

发光纳米硅/二氧化硅多层膜的特性与 氢气氛退火的影响^{*}

夏正月 韩培高 韦德远 陈德媛 徐 骏[†] 马忠元 黄信凡 陈坤基

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2007 年 4 月 2 日收到, 2007 年 4 月 16 日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相沉积法制备了氢化非晶硅/二氧化硅多层膜, 通过两步热退火的方法获得了尺寸可控的纳米硅/二氧化硅多层结构, 晶粒尺寸约为 4 nm, 在室温下观察到了较强的光致可见发光, 其发光峰位于 750 nm. 在此基础上, 发现合适的氢气氛退火能有效地提高材料的发光强度. 电子顺磁共振实验表明氢气氛退火有效地降低了纳米硅中的非辐射复合中心而导致发光效率的提高.

关键词: 纳米结构, 光学性质, 复合

PACC: 7865, 7865H

1. 引 言

随着微电子技术与信息技术的不断发展, 对高容量信息的高速传输提出了更高的要求, 而实现硅基光电子集成是可能的解决途径之一, 因而国际上对硅基发光材料的研究日益重视和关注. 随着对多孔硅与纳米硅发光性质研究的深入进行^[1], 人们意识到利用硅基低维结构可以有效地提高硅基材料的发光效率, 而其中一个很重要的体系就是纳米硅/二氧化硅和纳米硅/氮化硅多层膜结构^[2-4]. 迄今已有各种理论模型, 如量子限制效应^[5], 纳米硅界面态^[2, 6]等, 被提出来阐述其中发光机理.

尽管已有大量工作报道了纳米硅/二氧化硅多层结构中的光致发光, 但对于实际应用而言, 目前的发光效率依然很低, 为了进一步探索提高硅基纳米材料发光强度的有效途径, 就需要深入了解纳米硅/二氧化硅多层结构中的辐射复合与非辐射复合过程. 在先前的工作中, 我们发现氢等离子体处理可以有效地改善非晶硅薄膜的结构并导致硅基发光强度的增强^[7], 但对其增强机理仍不清晰. 本文利用等离子化学气相沉积技术制备的氢化非晶硅/二氧化硅

多层膜结构, 采用热退火手段获得纳米硅/二氧化硅多层结构, 研究了多层膜的微结构与发光特性, 进而利用不同温度下氢气氛退火技术使得纳米硅/二氧化硅多层结构的发光强度有了明显地增强, 并通过电子顺磁共振实验研究了氢气氛退火对纳米硅/二氧化硅中的非辐射复合中心的影响.

2. 实 验

40 周期的氢化非晶硅/二氧化硅($a\text{-Si:H/SiO}_2$)多层结构在常规射频等离子体增强化学气相沉积(PECVD)系统中连续淀积而成. 其中 $a\text{-Si:H}$ 子层由硅烷(8 sccm)和氩气混合气体反应制备而成, 反应气压为 233 mTorr(1 Torr = 1.33322×10^2 Pa), 在 $a\text{-Si:H}$ 膜淀积之后, 27 sccm 的氧气被引入反应腔进行原位等离子体氧化, 获得 SiO_2 子层, 此时反应气压为 327 mTorr. 在制备过程中, 射频功率为 30 W, 而衬底温度控制在 250 °C. 图 1 给出了原始生长的 $a\text{-Si:H/SiO}_2$ 多层膜的剖面投射电子显微镜照片, 可以看出, 所制备的多层膜样品具有良好的周期结构与陡峭的界面, 多层结构中的 $a\text{-Si:H}$ 和 SiO_2 子层厚度分别为 4 nm 和 7 nm.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 90301009, 60425414), 国家重大基础研究计划(批准号: 2007CB613401)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2006715)资助的课题.

[†] 通讯作者.

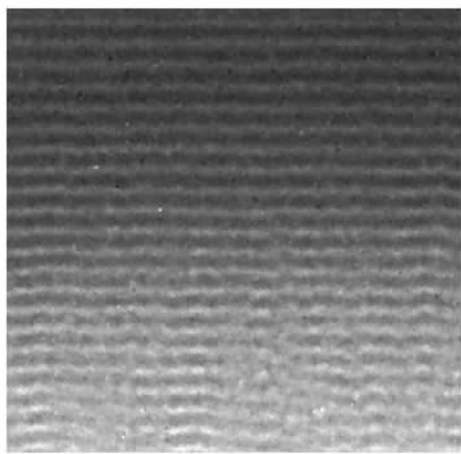


图1 原始生长的非晶硅/二氧化硅多层膜的剖面 TEM 照片

制备出的 $a\text{-Si:H/SiO}_2$ 样品依次经过 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 退火脱氢 0.5 h , $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火 1 h (均为氮气保护气氛) 形成纳米硅/二氧化硅多层膜结构. 接着将形成的 $nc\text{-Si/SiO}_2$ 样品分别在 300 到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的纯氢气气氛下退火一个小时. 利用 Jobin Yvon Horiba HR 800 拉曼光谱仪测试样品的拉曼光谱, 室温下的光致发光谱测试是在 488 nm Ar^+ 激光激发下进行的. 氢气气氛退火后的样品的顺磁缺陷态在室温下利用 Bruker EMX10/12 电子顺磁共振 (ESR) 仪测得.

3. 结果与讨论

原始淀积的 $a\text{-Si:H/SiO}_2$ 多层膜经过热退火处理后, 非晶硅层晶化形成了纳米硅晶粒. 图 2 是 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火后的多层膜样品的剖面 TEM 照片, 图中显示在热退火后, 多层膜的周期性结构依然保持良好, 同时可以清晰地看到在原始非晶硅子层中镶嵌着大量纳米硅晶粒, 其平均尺寸与原始淀积 $a\text{-Si:H}$ 子层厚度相近, 约为 4 nm , 而在相应的拉曼散射谱 (图 3) 中可以观察到位于 518 cm^{-1} 的晶化硅的 TO 声子模, 表明在多层膜中的非晶硅确实发生了晶化, 形成了 $nc\text{-Si/SiO}_2$ 多层结构, 而所形成的 $nc\text{-Si}$ 尺寸受到了多层膜中非晶硅子层厚度的限制^[8].

在热退火后形成的 $nc\text{-Si/SiO}_2$ 多层结构样品中观测到了室温下的光致可见发光信号, 如图 4 所示, 其发光峰位于 750 nm , 半高宽约为 130 nm . 这与先前的报道是一致的, 一般认为, 这个发光峰来源于纳米硅/二氧化硅界面处的硅氧双键 (Si=O) 的辐射复合发光^[9]. 为了进一步提高 $nc\text{-Si/SiO}_2$ 多层膜的发光效

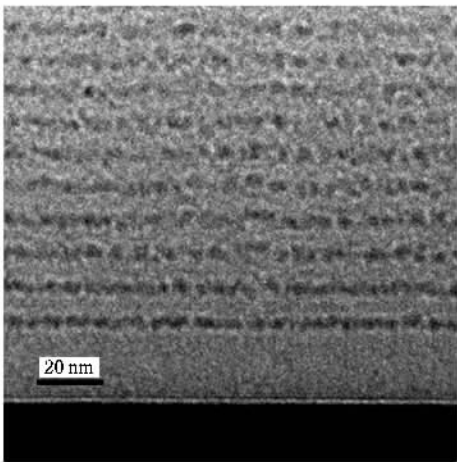


图2 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火后纳米硅/二氧化硅多层膜的剖面 TEM 照片 (从原始非晶硅子层中可以看到退火形成的纳米硅颗粒)

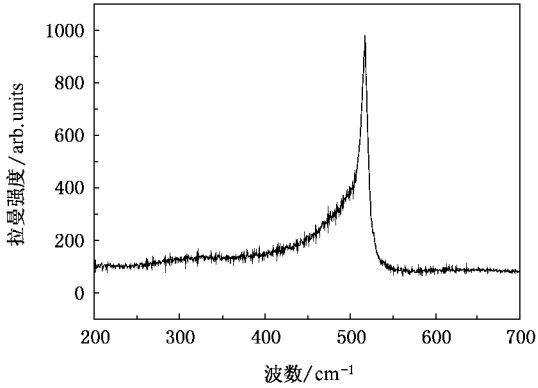


图3 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火后纳米硅/二氧化硅多层膜的拉曼谱图

率, 研究其中的光激发载流子的复合过程. 我们在氢气气氛下对 $nc\text{-Si/SiO}_2$ 多层结构样品进行了退火, 研究了不同的氢气气氛退火温度对光致发光谱的影响. 图 5 是在不同氢气气氛退火下光致发光峰的峰值位置与发光强度的变化. 实验结果显示在不同的氢气气氛退火下, 发光峰的位置没有变化, 但发光强度存在先增强后减弱的变化趋势. 在氢退火温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 发光强度达到最大值, 相对于未经氢退火的样品, 其发光强度增强了约 2 倍. 而发光谱的谱型与峰位的固定表明氢退火并不引入新的发光途径而改变辐射复合机理.

在高温热退火使 $a\text{-Si/SiO}_2$ 晶化形成 $nc\text{-Si/SiO}_2$ 多层结构的过程中, 膜中的氢会释放出去, 因而在纳米硅及纳米硅/二氧化硅界面留下大量的悬挂键, 这些悬挂键一般起着非辐射复合中心的作用从而降低了纳米硅/二氧化硅体系得发光效率. 氢退火过程

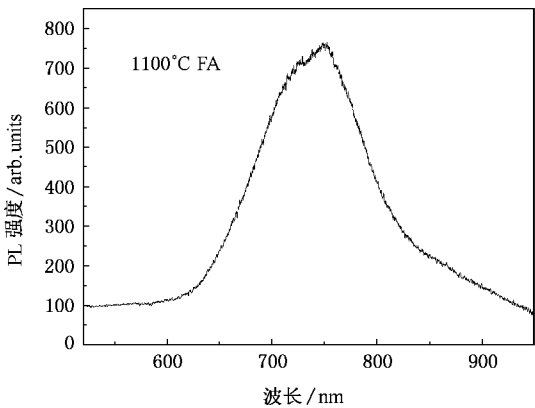


图4 1100 °C热退火后形成的纳米硅/二氧化硅多层膜(FA 样品)的室温光致发光谱图(激发光是 Ar⁺ 激光 , 波长为 488 nm)

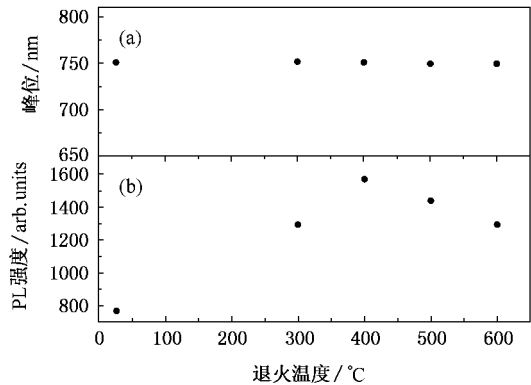


图5 纳米硅/二氧化硅多层膜在氢气退火前(FA)和退火后的室温光致发光峰的(a)峰位和(b)强度的变化(氢气退火的温度范围从 300 °C 到 600 °C)

中 , 氢可以扩散到样品中钝化悬挂键缺陷态从而降低纳米硅和二氧化硅界面附近的非辐射复合中心的浓度 . 升高氢退火温度可以增加扩散从而使钝化能够更加有效地进行 . 然而 , 进一步增加退火温度 (> 400 °C) , 伴随着氢从样品表面扩散进入样品 , 界面附近的已成键的氢也会因为高温而退钝化并从样品中释放出去 , 这样就会减弱氢钝化的效果 , 导致在 > 400 °C 时 , 发光强度的逐步降低 . 类似的实验结果也出现在硅离子注入进二氧化硅形成的薄膜中^[10] . 有报道说 400 °C 以下的热退火对发光强度和氢的浓度都没有改变 . 温度升高后发光强度和氢的浓度都有所降低 , 因为这时氢在样品中变得活跃起来 , 使得氢分解反应加强而影响了钝化效果 .

一般认为 , 影响硅基发光材料的量子效率的非辐射复合中心包括 nc-Si/SiO₂ 界面上的悬挂键 , 即

顺磁的缺陷态(P_b-center)及 nc-Si 内部的硅悬挂键 , 即 a-中心(a-center)^[11,12] . 图 6 给出了未经氢气退火和在 400 °C 氢气氛退火后的 nc-Si/SiO₂ 多层膜的 EPR 测试结果 . 根据实验结果可以得到两者的顺磁缺陷态的 g 因子均为 2.006 , 这表明在 nc-Si/SiO₂ 多层结构中 , 主要影响发光效率的非辐射复合中心是来源于纳米硅中的悬挂键(a-center)^[13] , 而氢气氛退火明显地降低了 a-center 的缺陷态密度 , 表明氢退火确实有效地钝化了纳米硅中的悬挂键 , 从而降低了非辐射复合几率 , 提高了 nc-Si 的发光效率 .

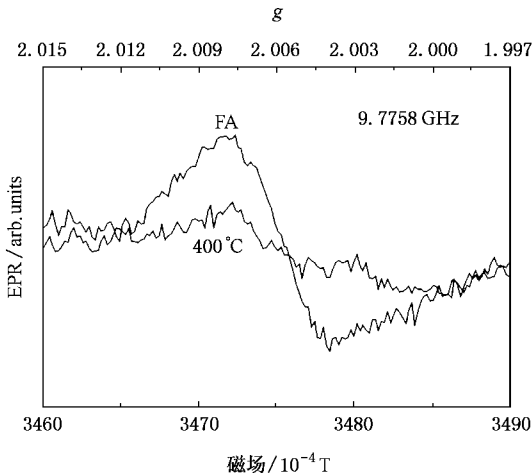


图6 纳米硅二氧化硅多层膜的 ESR 谱图 (a)氢钝化前(FA)和(b) 400 °C 氢气退火一小时后

4. 结 论

利用 PECVD 淀积 a-Si :H 薄膜与原位等离子体氧化技术制备了 a-Si :H/SiO₂ 多层结构 , 采用热退火手段使非晶硅层晶化获得了 nc-Si/SiO₂ 多层膜 , 研究表明 , 在高温热退火后多层膜结构周期性保持良好 , 且在非晶硅子层中形成了纳米硅颗粒 , 同时 , 在室温下观测到了光致可见光发射 . 对所形成的 nc-Si/SiO₂ 多层膜进行了氢气氛退火 , 退火温度为 300—600 °C , 研究发现氢气氛退火可以增强材料的光致发光强度但不影响其发光峰位 . 在 400 °C 氢退火条件下 , 纳米硅/二氧化硅多层结构的发光强度达到最大值 , 电子顺磁共振实验表明在 400 °C 氢退火后纳米硅内部悬挂键(a-center)明显减少 , 这表明氢气氛退火以钝化非辐射复合缺陷是一条提高硅基发光材料发光效率的有效途径 .

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Pavesi L, Dal Negro L, Mazzoleni C, Franzo G, Priolo F 2000 *Nature* **408** 440
- [3] Chen K J, Huang X F, Xu J, Feng D 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069
- [4] Li X, Wang X W, Li X F, Qiao F, Mei J X, Li W, Xu J, Huang X F, Chen K J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4293 (in Chinese) [李 鑫、王晓伟、李雪飞、乔 峰、梅嘉欣、李 伟、徐 骏、黄信凡、陈坤基 2004 物理学报 **53** 4293]
- [5] Lu Z H, Lockwood D J, Baribeau J M 1995 *Nature* **378** 258
- [6] Wu X, Bek A, Bittner A M, Eggs C, Ossadnik C, Veprek S 2003 *Thin Solid Films* **425** 175
- [7] Rui Y J, Chen D Y, Xu J, Zhang Y J, Yang L, Mei J X, Ma Z Y, Cen Z H, Li W, Xu L, Huang X F, Chen K J 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 33532
- [8] Liu Y S, Chen K, Qiao F, Huang X F, Han P G, Qian B, Ma Z Y, Li W, Xu J, Chen K J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5403 (in Chinese) [刘艳松、陈 凯、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]
- [9] Mei J X, Rui Y J, Xu J 2004 *Solid State Communication* **131** 701
- [10] Withrow S P, White C W, Meldrum A, Budai J D 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 396
- [11] Sato K, Izumi T, Iwase M, Show Y, Morisaki H, Yaguchi T, Kamino T 2003 *Appl. Surf. Sci.* **216** 376
- [12] Sato K, Hirakuri Kenji 2005 *J. Appl. Lett.* **97** 104326
- [13] Sato K, Sugiyama Y, Iwase M, Izumi T, Show Y, Nozaki S, Morisaki H 1999 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **536** 57

Characteristics of luminescent nc-Si/SiO₂ multilayers and the influence of annealing in hydrogen^{*}

Xia Zheng-Yue Han Pei-Gao Wei De-Yuan Chen De-Yuan Xu Jun Ma Zhong-Yuan Huang Xin-Fan Chen Kun-Ji
(National Key Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 2 April 2007 ; revised manuscript received 16 April 2007)

Abstract

Plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) was used to prepare a-Si :H/SiO₂ multilayers. Two-step thermal annealing was then used to transform them into nc-Si/SiO₂ multilayers. The size of formed nc-Si (about 4 nm) can be controlled and room temperature visible photoluminescence was observed from the annealed samples with the peak located at 750 nm. Moreover, we found that annealing in hydrogen can enhance the PL intensity of the materials. The electron paramagnetism resonance (EPR) suggested that annealing in hydrogen atmosphere effectively reduces the nonradiative recombination sites existing in the nc-Si and results in the enhancement of the luminescence efficiency.

Keywords : nanostructures, optical properties, recombination

PACC : 7865, 7865H

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90301009, 60425414), State Key Basic Research (Grant No. 2007CB613401) and NSF of Jiangsu Province (Grant No. BK2006715).