

# 镶嵌在氧化硅薄膜中纳米晶硅的可见光 荧光谱与发光机制的研究<sup>\*</sup>

朱美芳 陈 国 许怀哲 韩一琴

(中国科学技术大学研究生院物理部, 北京 100039;  
半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100084)

谢 侃 刘振祥

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

唐 勇 陈培毅

(清华大学微电子学研究所, 北京 100084)

(1996 年 5 月 23 日收到; 1997 年 3 月 24 日收到修改稿)

采用对非晶氧化硅薄膜退火处理方法, 获得纳米晶硅与氧化硅的镶嵌结构. 室温下观察到峰位为  $2.40\text{ eV}$  光致发光. 系统地研究了不同退火温度对薄膜的 Raman 谱、光荧光谱及光电子谱的影响. 结果表明, 荧光谱可分成两个不随温度变化的峰位为  $1.86$  和  $2.30\text{ eV}$  的发光带. Si 2p 能级光电子谱表明与发光强度一样  $\text{Si}^{4+}$  强度随退火温度增加而增加. Si 平均晶粒大小为  $4.1\text{--}8.0\text{ nm}$ , 不能用量子限制模型解释蓝绿光的发射. 纳米晶硅与  $\text{SiO}_2$  界面或  $\text{SiO}_2$  中与氧有关的缺陷可能是蓝绿光发射的主要原因.

PACC: 7855; 7865; 7960; 6480

## 1 引 言

自从多孔硅可见光发射的报道以来<sup>[1]</sup>, 已有大量的关于纳米晶硅发光性质的研究工作. 近两年来, 采用各种方法: 蒸发、溅射、离子注入、等离子体增强汽相沉积、火花放电等制备了纳米晶硅(nc-Si)或纳米晶硅镶嵌在介质中(如非晶硅 a-Si:H、氧化硅  $\text{SiO}_x$  或氮化硅  $\text{SiN}_x$ )的薄膜, 观察到了强的从红光到紫光的可见光发射<sup>[2-6]</sup>. 这类纳米晶硅薄膜由于其稳定性及工艺上可与集成电路兼容而受到国际上的关注. 至今虽已有大量实验现象的报道, 但是对其发光机制仍是不清楚的. Canham<sup>[1]</sup>, Zhao<sup>[2]</sup>等认为多孔硅或者纳米晶硅薄膜中强的可见荧光发射的主要原因是由于纳米尺寸所相应的量子限制效应引起硅能隙的加宽及载流子从间接跃迁向直接跃迁的转变. 在纳米晶薄膜中, 有的认为可见光特别是蓝光的发射来自界面或是介质层中的发光中心<sup>[6-8]</sup>, 有的认为是界面层中的激子效应<sup>[9]</sup>, 也有的认为蓝光发射是与纳米晶粒尺寸分布的弥散效应有关等, 众说纷纭. 本文将用进一步的实验结果了解 nc-Si/ $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) 结构中可见光特别是蓝绿光的发射, 并讨论其可能的发光机制.

<sup>\*</sup> 中国科学技术大学研究生院院长基金资助的课题.

## 2 实验方法

制备在玻璃、石英及(111)硅单晶衬底上的非晶氧化硅薄膜  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  ( $x < 2$ ) 是通过热丝(hot wire)化学汽相沉积技术获得的. 沉积过程中, 采用  $\text{SiH}_4\text{:H}_2 = 1:1$  的混合气体, 沉积气压为 1 Pa, 钨丝作为热丝材料, 用光学高温计测量钨丝温度为 2000  $^{\circ}\text{C}$ , 衬底温度为 350  $^{\circ}\text{C}$ , 热丝与衬底间距为 4 cm, 样品厚度为 0.95  $\mu\text{m}$ . 薄膜中的氧是由于低真空系统所致. 纳米晶硅镶嵌在氧化硅中的结构 nc-Si/ $\text{SiO}_x$  是通过  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  薄膜在氮气气氛中和在温度 500—1100  $^{\circ}\text{C}$  下退火 30 min 形成的.

Raman 散射谱作为方便的光学探针用来探测非晶硅的结构与退火后晶化情况. 用俄歇电子能谱确定样品的组分, 特别是检测钨丝对样品的可能玷污. 用红外光谱确定薄膜中的氢及氧的含量. 我们也采用了 X 射线光电子能谱(XPS)来研究 nc-Si/ $\text{SiO}_x$  中 Si 2p 核心能级在退火过程中化学环境的变化. 实验中采用 Mg  $K\alpha$  能量为 1253.6 eV 标准 X 射线源, 其分辨率半高宽为 0.9 eV. 为了避免由于溅射可能会影响膜的真正组分, 我们没有做 XPS 的深度分布的实验. 用红外谱与 XPS 确定薄膜中的氧含量  $x$  分别为 0.38 和 0.46, 所确定的  $x$  的差别可能是由于 XPS 主要反映样品表面的组分, 样品表面氧的含量会高于体内的值. 因此用 XPS 确定的  $x$  比用红外谱确定的  $x$  要高, 室温下样品的光致荧光谱是用波长为 457.9 nm 的氩离子激光作为激发光源.

## 3 实验结果

### 3.1 Raman 谱

图 1(a)给出了  $a\text{-SiO}_x\text{:H}$  及其经不同退火温度  $T_a$  处理后的 Raman 散射谱. 从图 1(a) 可看出, 原始样品在 481  $\text{cm}^{-1}$  处有一个宽的峰, 这相应于非晶硅中的类横光学波声子模(TO). 经 600  $^{\circ}\text{C}$  退火后 Si-Si TO 峰移至 518  $\text{cm}^{-1}$ . 当  $T_a = 1000$   $^{\circ}\text{C}$ , TO 峰移至 521  $\text{cm}^{-1}$ , (单晶 Si 的 TO 峰标定在 522  $\text{cm}^{-1}$ ). Campbell 等<sup>[10]</sup>采用球形晶粒模型及高斯分布的权重因子的方法, 拟合 Raman 谱计算出纳米晶大小, 获得了与实验相符的结果. 我们采用 Campbell 方法估算在上述退火温度范围内平均晶粒大小, 它们是 4.1—8.0 nm. 同时计算了 Raman 散射 TO 峰的积分强度即纳米晶 Si 所占的份额. 将 Raman 峰位与其积分强度随  $T_a$  的变化总结于图 1(b)中. 从图 1(b)看出, 样品处理在  $T_a = 600$   $^{\circ}\text{C}$ , TO 积分强度较小, 晶化部分还很小, 但 TO 峰位已移至 518  $\text{cm}^{-1}$ , 估算出平均晶粒已长大到 4.1 nm. 我们特别注意到当  $T_a > 800$   $^{\circ}\text{C}$ , 晶粒进一步长大, 特别是纳米晶所占比例有一个快的增长. 当  $T_a > 900$   $^{\circ}\text{C}$  晶化部分的增长变缓.

### 3.2 光致荧光谱

样品经过不同退火温度处理后在室温下测量了它们的光致发光谱, 如图 2(a)所示. 在原始样品中未观察到光致荧光, 当  $T_a > 500$   $^{\circ}\text{C}$  时, 逐渐观察到峰位约在 2.42 eV 的很宽

的发光带.随着退火温度的增加,光致荧光谱的半高宽减少,发光强度迅速增加,发光峰位从2.42移动到2.28 eV.发光峰值强度与峰位随  $T_a$  的变化如图2(b)所示.我们注意到:光致荧光峰位随  $T_a$  升高而红移,发光强度在  $T_a>800\text{ }^{\circ}\text{C}$  有一个大的增加,谱的低能端下

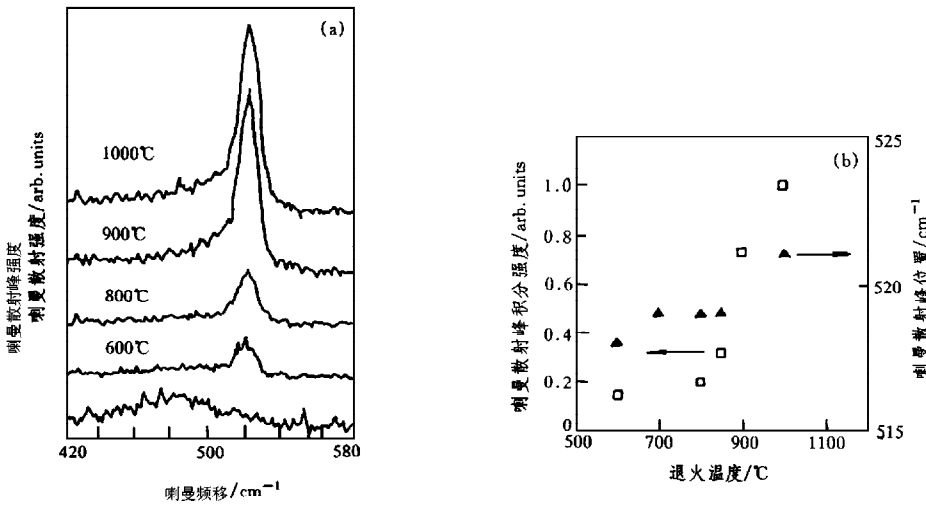


图1 (a)为不同退火温度处理后,样品的 Raman 散射谱;(b)为 nc-Si/SiO<sub>x</sub> 薄膜 Raman 峰位与峰积分强度随退火温度的变化

降缓慢.同时在我们采用快速退火获得氧化了的纳米晶硅薄膜的发光谱中明显地观察到2.46和1.86 eV的发光峰<sup>[11]</sup>,这些现象提示我们可能有两个发光峰,为此采用双高斯分布来拟合不同  $T_a$  下的光致荧光谱,获得了十分有意义的结果总结于表1.表1说明光致荧光谱可以分解成峰位为1.86及2.40 eV的两个发光带.这两个发光带的共同点是峰位与温度无关,强度随  $T_a$  的增加而增加,当  $T_a>800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,强度的增加明显.它们的主要区别是蓝绿光的强度大于红光强度且比红光带更灵敏于  $T_a$  的变化.

表1 不同退火温度下光致荧光谱

| 退火温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 峰 1   |                 |        | 峰 2   |                 |        |
|--------------------------|-------|-----------------|--------|-------|-----------------|--------|
|                          | 峰位/eV | 峰值强度/arb. units | 半高宽/eV | 峰位/eV | 峰值强度/arb. units | 半高宽/eV |
| 600                      | 2.42  | 1.52            | 0.36   | 1.90  | 1.00            | 0.86   |
| 700                      | 2.38  | 2.55            | 0.56   | 1.85  | 1.40            | 0.62   |
| 800                      | 2.38  | 2.90            | 0.54   | 1.82  | 1.65            | 0.60   |
| 900                      | 2.40  | 5.40            | 0.48   | 1.86  | 2.85            | 0.46   |
| 1000                     | 2.37  | 7.05            | 0.44   | 1.88  | 3.59            | 0.56   |
| 1100                     | 2.38  | 8.11            | 0.48   | 1.88  | 3.64            | 0.54   |

3.3 X 射线光电子能谱

为了进一步了解退火过程中硅与氧原子所处化学环境的变化以研究它们与可见光发射之间的关系,研究了上述样品的 XPS. 我们知道,在氧化硅中,当一个硅原子与氧原子

成键时,由于氧原子有较强的电负性将引起电荷从硅原子向氧原子的转移,其结果是硅荷正电.因此 Si 2p 核心能级的 XPS 可由 5 种不同的状态所组成.它们是  $\text{Si}^0$  和  $\text{Si}^{i+}$ ,  $i$  代表一个 Si 原子与  $i$  个 O 原子成键的数 ( $i=1, 2, 3, 4$ ), 因此  $\text{Si}^0$  代表在纯的硅网络中的 Si 原

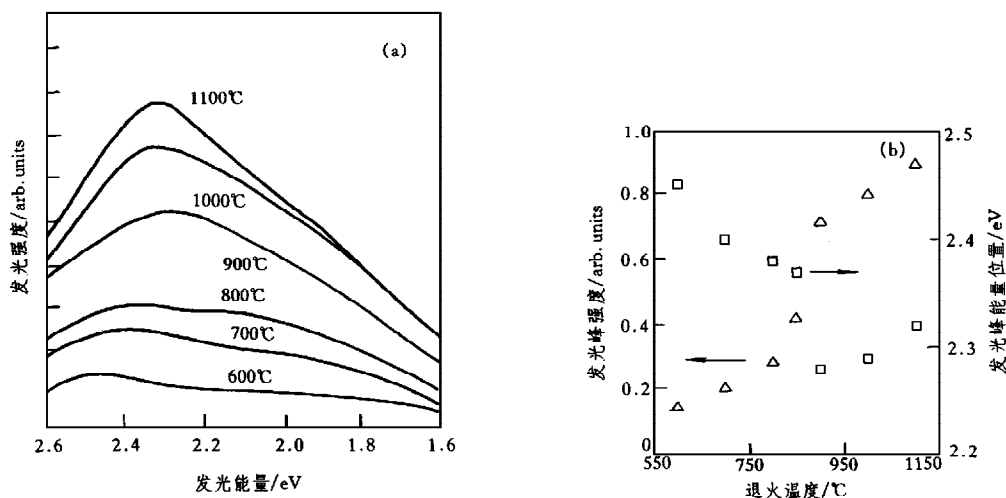


图2 (a)为不同退火温度处理后样品在室温下的光致荧光谱;(b)为发光峰峰值强度与峰位随退火温度的变化

子,  $\text{Si}^{4+}$  是 Si 与四个氧成键, 介于这两者之间则是次氧化态  $\text{Si}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  和  $\text{Si}^{1+}$ . 图3画出了两个退火温度下 Si 2p 能级的光电子能谱. 图3中所标的能量线相应于硅的不同的氧化态

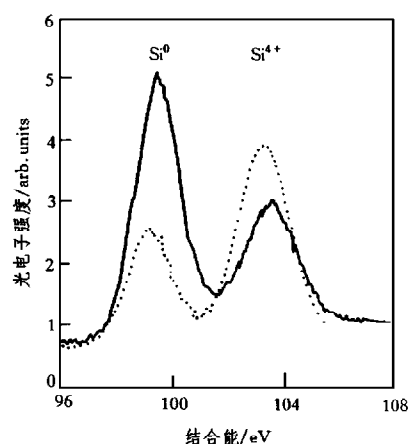


图3 500 和 1000 °C 退火处理后的 Si 2p 能级光电子谱 虚线为 1000 °C; 实线为 500 °C

的束缚能  $E_b$ . 首先我们在能量约为 99.5 及 103.7 eV 左右清楚地观察到两个完全分离的峰, 它们分别代表“纯”硅  $\text{Si}^0$  态与在  $\text{SiO}_2$  中的  $\text{Si}^{4+}$  态, 中间态  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$  的分量很小, 表明在退火后 Si 和  $\text{SiO}_2$  两个相已分开, 这可能是与实验样品是富硅 ( $x < 1$ ) 有关的. 随着  $T_a$  的增加, 可观察到  $\text{Si}^0$  峰强度减小而  $\text{Si}^{4+}$  强度增加. 为进一步了解退火对 Si 局域化学环境的影响, 我们将 XPS 进行解谱, 用高斯分布拟合的主要参数为: 束缚能  $E_b$ 、半高宽  $\Delta E$  及峰值强度, 进而计算出各状态分量所占的百分比  $P$ . 图4总结了 XPS 的拟合结果. 计算中考虑到电荷效应, 束缚能用碳作标准来校正. 拟合结果表明样品中 Si 2p 主要由  $\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  四种状态所组成, 图4(a)画出了 Si 2p 各状态的束缚能  $E_b$

随  $T_a$  的变化, 它们对应的束缚能约为 99.5, 101.1, 102.1 和 103.7 eV, 这结果与已有的报道符合得很好<sup>[12]</sup>. 可看出  $\text{Si}^0$  的  $E_b$  随  $T_a$  增加有红移, 这与 Si 的晶化有关, 总的说束缚能基本不随退火温度变化. 退火引起的主要

变化是  $\text{Si}^{4+}$  随  $T_a$  的增加而增加, 特别当  $T_a > 700\text{ }^\circ\text{C}$ , 而  $\text{Si}^0$ ,  $\text{Si}^{2+}$  及  $\text{Si}^{3+}$  随  $T_a$  升高而减少.  $\text{Si } 2p$  各状态所占比例  $P$  随  $T_a$  的变化示于图 4(b). 与原始样品相比, 经过  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火的样品的  $\text{Si}^{4+}$  增加了 86%, 增加量中的 20% 来源于次氧化态  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$  向  $\text{Si}^{4+}$  的转变, 其余的为进一步的氧化. 对  $\text{Si } 2p$  及  $\text{O } 1s$  的 XPS 积分, 考虑它们的原子灵敏因子估算了薄膜中的氧含量  $x$ , 发现  $x$  从原始样品的 0.46 增加到经  $T_a = 900\text{ }^\circ\text{C}$  处理后的 0.61. 氧含量的增加非常可能来源于低温制备的氧化硅膜中部分氧以填隙方式或部分氧吸附在微孔洞的内表面, 这些氧在退火过程中与硅成键.

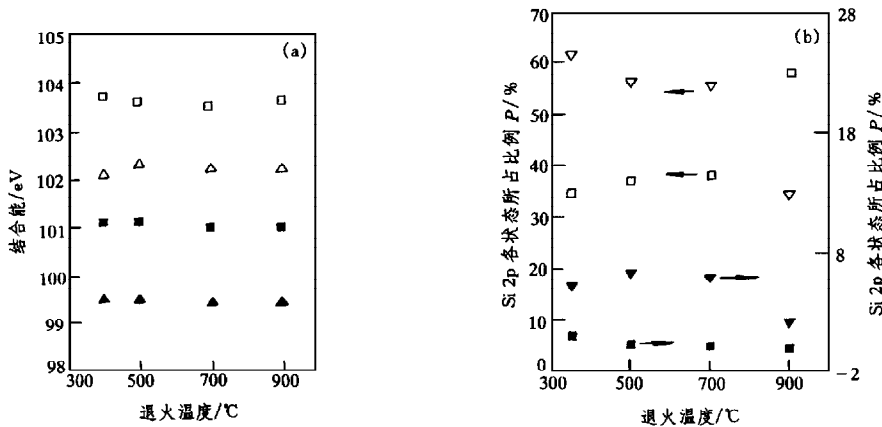


图 4 (a)为  $\text{Si } 2p$  各状态  $E_b$  随  $T_a$  的变化  $T_a = 350\text{ }^\circ\text{C}$  为沉积温度; (b)为  $\text{Si } 2p$  中  $\text{Si}^0$  ( $\nabla$ ),  $\text{Si}^{2+}$  ( $\blacktriangledown$ ),  $\text{Si}^{3+}$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{Si}^{4+}$  ( $\square$ ) 所占百分比  $P$  随  $T_a$  的变化

## 4 讨 论

以上的实验给出几个主要事实:

1. 从 Raman 谱图 1 可知, 随退火温度的升高, 非晶硅逐渐晶化及晶粒长大, 平均的纳米晶粒从 4.1—8.0 nm.
2. 室温下观察到了可分解成峰位为 2.38 和 1.86 eV 的两个发光峰, 它们的强度随  $T_a$  的升高而增加, 但其峰位与  $T_a$  无关. 蓝光带光强约是红光带光强的 3 倍.
3. XPS 实验表明, 随  $T_a$  的增加  $\text{Si}^{4+}$  增加, 形成 nc-Si/ $\text{SiO}_2$  的镶嵌结构.
4. 一个重要的事实是: Raman 散射强度、荧光光强及 XPS 中  $\text{Si}^{4+}$  峰的强度均随  $T_a$  上升而上升, 这些量在  $T_a > 700\text{ }^\circ\text{C}$  都观察到大的增加.

已有许多模型被用来解释在多孔硅、纳米晶硅及纳米硅基合金材料中的可见光发射. 所假设的模型主要分两类, 或是与纳米晶硅量子限制效应相关, 或是与作为发光中心的缺陷有关. 联系到我们的实验, 这里主要讨论蓝绿光的结果, 虽然我们观察到了发光谱峰位随  $T_a$  增加而红移, 发光强度随非晶硅的晶化而增加, 而且发光强度与晶化在  $T_a > 700\text{ }^\circ\text{C}$  都观察到有类似的大的增加, 这似乎意味着光发射与纳米晶的量子限制效应存在某种联系, 然而根据纳米晶电子结构的理论计算<sup>[13,14]</sup>, 与能隙宽度为 2.25—3.0 eV 相对应的纳

米硅晶粒应小于 2.6 nm, 也就是说本实验所估算的晶粒大小为 4.1—8.0 nm 不可能有 2.4 eV 的光发射. 解谱后的发光峰位不随退火温度变化更难用纳米晶硅的量子限制模型来解释.

已有一些在欠氧的热氧化硅膜, 氧化的多孔硅, 纳米晶锗或硅镶嵌在 SiO<sub>2</sub> 等材料中观察到 1.9—2.7 eV 光发射的报道<sup>[15-17]</sup>. Tamura 采用 OH 基团的吸附来解释 2.26 eV 的光发射<sup>[3]</sup>. Augustine<sup>[6]</sup>认为次氧化态的 Si—O 键对蓝绿光发射有贡献. 我们的样品经过 600 ℃ 以上的退火, 氢已基本上逸出, XPS 表明硅的次氧化态键随着退火温度的升高而减少, 它们的模型不能应用来解释我们的观察. 从我们的观察, 蓝绿光发射十分可能是与氧相关的缺陷有关; 如非桥键氧空穴中心 (nonbridging oxygen hole center 缩写为 NBOHC) 及氧空位等可能是 1.9—2.7 eV 荧光的来源. Munekuni 等<sup>[15]</sup>提出一种 NBOHC 缺陷是在光照过程中吸收一个电子而形成具有氧悬键的缺陷:  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv + e^- \longrightarrow \text{Si}-\text{O}^-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , 这里“·”代表未配对的电子. 这种 NBOHC 可能是 1.9 eV 荧光的来源. 而在界面上断裂的 Si—O—Si 键且不含 H 的 NBOHC 或应力键可能会有更高能量的发射. Tohomon 等<sup>[16]</sup>从理论与实验上阐明 SiO<sub>2</sub> 中 2.65 eV 的荧光是与氧空位  $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$  的基态与三重态之间的跃迁有关的. 而 Sruja<sup>[17]</sup>则认为 2.7 eV 光发射是与双配位 Si 的中性悬键有关.

与硅离子注入 SiO<sub>2</sub> 或多孔硅氧化不同, 热丝制备的氧化硅膜中氧是在生长过程中引入的, 它具有统计均匀分布的特点. 本实验的样品氧含量低. XPS 表明原始的 a-SiO<sub>x</sub> 网络中仅有三分之一的 Si 是与氧成键的. 因此, a-SiO<sub>x</sub>:H 网络与其说是 Si 被 SiO<sub>x</sub> 包围还不如说 SiO<sub>x</sub> 被大量的非晶硅包围. 随着退火温度的增加, 非晶硅开始晶化, Si<sup>4+</sup> 键增加并逐渐形成 nc-Si/SiO<sub>x</sub> 的结构形式, 但 nc-Si 与 SiO<sub>x</sub> 之间仍有非晶硅的过渡层. 随着退火温度的进一步提高, 如 T<sub>a</sub>>800 ℃, 硅晶化部分急剧增加, 相应地非晶 Si 减少, 同时 Si<sup>4+</sup> 迅速增加, 纳米晶硅和 a-SiO<sub>2</sub> 之间较陡的界面形成, 这个陡的界面由于明显的晶格结构的差别而有较大的应力. 正如图 2 所示荧光强度在 T<sub>a</sub>>800 ℃ 有一个大的增加, 这个温度与纳米晶硅及 SiO<sub>2</sub> 形成有相同的阈值, 这结果提示我们, 这些界面上与 SiO<sub>x</sub> 有关的缺陷可能是蓝光发射的主要原因.

综上所述, 在纳米晶硅镶嵌在氧化硅的结构中, 室温下观察到蓝绿光的发射. 发光强度、纳米晶的大小及 SiO<sub>2</sub> 的组态随退火温度的增加而增加, 但发光峰位与退火温度无关. XPS 结果表明样品主要包含 Si 及 SiO<sub>2</sub> 两个相, 次氧化硅组态比例很小. 大小为 4.1—8.0 nm 纳米晶硅不能用量子限制效应来解释它的蓝绿光的发射. 认为界面或 SiO<sub>x</sub> 中与氧有关的缺陷如 NBOHC、氧空位可能是蓝绿光发射的主要来源.

[1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1046.

[2] X. Zhao, O. Schoenfeld, J. Kusano, Y. Aoyagi and T. Sugano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994), L649.

[3] M. Ruckschloss, B. Landkammer and S. Veprek, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1474.

[4] Q. Zhang, S. C. Bayliss and D. A. Hutt, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1977.

[5] L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Balooch, L. J. Terminello and F. Wooten, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 3111.

[6] B. H. Augustine, E. A. Lrene, Y. J. He, K. J. Price, L. E. Mcneil, K. N. Christensen and D. M. Maher, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 15.

[7] S. M. Prokes and O. J. Glemboki, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 2238.

- [8] S. Sato, H. Ono, S. Nozaki and H. Morisaki, *Nanostructured Materials*, **5**(1995), 589.
- [9] Y. Kanemitsu, T. Shiraishi and K. Takeda, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 4883.
- [10] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Commun.*, **58**(1986), 739.
- [11] Zhu Mei-fang, Sun Jing-lan, Liu Shi-xiang and Chen Guo, *Chin. Phys. Lett.*, **13**(1996), 145.
- [12] F. Rochet, G. Dufour, H. Roulet, B. Pelloice, J. Perriere, E. Fogarasy, A. Slaoui and M. Roment, *Phys. Rev.*, **B31**(1988), 6468.
- [13] B. Delley and E. F. Steigmeier, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 247.
- [14] C. Delerue, M. Lannoo and G. Allan, *J. Lumin.*, **57**(1993), 247.
- [15] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, K. Nagasawa and Y. Hama, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 1212.
- [16] R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Nagasawa and Y. Hama, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 1388.
- [17] L. Skuja, *J. Non-cryst. Solids*, **149**(1992), 77.

## GREEN/BLUE LIGHT EMISSION AND LUMINESCENT MECHANISM OF NANOCRYSTALLINE SILICON EMBEDDED IN SILICON OXIDE THIN FILM

ZHU MEI-FANG CHEN GUO XU HUAI-ZHE HAN YI-QIN

(Department of Physics, Graduate School, University of Science and Technology of China, Beijing 100039)

(State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, P. O. Box 912, Beijing 100084)

XIE KAN LIU ZHEN-XIANG

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

TANG YONG CHEN PEI-YI

(Institute of Microelectronics, Tsinghua University, Beijing 100084)

(Received 23 May 1996; revised manuscript received 24 March 1997)

### ABSTRACT

Green/blue light emission with peak position around 2.3—2.4 eV at room temperature was observed from Si nanocrystals embedded in silicon-oxide films. The effects of thermal annealing on the structure, silicon core level and photoluminescence of silicon oxide films with nanostructures were studied. PL spectra consisted of peaks of 1.86 and 2.38 eV, which were independent of annealing temperature  $T_a$ . Silicon and SiO<sub>2</sub> phases were separated in the annealing temperature range. Both PL intensity and the amount of Si<sup>4+</sup> increased rapidly as  $T_a > 750$  °C. From our observation, the origin of green/blue light emission is suggested to be related to the defects at the interface and in the SiO<sub>2</sub> network.

PACC: 7855; 7865; 7960; 6480