

氮化硅薄膜中纳米非晶硅颗粒的键合结构 及光致发光^{*}

于 威[†] 李亚超 丁文革 张江勇 杨彦斌 傅广生

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2007 年 9 月 4 日收到, 2007 年 10 月 24 日收到修改稿)

采用螺旋波等离子体化学气相沉积技术以 $N_2/SiH_4/H_2$ 为反应气体制备了镶嵌有纳米非晶硅颗粒的氮化硅薄膜, 通过改变 N_2 流量实现了薄膜从红到蓝绿的可调谐光致发光. 傅里叶红外透射和紫外-可见光吸收特性分析表明, 所生长薄膜具有较高的氢含量, N_2 流量增加使氢的键合结构发生变化, 非晶硅颗粒尺寸减小, 所对应的薄膜的光学带隙逐渐增加和微观结构有序度减小. 可调光致发光(PL)主要来源于纳米硅颗粒的量子限制效应发光, 随 N_2 流量增加, PL 的谱线展宽并逐渐增强.

关键词: 傅里叶红外透射谱, 光吸收谱, 纳米硅粒子镶嵌薄膜, 光致发光

PACC: 6146, 5275R, 7865, 7855

1. 引 言

由于载流子的限制效应, 纳米硅结构的带隙将显著增加, 其辐射跃迁概率也将显著增大, 所展示的强的室温可见发光使其在光电子器件方面具有极大的应用价值. 因此, 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. 迄今为止, 许多纳米硅结构的制备及发光特性研究大多局限于多孔硅和镶嵌氧化硅中纳米硅等少数纳米硅系统^[1,2]. 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($7 \times 10^6 - 10 \times 10^6$ V/cm), 但其小的带隙宽度(5.3 eV)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. 因此以 SiN_x 为镶嵌介质或中介质层的纳米硅结构研究日益受到人们的关注^[3,4].

等离子体化学气相沉积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. 在薄膜制备过程中, 一般所用气体采用硅烷/氢气或硅烷/氮气作为反应气体, 所沉积纳米硅/氮化硅薄膜表现出了波长可调的室温发光, 其发光机理可归因

于纳米硅量子限制效应发光. 然而由于存在大量的非辐射复合缺陷, 薄膜的发光效率较低, 限制了薄膜的作为光电器件的进一步应用研究, 因此, 调整薄膜微观结构, 探索提高纳米硅/氮化硅薄膜发光效率的有效方法成为该材料研究的关键问题. 本工作以 $N_2/SiH_4/H_2$ 作为反应气体, 利用螺旋波等离子体化学气相沉积技术(HWP-CVD)制备了纳米硅/氮化硅薄膜, 同时对所沉积薄膜在氢气中进行低温退火处理, 得到了来源于量子限制效应的纳米硅镶嵌结构薄膜的可调光致发光, 并主要对薄膜的微观结构和键合特性进行了分析.

2. 实 验

本实验采用螺旋波等离子体化学气相沉积技术^[5,6]制备镶嵌在氮化硅中纳米非晶硅薄膜. 样品以 $N_2/SiH_4/H_2$ 为反应气体沉积成膜, SiH_4 流量固定不变, 改变 N_2 流量制备了衬底温度在 150°C , 配比 $R = N_2/SiH_4$ 为 0.3, 0.8, 1.2 的样品, 以单晶 Si(100) 和石英片为衬底, 反应气压为 1.5 Pa. 对制备的样品进一步利用真空反应室中的氢气氛围保护在 300°C 条件下退火 30 min^[7]. 采用 Bio-Rad 60 V 型傅里叶变

^{*} 河北省自然科学基金(批准号: 2006000999, 2007000201 和 2004000119)资助的课题.

[†] E-mail: yuwei@hbu.cn

换红外透射光谱仪(波数范围为 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$)测量了 Si 衬底上所沉积薄膜的 FTIR. 样品的室温 PL 测量采用功率为 10 mW 的 325 nm He-Cd 激光器作为激发光源. 吸收光谱是通过测量沉积在石英衬底上样品的透射谱、反射谱, 得到薄膜的透过率(T_{ra})与反射率(Ref), 然后采用 $T_{ra}(1 - Ref)$ 方法计算得到薄膜的吸收系数(α)^[8].

3. 实验结果与讨论

图 1 给出了配比 R 为 0.8 时退火样品的透射电子显微镜(TEM)图. 插图为样品部分区域的电子衍射图像. 由于 Si 比 SiN_x 的密度高, 在 TEM 图中表现为较暗的区域. 可以看到大量分离的纳米硅颗粒镶嵌在 SiN_x 薄膜中. 颗粒密度 $7.0 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$, 颗粒的平均尺寸约为 4.0 nm. 由电子衍射结果可以看出, 电子衍射呈现为几个弥散的衍射环, 该结果说明该样品中的纳米颗粒具有非晶结构特征. 相对于氧化物薄膜而言, 氮离子较大的惰性使得硅纳米颗粒容易形成, 因此在适当条件下制备的氮化物薄膜中硅颗粒密度较高. 如果 PL 过程由量子限制效应(QCE)控制, 则可以通过调整颗粒尺寸实现纳米硅的可调谐发光^[9].

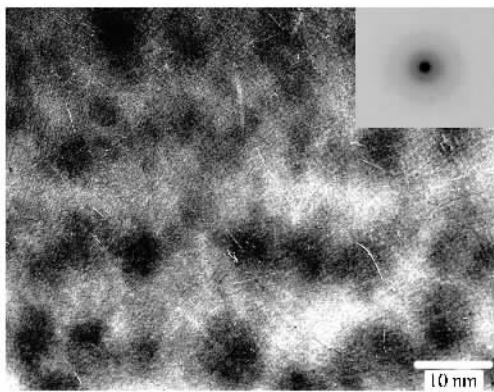


图 1 配比 $R=0.8$ 样品的 TEM 插图为电子衍射图像

薄膜中存在的某些特征基团或化学键对应 FTIR 谱中不同频率下的特征吸收, 通过吸收谱峰可以对各基团的含量进行定性或定量分析. 图 2 给出了不同配比退火样品的 FTIR 谱. 其中 $842\text{--}884\text{ cm}^{-1}$ 的强吸收带与 Si—N 键的伸展模式相关, $2099\text{--}2201\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应于 Si—H 键的伸展模式, $3344\text{--}3365\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归结于 N—H 键的伸展模式. 可以看出, 随 N_2 流量增加, Si—N 键和 N—

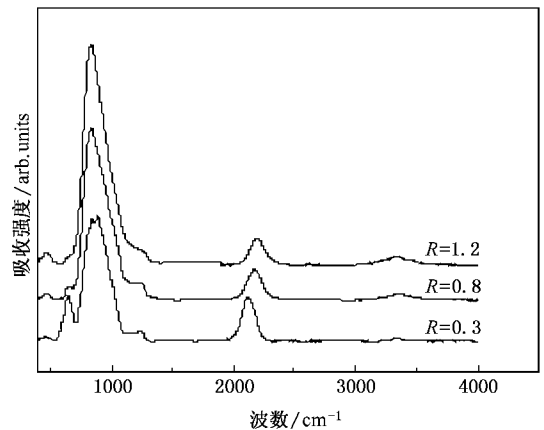


图 2 氢稀释退火后的 FTIR

H 键伸展模吸收增强而 Si—H 伸展模吸收减弱. 采用公式

$$A \int \alpha(\omega) \omega d\omega, \quad (1)$$

对各键吸收带积分可以求得各键态密度^[10], 其中 A , $\alpha(\omega)$ 和 ω 分别为所对应吸收带的修正因子、光学吸收系数和波数. Si—N 键, Si—H 键和 N—H 键伸展模式的修正因子分别取 $6.3 \times 10^{18}\text{ cm}^{-1}$, $9.2 \times 10^{19}\text{ cm}^{-1}$ 和 $2.8 \times 10^{20}\text{ cm}^{-1}$ ^[11]. 经计算得到的不同配比样品的 Si—N 键、Si—H 键和 N—H 键密度如表 1 所示. 可以看出, 随 N_2 流量增加, N—H 键和 Si—N 键的键密度逐渐增加, Si—H 键的键密度逐渐减小. 由表 1 还可得到对应于 R 取 0.3, 0.8, 1.2 时, 三个薄膜中总的键合氢密度分别为 1.95×10^{22} , 2.33×10^{22} , $2.54 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$, 即随 N_2 流量增加, 氢含量略有增加. 对应相同条件下未加氢稀释样品, 如 $R=0.8$ 时, 键合氢密度为 $1.84 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ ^[12]. 由此可见, 在反应气体中引入氢并在氢气氛中低温退火, 所得到的薄膜氢含量较高, 即为富氢纳米硅/氮化硅薄膜. 对于以上各键合结构密度随 N_2 流量变化结果可作如下理解, 一方面, N_2 流量增加必然导致薄膜中氮化硅比例的增大和其中 N—H 的增加, 即 Si—N 键和 N—H 键的密度增加. 另一方面, 薄膜生长过程中, 等离子体中氮活性粒子和生长表面 Si—H 和

表 1 不同配比样品的各键密度/ 10^{22} cm^{-3}

R	0.3	0.8	1.2
Si—N	1.70	2.04	2.5
N—H	0.22	0.93	1.40
Si—H	1.73	1.40	1.14

Si—N 键合结构相互作用有利于形成 NH 和 N₂ 气相粒子的解吸附反应进行,这将导致具有悬键的表面硅的数密度增大, Si—H 键的键密度逐渐减小.而薄膜表面硅悬键作为硅团簇的可能初始位置,其密度增加被认为有利于硅纳米粒子的形成,因此,在固定 SiH₄ 流量条件下,增加 N₂ 流量所引起的硅团簇成核位置数密度增大及整体氮化硅成分的增加必将导致硅纳米硅粒子尺寸的下降^[13].

图 3 为不同配比的退火样品的光吸收谱.三个样品的吸收谱均表现出明显的指数吸收边,随着配比的增大,该指数吸收边逐渐蓝移.利用 Tauc 方程^[14]:

$$(a \times E_p)^2 = B(E_p - E_g), \quad (2)$$

其中 α 为吸收系数, E_g 是 Tauc 光学带隙, E_p 是光子能量, B 为依赖于物质结构的常数,由图 3 可得三个样品的光学带隙 E_g 分别为 2.31、2.43 和 2.87 eV,呈逐渐增大趋势.从图 3 还可看出,随 N₂ 流量增加,样品的光学指数吸收边的斜率逐渐减小,该结果说明薄膜的微观结构有序度逐渐减小.一般的,由微观结构无序引起的 Urbach 带尾吸收可表示为

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp[(h\nu - E_0)/E_u], \quad (3)$$

其中 α_0 和 E_0 为与温度无关的常数, E_u 为 Urbach 能,它关联于薄膜能带的带尾宽度和微观结构有序性.利用(3)式对图 3 各曲线进行高斯拟合,对应的 E_u 能分别为 143、271 和 416 meV,显示了微观有序度的减小.以上结果应归因于随 N₂ 流量的增加所导致的薄膜中 SiN_x 成分增加和纳米硅颗粒减小,小的纳米硅颗粒对应于较大的表面应力和相应的较低有序度.另外,从图中还可看出,各样品在 2.15 eV

以下出现了类似于非晶硅的次带吸收,次带吸收与薄膜中存在的缺陷直接相关.可以看出次带吸收系数随 N₂ 流量的增加略有增大,该结果反映了纳米硅粒子的减小对应的薄膜缺陷态密度增加.

图 4 为不同 N₂ 流量退火样品在 He—Cd 激光器 325 nm 光激发下的 PL 谱.可以看出,三个不同配比样品均表现出一较宽的强发光带,发光谱峰分别位于 1.6、2.15、2.45 eV,发光颜色从红、黄到蓝绿变化,发光强度显著增加.另外,在 $R = 0.8$ 样品中观察到了位于 2.4 和 2.9 eV 左右的较弱的发光带.目前有两种发光机理用于解释源于纳米尺寸硅的光发射原因,即薄膜中的辐射缺陷和纳米硅颗粒中的量子限制效应.在氮化硅薄膜及纳米硅的缺陷发光中,已报道的三个主要辐射缺陷对应的发光能量为 1.8、2.4 和 3.0 eV,分别源于 N₄⁺ 与 N₂⁰ 能级间的辐射复合、Si 悬键的辐射复合,以及导带与 N₂⁰ 能级间或价带与 N₄⁺ 能级间的辐射复合^[15].由图 4 中的各谱线可以看出, $R = 0.8$ 样品表现出了位于 2.9 eV 附近的较弱的发光带,发光主峰中的 2.4 eV 附近也有一肩峰存在. $R = 1.2$ 样品在 2.9 eV 附近也存在一个较弱发光带,这些发光峰的位置和缺陷发光相对应,且 2.9 eV 处的发光不随样品变化,因此可以认为这些发光带是由薄膜中的辐射缺陷引起的,该结果对应于薄膜中整体缺陷态密度的增加.另一种发光机理是量子限制效应,由于纳米硅颗粒镶嵌于氮化硅薄膜中,发光峰的位置依赖于纳米硅颗粒的尺寸.结合红外吸收分析结果,可以认为,样品表现出的可调谐发光主要源于镶嵌在氮化硅薄膜中纳米非晶硅颗粒的量子限制效应.随送入气体中 N₂ 流量增加,纳米非晶硅颗粒的尺寸下降,因此,样品表现出的峰位能量从 1.8 到 3.0 eV 变化的强发光带应归因于纳米非晶硅的量子限域发光.该结果可做以下解释,因采用掺氢反应气体进行薄膜沉积,薄膜中所引入的较高含量的氢对纳米非晶硅/氮化硅界面非辐射复合缺陷实现了有效钝化,使纳米非晶硅颗粒发光表现为主要的发光机理. PL 谱发光随 N₂ 流量增加显著增强,主要是由于纳米硅颗粒尺寸的减小,导带到价带的直接跃迁概率增加.另外,还可看出,除去缺陷发光带的影响外,图 4 中 PL 谱的半宽度随 N₂ 流量增加具有增加趋势,该结果和薄膜的微观有序度有关.图 3 结果已经表明,随 N₂ 流量增加,薄膜的微观有序度降低,对应的带尾宽度增加,这必将导致较宽的发光谱线宽度.

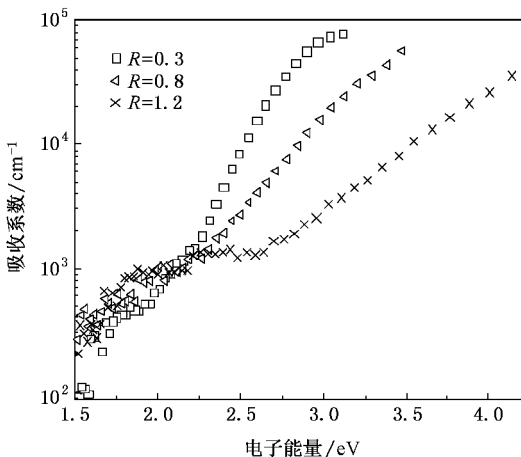


图 3 氢稀释制备并低温退火后不同配比样品的吸收谱

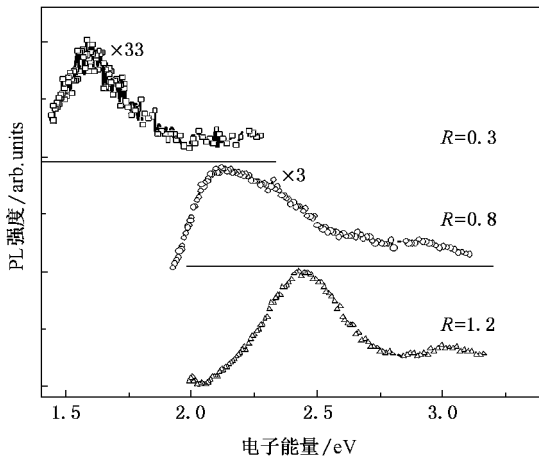


图4 纳米硅/氮化硅结构薄膜的室温 PL

4. 结 论

采用螺旋波等离子体化学气相沉积技术,在反应气体中引入氢气并对所沉积样品进行低温退火制备了氢化氮化硅薄膜. TEM 结果说明薄膜结构为纳米硅和氮化硅的镶嵌结构. 傅里叶红外透射光谱分析结果表明所制备薄膜具较高氢含量. 随 N_2 增加, 氢的键合结构发生变化, 整体氢含量稍有增加. 光学吸收分析显示了随 N_2 增加薄膜的吸收边逐渐蓝移的实验结果. 光致发光的分析结果表明, 在反应气体中引入氢气并对薄膜进行退火, 可实现氢活性粒子对薄膜缺陷的有效钝化, 实现了纳米硅颗粒可调光致发光.

- [1] Canham L T 1990 *Appl Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Ma Z X, Liao X B, Cheng W C, Yue G Z, Wang Y Q, He J, Kong G L 1998 *Science in China (Series 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]
- [3] Liu C, Li C R, Ji A L, Ma L B, Wang Y Q, Cao Z X 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 223111
- [4] Aydinli A, Serpenguzel A, Vardar D 1996 *Solid State Commun.* **98** 273
- [5] Yu W, Wang B Z, Lu W B, Yang Y B, Han L, Fu G S 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1320
- [6] Yu W, Wang B Z, Yang Y B, Lu W B, Fu G S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2394 (in Chinese) [于威、王保柱、杨彦斌、路万兵、傅广生 2005 物理学报 **54** 2394]
- [7] Wang Y Q, Chen W D, Liao X B, Cao Z X 2003 *Nanotechnology* **14** 1235
- [8] Hishikawa Y, Nakamura N, Tsuda S, Nakano S, Kishi Y, Kuwano Y 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 1008
- [9] Park N M, Kim T S, Park S J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2576
- [10] Molinari M, Rinnert H, Vergnat M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2172
- [11] Hasegawa S, He L, Amano Y, Inokuma T 1993 *Phys. Rev. B* **48** 5315
- [12] Fu G S, Yang Y B, Yu W, Lu W B, Ding W G, Han L 2005 *Modern. Physics. B* **19** 2704
- [13] Park N M, Kim S H, Sung G Y, Park S J 2002 *Chem. Vap. Deposition.* **8** 254
- [14] Tong L, Jerzy K, Wei K, Fred L Terry, Jr 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5764
- [15] Kim B H, Cho C H, Kim T W, Park N M, Sung G Y, Park S J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 91908

Bonding configurations and photoluminescence of amorphous Si nanoparticles in SiN_x films^{*}

Yu Wei[†] Li Ya-Chao Ding Wen-Ge Zhang Jiang-Yong Yang Yan-Bin Fu Guang-Sheng

(*College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China*)

(Received 4 September 2007 ; revised manuscript received 24 October 2007)

Abstract

The Si-in- SiN_x :H films were prepared by helicon wave plasma chemical vapor deposition technique with active gas $\text{N}_2/\text{SiH}_4/\text{H}_2$, and the tuning photoluminescence of the films from red to blue-green is achieved by changing the N_2 flow rate. The analysis of Fourier transform infrared spectroscopy and ultraviolet-visible absorption demonstrate that the deposited films have higher hydrogen contents. Increasing of N_2 flow rate makes the hydrogen bonding configurations change and the size of amorphous silicon particles decrease, to which corresponds the increase of band gap and also the decrease of the microstructure order. The tuning photoluminescence is mainly related to the quantum confinement of amorphous silicon particles. The broadening of the spectral widths of main photoluminescence and the enhancement of their intensities are obtained for the films deposited with increasing N_2 flow rates.

Keywords: fourier transform infrared spectroscopy, absorption spectroscopy, silicon nanoparticles in SiN_x films, photoluminescence

PACC: 6146, 5275R, 7865, 7855

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. 2006000999, 2007000201 and 2004000119).

[†] E-mail: yuwei@hbu.cn