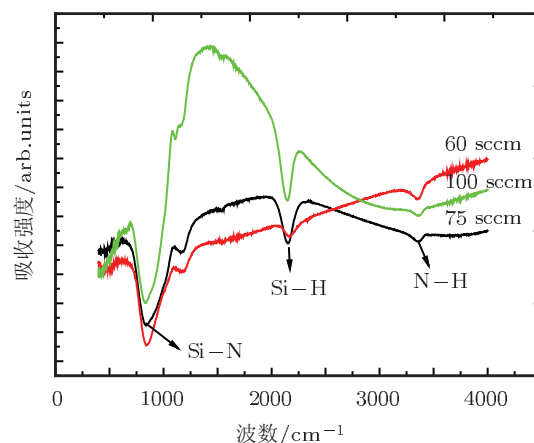
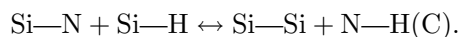
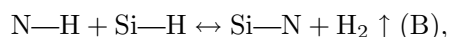
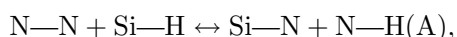


图 2 不同 N₂ 下流量样品的 FTIR

的伸展模式^[12]. 可以看出, 随着 N₂ 流量的增多, Si—N 含量逐渐减少, Si—H, N—H 含量先增大, 然

后减小. PECVD 制取氮化硅薄膜属于化学合成, 因此在 SiH_4 作为硅源, N_2 和 NH_3 的混合气体作为氮源时, 存在以下反应^[8]



测试结果表明所制备的薄膜中含有 Si—N , N—H , Si—H 和 Si—Si 键. 同时发现, 当 N_2 流量增多时, N—N 浓度增大, 则 (A) 正向反应速率增大, 即生成 Si—N 和 N—H , 从而促使 (B) 和 (C) 反应也向正向进行. 而实验结果显示, 随着 N_2 流量的增大, Si—N 含量逐渐减少, 说明 (B) 正向进行的反应速率小于 (C), 即生成的 Si—N 比反应消耗的 Si—N 少. 因此, 当 N_2 流量增多, N—N 浓度增大时, 会较大程度地促进 (C) 反应的正向进行, 促进 Si—Si 的大量生成. XRD 实验结果表明, 随着 N_2 流量的增大, 纳米晶硅的成核中心体积增大, 从而使得最终形成的纳米晶体硅颗粒的尺寸也随之增大. 而在整个生长过程中, 初始位置通常首先聚合为成核中心, 然后再形成纳米团簇, 初始位置浓度越大, 聚合为核的几率越高, 成核中心的体积也越大. 因此可以认为增大 N_2 气体流量时, 浓度随之增大的 Si—Si 正是硅纳米颗粒的初始位置. 由此可见, 可逆反应 (C) 的正方向则是薄膜中形成硅纳米团簇初始位置的方向, 通过增大 N_2 气体流量可以促进该反应的正向进行. 此外, 图 2 还显示, 随着 N_2 流量的增多, Si—H , N—H 含量先增大, 后减小. 这是因为随着各个反应的进行, 薄膜中一开始会形成大量的 Si— 悬挂键, 对 H 具有很强的吸附性, 因此, 有大量的 Si—H 产生^[13]. 各个反应的正向进行, Si—H 作为反应物会被消耗, 故随着 N_2 流量的增多, 各个正向反应速率的增大, 由悬挂键形成的 Si—H 将比反应消耗的 Si—H 少, 从而使 Si—H 先增大后减少. 而 N—H 作为 (A) 反应和 (C) 反应的产物, 随着反应的进行, 会使得 N—H 浓度增大, 但是当 N_2 流量继续增大时, N—H 浓度开始减小. 分析认为可能与影响反应的其他因素有关.

3.3 不同薄膜样品光致发光特性

综上所述, Si—Si 是薄膜中纳米晶体硅颗粒形成的初始位置, 且混合气体中 N_2 流量增大时, 晶体硅颗粒的尺寸随之增大. 因此改变 N_2 流量, 不仅可以改变生成 Si—Si 的化学反应速率, 而且还可以进

一步改变所形成的纳米晶体硅颗粒的尺寸大小. 为了进一步研究薄膜中纳米硅颗粒与 N_2 流量之间的关系, 我们在室温下研究了不同样品的光致发光特性, 所得的光致发光谱 (PL) 见图 3. 从图 3 可以看出, 样品在 620 nm 到 670 nm 范围内出现了一系列的发光峰, 各个样品的 PL 谱峰位和峰型基本相同, 且在 636 nm 处出现了最强发光峰, 接着在 647, 629, 656, 664, 623, 668 nm 依次出现了强度逐渐减小的峰. 结果表明, 在 248 nm KrF 激光器激发下, 薄膜中辐射复合产生光子的能量主要为 1.94 eV, 并且在附近还出现了一系列分立的发光谱, 因此存在分立的发光峰. 由 XRD 分析可知, 在薄膜中存在纳米级的晶体硅颗粒, 因此硅纳米颗粒在薄膜中形成量子点具有有限域效应^[14,15], 能级呈现量子化分布并伴随一系列分立的能级, 由于能级的离散化和能带的重整化还会出现带隙的展宽或者收缩, 并伴随着一系列量子化的光子能量^[16,17], 这与 PL 谱的实验结果相符合的. 这也进一步说明薄膜中纳米硅颗粒的存在, 且辐射复合光子是由纳米硅颗粒产生. 从实验结果还可以看出, 随着 N_2 流量增大, 各个样品的发光强度呈大致增强的趋势. 这说明 N_2 流量增大, Si—Si 浓度增大, 使纳米硅颗粒成核中心浓度也增大, 最终生成的纳米硅颗粒的浓度也将增大. 可见通过增大 N_2 流量, 促进 Si—Si 的生成, 不仅可以增大硅纳米颗粒成核中心的体积, 而且可以增大成核中心的浓度, 进而促进硅纳米颗粒的形成.

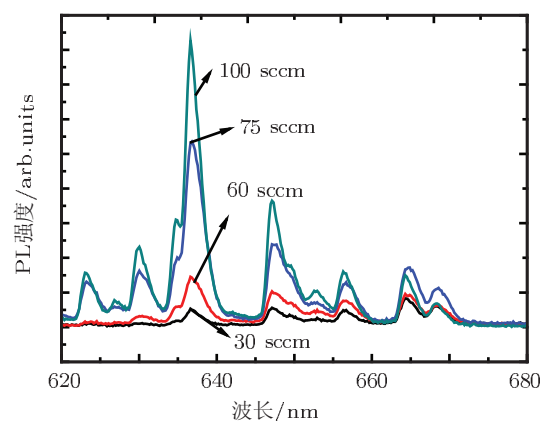


图 3 不同 N_2 流量下样品的光致发光谱

4 结论

采用 PECVD 技术, 以 NH_3 和 N_2 共同作为氮源, 在单晶硅衬底上生长氮化硅薄膜. 通过测量在不同 N_2 流量下所制备的富氮的氮化硅薄膜的

晶体结构、键合作用以及光致发光特性,对氮化硅薄膜中硅纳米颗粒的形成机制进行了分析,得出 PECVD 制备氮化硅薄膜中纳米硅颗粒形成的机制,即 Si—Si 键作为硅纳米颗粒的初始位置.当控制参量使化学反应朝着 Si—Si 键浓度增大的

方向进行时,不仅可以增大生成的硅纳米颗粒的浓度,还可以增大硅纳米颗粒的尺寸大小,这对采用 PECVD 技术实现氮化硅薄膜中硅纳米颗粒的可控生长具有重要的意义.

-
- [1] Zhao X, Schoenfeld O, Kusano J, Aoyagi Y, Sugano T 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** 649
- [2] Zhu M F, Chen G, Xu H Z, Han Y Q 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1645 (in Chinese) [朱美芳, 陈国, 许怀哲, 韩一琴 1997 物理学报 **46** 1645]
- [3] Ma Z X, Liao X B, Cheng W C, Yue G Z, Wang Y Q, He J, Kong G L 1998 *Science in China Ser. A* **28** 555 (in Chinese) [马智训, 廖显伯, 程文超, 岳国珍, 王永谦, 何杰, 孔光临 1998 中国科学 (A 辑) **28** 555]
- [4] Yu W, Wang B Z, Lu W B, Yang Y B, Han L, Fu G S 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1320
- [5] Ding W C, Liu Y, Zhang Y, Guo J C, Zuo Y H, Cheng B W, Yu J Z, Wang Q M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 7
- [6] Huang R, Wang D Q, Song J, Ding H L, Wang X, Guo Y Q, Chen K J, Xu J, Li W, Ma Z Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5823 (in Chinese) [黄锐, 王旦清, 宋捷, 丁宏林, 王祥, 郭艳清, 陈坤基, 徐骏, 李伟, 马忠元 2010 物理学报 **59** 5823]
- [7] Mercaldo L V, Veneri P D, Esposito E M, Usatii E M I, Privato C 2009 *Mater. Sci. Engin. B* **5** 74
- [8] Rusli L K, Yu M B, Ding L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 061105
- [9] Murata T, Miyagawa Y, Matsuura M, Asai K, Miyatake H 2010 *Japan. J. Appl. Phys.* **49** 08JF08
- [10] Zhai G J, Yang J S, Cue N, Wang X S 2000 *Thin Solid Films* **366** 121
- [11] Song J, Guo Y Q, Wang X, Ding H L, Huang R 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7378 (in Chinese) [宋捷, 郭艳清, 王祥, 丁宏林, 黄锐 2010 物理学报 **59** 7378]
- [12] So Y H, Huang S J, Conibeer G, Green M A 2011 *Thin Solid Films* **30** 137
- [13] Kim B H, Cho C H, Kim T W, Park N M, Sung G Y, Park S J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 091908
- [14] Ren Y L, Weber K J, Nursam N M, Wang D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 202907
- [15] Esposito E M, Mercaldo L V, Veneri P D, Lancellotti L, Privato C 2010 *Energy Procedia* **2** 159
- [16] Yu W, Zhang L, Zhen L F, Yang Y B, Han L, Fu G S 2007 *Chin. J. Luminescence* **28** 913 (in Chinese) [于威, 张丽, 甄兰芳, 杨彦斌, 韩理, 傅广生 2007 发光学报 **28** 913]
- [17] Sheoran M, Kim D S, Rohatgi A, Dekkers H F W, Beaucarne G, Young M, Asher S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 172107

The formation mechanism of the silicon nano-clusters embedded in silicon nitride*

Zou Xiang-Yun¹⁾²⁾ Yuan Jin-She^{1)2)†} Jiang Yi-Xiang¹⁾²⁾

1) (*Department of Physics, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China*)

2) (*The Key Laboratory of Optical Engineering, Chongqing 400047, China*)

(Received 23 October 2011; revised manuscript received 17 December 2011)

Abstract

The silicon nitride films are prepared on c-Si substrates by plasma enhanced chemical deposition (PECVD) with silane as the silicon source in mixture gas (N_2/NH_3) as the nitrogen source. We prepare different kinds of films at different flow rates of the nitrogen with other conditions kept the same. X-ray diffraction (XRD) is employed to analyze the crystal structure, and the existence of the silicon nanoparticles embedded in the silicon nitride film is verified according to the calculation of the lattice size. Fourier transform infrared spectra are employed to probe the concentration evolutions of various chemical bonds with the flow rate of the nitrogen, with which by combining the chemical reaction process, the formation mechanism of the silicon nano-clusters embedded in silicon nitride is investigated. The results show the initial positions of silicon nanoparticles are conducive to the formation of silicon nanoparticles when the chemical reaction proceeds towards the direction in which the Si—Si bonds form. In addition, XRD analysis and photoluminescence characteristics show that the size and the concentration of the embedded nanoparticles increase with the flow rate of the nitrogen increasing.

Keywords: PECVD, silicon nanoparticles, silicon nitride, chemical bonds

PACS: 81.07.-b, 81.07.Bc

* Project supported by Foundation for the Creative Research Groups of Higher Education of Chongqing, China (Grant No. 201013).

† E-mail: cqnuy@yahoo.cn