

原位等离子体逐层氧化 a-Si:H/SiO₂ 多层膜的光致发光研究^{*}

马忠元 黄信凡 朱 达 李 伟 陈坤基 冯 端

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2003 年 11 月 5 日收到, 2003 年 12 月 30 日收到修改稿)

采用在等离子体增强化学汽相沉积系统中沉积 a-Si:H 和原位等离子体逐层氧化的方法制备 a-Si:H/SiO₂ 多层膜. 改变 a-Si:H 层的厚度, 首次在室温下观察到来自 a-Si:H/SiO₂ 多层膜较强的蓝色光致发光和从 465 到 435 nm 的蓝移. x 射线能谱证明, SiO₂ 层是化学配比的 SiO₂; C-V 特性表明, a-Si:H/SiO₂ 界面得到了很好的钝化. 透射电子显微镜表明, 样品形成了界面陡峭的多层结构. 结合光吸收谱和光致发光谱的研究, 对其发光机理进行了讨论. 用一维量子限制模型对光致发光峰随着 a-Si:H 层厚度的减小而蓝移作出了解释, 认为蓝光发射可能来自 a-Si:H 层带尾态中的电子和空穴的复合.

关键词: a-Si:H/SiO₂ 多层膜, 光致发光

PACC: 7360N

1. 引言

随着微电子技术的迅速发展, 光电集成对硅基发光材料的需要越来越紧迫. 高效稳定的发光材料将可以用于光电器件(如发光二极管、激光器等). 室温下纳米 Si 的可见光发光为实现光电子集成提供了可能性. 目前亟待解决的问题是寻求一种既能与现有的硅工艺相结合, 又能精确控制 Si 量子点的尺寸, 同时又能对量子点的表面态进行有效的钝化, 并且能控制量子点的空间分布的新技术. 这也是当前纳米 Si 制备和应用研究领域的热点之一. 人们采用各种方法制备了不同维数的纳米 Si 结构^[1-6]. 其中由 a-Si/SiO₂ 多层膜结构来获得纳米 Si 的方法近年来受到了关注. 其优点在于: 不仅在组分和结构上比较稳定, 而且通过调制 a-Si 层的厚度可以实现对纳米 Si 尺寸的控制. Lockwood 等^[7]曾报道了用分子束外延和紫外臭氧处理的方法制备了 a-Si/SiO₂ 超晶格, 并观察到带隙的蓝移和室温下的光致发光. Tsybeskov 等^[8]对这种结构做热处理后得到红外(1127 nm)的光致发光(PL). 此外人们已观察到来自 SiO₂ 基质中的 nc-Si 的近红外 PL(大约 800 nm), 该

结构是用 Si⁺ 注入到 SiO₂ 层中^[9, 40], 并认为其与 nc-Si/SiO₂ 界面态有关. 到目前为止 Khriachtchev 小组报道了最短的发光波长为 590 nm^[11], 但是在经过快速热退火的 nc-Si/SiO₂ 中观察到. 本文采用在等离子体增强化学汽相沉积(PECVD)系统中沉积 a-Si:H, 并对其原位等离子体氧化的方法制备了 a-Si:H/SiO₂ 多层膜. Si 量子点的尺寸和分布能有效地被预先设计的 a-Si:H 层厚度控制. 由本方法制备的发光 a-Si:H/SiO₂ 多层结构可在任何衬底上实现, 与当前硅集成工艺相兼容, 容易实现光电集成. 在室温下首次观察到来自 a-Si:H/SiO₂ 多层膜强烈而稳定的蓝色 PL, 并观察到 a-Si:H/SiO₂ 多层膜的吸收边和 PL 随着 a-Si:H 层厚度的减小而发生蓝移. 通过透射电子显微镜(TEM), x 射线能谱(XPS)和 C-V 特性对其结构和组分进行了分析. 结合光吸收谱和 PL 谱, 我们对 a-Si:H/SiO₂ 多层膜蓝光发射的机理进行了讨论.

2. 实 验

在电容耦合 PECVD 系统中采用交替淀积 a-Si:H, 然后对其进行逐层原位等离子体氧化的方法制备了 20 个周期的 a-Si:H/SiO₂ 多层膜. a-Si:H 的沉

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10174035, 90101020, 10023001)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2001028, BG2001002)资助的课题.

积是通过分解 SiH₄ 和 Ar 的混合气体 , 气压为 35 Pa , 射频功率 50 W , 衬底温度为 250℃ . 等离子体氧化的实现采用纯氧 , 气压为 37 Pa , 射频功率 50 W . 这两种气源通过计算机控制交替通入真空室 , SiO₂ 层的厚度为 4.5 nm , a-Si :H 层厚度范围为 1.5—4 nm . 氧化层的组分由 XPS 测量分析 , 使用的是 Perkin-elmer PHI 5300 光谱仪 , x 射线源为 MgKα($h\nu = 1253.6$ eV) 加速电压为 13 kV , 发射电流为 20 mA . 用 HP 4194A 阻抗分析仪对 a-Si :H/SiO₂ 的界面钝化情况进行了 C-V 特性表征 . 采用 TEM 对 a-Si :H/SiO₂ 多层膜的层状结构进行了表征 . PL 谱的测试使用 He-Cd 激光器 , 波长为 325 nm . 光吸收谱测试设备的型号为 Hitachi U3410 紫外分光光度计 .

3. 结果与讨论

图 1 所示为室温下不同 a-Si :H 层厚度的 a-Si :H/SiO₂ 多层膜的 PL 谱 . 从图 1 可以观察到较强的发光峰 , 随着 a-Si :H 层的厚度由 4 nm 减小到 1.5 nm , PL 峰蓝移 , 位置由 465 nm 变化到 435 nm . 发光峰强度随着 a-Si :H 层厚度的减小而增强 . 此外图 1 还列出了来自等离子体氧化得到的单层 SiO₂ 层的 PL 谱 , 可以发现没有探测到发光峰 .

相应于不同 a-Si :H 层厚度的 a-Si :H/SiO₂ 多层膜的吸收谱 , 如图 2 所示 . 从图 2 可以看出 , 随着 a-Si :H 层厚度的减小 , 吸收边由 550 nm 变化到 220 nm , 吸收边的蓝移表明带隙随着 a-Si :H 层厚度的减小而增加 , 吸收边与 PL 峰的位置相比较存在 Stokes 位移 .

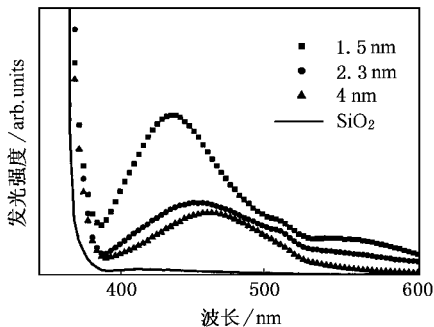


图 1 不同 a-Si :H 层厚度的 a-Si :H/SiO₂ 多层膜的 PL 谱

为了分析 a-Si :H/SiO₂ 多层膜的光吸收谱和 PL 谱的蓝移现象 , 我们首先对 a-Si :H/SiO₂ 界面特性进

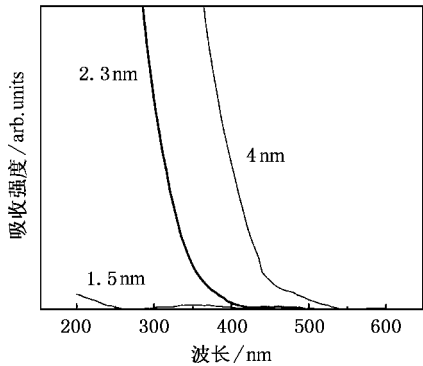


图 2 不同 a-Si :H 层厚度的 a-Si :H/SiO₂ 多层膜的光吸收谱

行了分析 . 在 PECVD 系统中采用等离子体氧化技术制备氧化膜与传统的高温热氧化工艺相比的优点在于 : 在较低的 250℃ 下进行氧化 , 可以有效地抑制掺杂原子的再分布和缺陷的生成 , 原位氧化避免了外界玷污 , 并且等离子体氧化时氧离子是穿过已生成的氧化层到达 a-Si :H/SiO₂ 界面继续进行氧化 , 通过改变等离子体氧化参数 (如射频功率、反应腔气压等) 控制到达 a-Si :H/SiO₂ 界面的氧离子通量可改变氧化速率 , 实现超薄氧化 , 而热氧化却难精确控制氧化膜的厚度 . 图 3 (a) 所示为单层 a-Si :H 等离子体氧化后的 XPS . 位于 99.3 和 103.2 eV 处的峰分别对应于 Si-Si 结合能和化学配比的 SiO₂ 中的 Si-O 结合能 , XPS 测试的起飞角为 90° . 根据 Grunthaner 等^[12] 的报道 , 考虑到 Si 有三种中间氧化态 : Si¹⁺ , Si²⁺ 和 Si³⁺ , 我们用高斯函数对三个亚氧化态的峰进行了拟合 , 以此来研究超薄 a-Si :H/SiO₂ 界面的组态 . 图 3 (b) 所示为拟合 XPS , Si⁰ , Si⁴⁺ 表示元素 Si 和 SiO₂ 中的 Si , 亚氧化态 (Si₂O , SiO 和 Si₂O₃) 中的 Si 用 Si¹⁺ , Si²⁺ , Si³⁺ 表示 . 由 XPS 拟合结果 , 我们得到 Si-Si 结合能和 SiO_x 中的 Si-O 结合能的强度比 I_{SiO_x} / I_{Si} .

$$N_{SiO_x} = n_{SiO_x} d_{SiO_x} = \frac{I_{SiO_x} \sigma_{Si} n_{Si} \lambda_{Si} \sin \alpha}{I_{Si} \sigma_{SiO_x}} \quad (1)$$

式中 n_{Si} 和 n_{SiO_x} 是原子密度 , σ_{SiO_x} 和 σ_{Si} 是光电离散射截面 , λ_{SiO_x} 和 λ_{Si} 分别是光电子在 SiO_x 和 Si 中的平均自由程 , α 是起飞角 . 令 $\sigma_{Si} / \sigma_{SiO_x} = 1$, 取 $n_{Si} = 5 \times 10^{22}$ cm⁻³ 和 $\lambda_{Si} = 1.3$ nm , 根据 (1) 式^[12] 可以计算出总的亚氧化层的面密度值 ($N_{Si_2O} + N_{SiO} + N_{Si_2O_3}$) 的范围是 2.73×10^{14} /cm² . 与硅衬底 (100) 面的硅原子面密度 6.8×10^{14} /cm² 相比 , 亚氧化层小于一个单原子层 , 证

明 SiO_2/Si 界面是陡峭的, 等离子体氧化得到的 SiO_2 层的成分是化学配比的 SiO_2 .

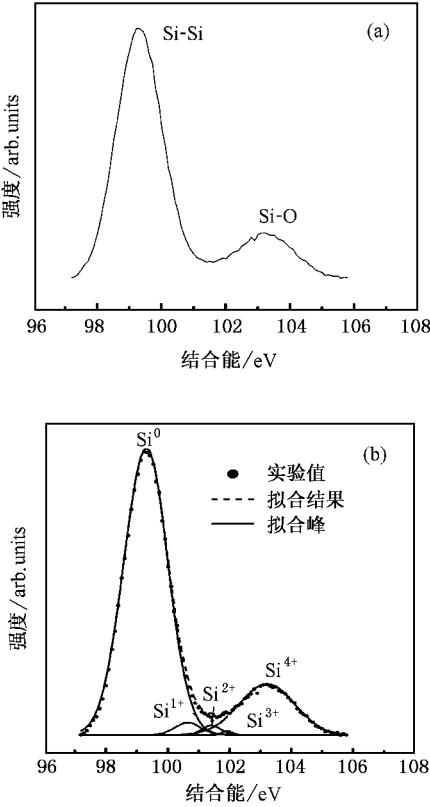


图3 单层 a-Si:H 等离子体氧化的 XPS(a)及其拟合谱(b)

通过 TEM 我们直接观察了 a-Si:H/ SiO_2 多层膜的微结构. 图 4 给出了样品的剖面 TEM 照片. 从图 4 可以看到, a-Si:H/ SiO_2 层之间仍保持清晰而陡峭的界面, 与 XPS 的分析符合得很好, 亮区和暗区分别对应于 a-Si:H 和 SiO_2 层. 测量计算出 a-Si:H 和 SiO_2 层厚度分别为 2.3 和 4.5 nm.

图 5 为用等离子体氧化得到的氧化薄膜作为栅极绝缘层的 CMOS 结构的高频 $C-V$ 特性. 对厚度为 2.3—4.8 nm 的氧化薄膜, 我们计算出它们的固定氧化电荷密度 N_f 分别为 1.3×10^{11} , 1.7×10^{11} , 1.5×10^{11} , $3.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. 基于实验和计算得到结果表明, 用低温等离子体氧化制备出的氧化层作为栅极绝缘层的 Si-MOS, 位于氧化物和硅界面的固定电荷密度范围是 $1.3 \times 10^{11} \sim 3.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. $C-V$ 测量的结果表明, 氧化层具有低的固定电荷密度(约为 10^{11} cm^{-2}), a-Si:H/ SiO_2 界面得到了很好的钝化. 此外在等离子体氧化得到的单层氧化膜中也没有探测到发光峰, 因此吸收边的蓝移不会受 a-Si:H/ SiO_2 界面的

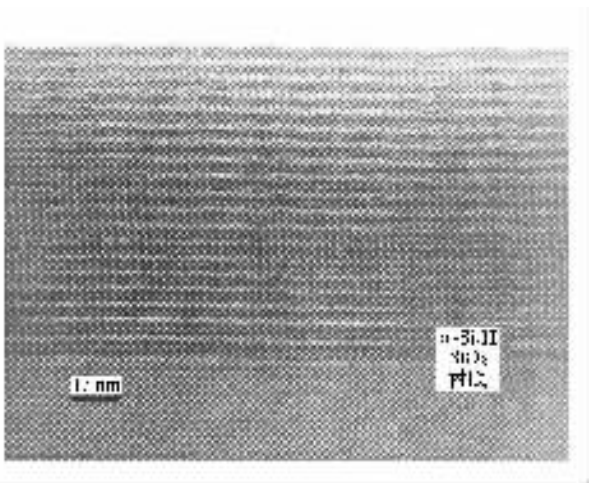


图4 a-Si:H 层厚度为 2.3 nm 的 a-Si:H/ SiO_2 多层膜的 TEM 照片

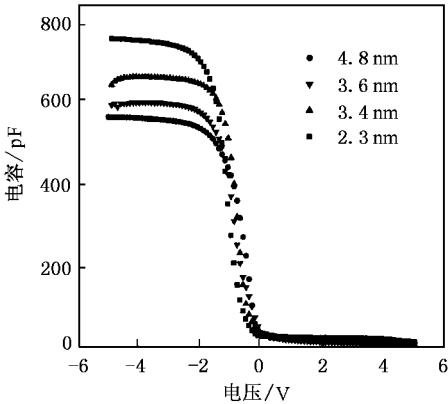


图5 用不同厚度的等离子体氧化薄膜作为栅极绝缘层的 Si-MOS 结构的高频 $C-V$ 特性

性质或 SiO_2 层的影响.

我们在表 1 中列出了带隙的实验值、理论值, 同时给出了光致发光峰的能量值. 带隙实验值由光吸收谱通过 Tauc 公式计算得到^[13]. 理论带隙值由一维量子限制有效质量模型计算得到. a-Si:H 的体硅的带隙为 1.8 eV, a-Si:H 中电子的有效质量取为 $m_e = 0.34m_0$ ^[14], 计算模型公式为 $E = 1.8 + 2.12d^{-2}$, 其中 d 为 a-Si:H 的厚度. 表 1 所示的理论计算值与实验值有相同的变化趋势. 我们认为, 实验值和理论值之间的差距是由于 a-Si:H 层中 H 的钝化作用, 使 a-Si:H 的电子和空穴的有效质量增大, 因此对应的带隙能量增宽. 在 a-Si:H/ SiO_2 多层膜的制备中, 由于等离子体氧化的作用, 部分氧扩散到 a-Si:H 中引起晶格失配, 形成带尾态, 这样就会减小 PL 的发射能级. 因此, 实际测到的 PL 数值比带隙的能量值小,

形成 Stokes 位移. 结合实验观察到的尺寸相关的 PL 峰和吸收边的蓝移,我们认为观察到的 PL 是 a-Si :H/SiO₂ 多层膜结构中 a-Si :H 特有的量子态复合引起的. 实验结果与计算结果在数量上的差别仍然可以在量子限制的模型范围内加以解释. 蓝光发射可能来自 a-Si :H 层带尾态中的电子和空穴的复合.

表 1 不同 a-Si :H 层厚度 a-Si :H/SiO₂ 多层膜的带隙实验值、理论值及 PL 峰的能量值

a-Si :H 层 厚度/nm	带隙理论 值/eV	带隙实验 值/eV	PL 峰 值/eV
1.5	2.74	3.16	2.83
2.3	2.24	2.83	2.73
3.8	1.95	2.75	2.67

4. 结 论

采用在 PECVD 系统中沉积 a-Si :H 和原位等离子体氧化的方法制备了 a-Si :H/SiO₂ 多层膜. 在室温下观察到来自 a-Si :H/SiO₂ 多层膜较强的蓝色 PL. XPS 分析证明 SiO₂ 层是化学配比的 SiO₂. C-V 测试表明 Si :H/SiO₂ 多层膜的界面得到了很好的钝化; TEM 分析表明 a-Si :H/SiO₂ 多层膜具有很好的周期结构和陡峭的界面. 认为 PL 峰的蓝移与 a-Si :H/SiO₂ 多层膜的界面态及 SiO₂ 层无关. 用一维量子限制模型对 PL 峰随着 a-Si :H 层厚度的减小而蓝移作出了解释. 我们认为蓝光发射可能来自 a-Si :H 层带尾态中的电子和空穴的复合.

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

[2] Ruckschloss M , Landkammer B , Veprek S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1474

[3] Edelbergs E *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1415

[4] Ma Z X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1033 (in Chinese)[马智训等 1998 物理学报 **47** 1033]

[5] Dai M , Zhan L , Shi J J *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 944

[6] Sui Y P , Ma Z Y , Chen K J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 989 (in Chinese)[隋妍萍、马忠元、陈坤基等 2003 物理学报 **52** 989]

[7] Lockwood D J , Lu A H , Baribeau J M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 539

[8] Tsybeskov L *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 43

[9] Li G H *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1439

[10] Pavesi L *et al* 2000 *Nature* **408** 440

[11] Khriachtchev L *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 323

[12] Grunthaner F J *et al* 1977 *IEEE Trans. Nuc. Sci.* **NS-24** 2108

[13] Tiedje T *et al* 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **66** 345

[14] Singh J 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299** 444

Photoluminescence from a-Si :H/SiO₂ multilayers fabricated using in situ layer by layer plasma oxidation^{*}

Ma Zhong-Yuan Huang Xin-Fan Zhu Da Li Wei Chen Kun-Ji Feng Duan

(*State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Nanjing University , Nanjing 210093 ,China*)

(Received 5 November 2003 ; revised manuscript received 30 December 2003)

Abstract

a-Si :H/SiO₂ multilayers were layer by layer deposited and in situ plasma oxidized in a plasma-enhanced chemical vapor deposition system. Strong and stable blue photoluminescence at room temperature was observed from the as-fabricated a-Si :H/SiO₂ multilayers. By controlling the thickness of the a-Si :H sublayer from 4 to 1.5 nm ,the photoluminescence peak blueshifts from 465 to 435 nm. X-ray photo electron spectroscopy indicates that the oxide layer is of stoichiometric SiO₂ . Good passivation of a-Si :H/SiO₂ interface is testified by *C-V*. Periodical structure and sharp a-Si :H/SiO₂ interface is shown by transmission electron microscope. Combined with the measurements of absorption and photoluminescence , the origin of blue photoluminescence is attributed to the recombination of electrons and holes near the band-tail in a-Si :H sublayer under one-dimensional quantum confinement effect.

Keywords : a-Si :H/SiO₂ multilayers , blue photoluminescence

PACC : 7360N

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 10174035 , 90101020 , 10023001) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China(Grant Nos. BK2001028 , BG2001002).