

文章编号 1000-5013(2006)01-0035-04

含纳米硅粒 SiO_2 薄膜的光致发光

林赏心 郭亨群

(华侨大学信息科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 采用 RF 磁控溅射技术制备含纳米硅的 SiO_2 薄膜. 通过对 Si/SiO_2 复合靶的比分进行调节控制, 并在不同的温度下进行高温退火得到不同粒径的纳米硅. 利用 XRD 对样品进行分析得出纳米硅的平均粒径; 对样品测量光致发光谱, 其发光峰分别位于 361 nm 和 430 nm, 比较发现光致发光的峰位随比分的改变有微小的蓝移. 文中对发光机理进行初步讨论.

关键词 磁控溅射, 纳米硅, 光致发光, 量子限制效应

中图分类号 O 484.4⁺ 1 **文献标识码** A

硅基发光材料在实现微电子技术向光电子集成技术发展中, 一直是人们不懈追求的目标^[1]. 但由于 Si 的间接带隙结构, 发光必须有声子参与, 因此不能使其有效地发光. 1990 年, Canham 首次发现电化学阳极氧化多孔 Si 的强室温光致发光现象^[2], 人们开始用纳米尺寸量子限制效应^[3,4]、能带工程^[5]、直接带隙硅化物^[6]及掺杂元素使其成为发光中心^[7]等, 以此来实现硅基材料可见光发射. 由于 SiO_2 薄膜是硅集成电路中常用的钝化膜和绝缘膜, 它的制备工艺与现行的硅平面工艺完全兼容, 如果它具有良好的发光特性, 那么硅基光电子集成就较容易实现. 因此, 含纳米硅的二氧化硅薄膜成为研究硅基发光材料重点. 本文主要是分析含纳米硅的二氧化硅薄膜的发光特性, 并对该特性的物理机理进行初步的分析.

1 实验

1.1 样品制备

选取高纯非晶石英材料和晶向为 (100), 电阻率为 $7\sim 10\ \Omega\cdot\text{cm}$, 厚度为 $350\ \mu\text{m}$ 的 p 型单晶硅片作为衬底. 实验前分别以甲苯、丙酮、乙醇为介质, 用超声波清洗 10 min, 再使用质量分数为 0.01 的 HF 溶液及二次蒸馏水清洗, 以除去衬底表面的金属杂质、油污等. 实验使用与 SiO_2 靶等半径的扇形硅片制作复合靶为靶材, 如图 1 所示^[8]. 复合靶中硅面积比 (σ) 为扇形硅片的角度与圆周的比值, 实验使用的溅射系统为中国科学院沈阳科学仪器中心生产的多功能薄膜生长仪. 制备硅面积比 (σ) 为 10% 和 15% 的薄膜. 实验先将系统抽到真空, 真空度为 $6\times 10^{-4}\ \text{Pa}$, 然后通入工作气体 Ar, 调节标准气体流量为 $80\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 使得工作气压稳定在 3.1 Pa 左右, 溅射功率为 300 W, 生长速率为 $7.2\ \text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 溅射时间为 10 min, 生长成的富硅二氧化硅薄膜的膜厚为 72 nm. 由于样品内的硅为非晶态, 必须经过高温退火使其自组装生长成纳米硅. 于是, 我们将样品放入在真空环境下高温退火, 退火温度 ($^{\circ}\text{C}$) 分别为 600, 700 和 $800^{[9]}$; 另外一组样品放在 N_2 作为保护气体的退火炉中高温退火, 退火温度为 $1\ 000\ ^{\circ}\text{C}$, 退火时间均为 30 min.

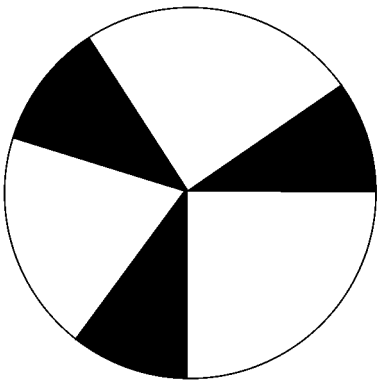


图 1 复合靶结构示意图

收稿日期 2005-10-09

作者简介 林赏心(1979), 男, 硕士研究生, 主要从事光电子材料的研究. E-mail: bibbylin@daxontech.com.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(60336010)

1.2 样品的 XRD 分析

我们采用德国 Burker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪($\lambda=0.251\text{ nm}$), 实验结果如图 2 所示. 从图 2 可知, 复合靶中的硅面积比为 15%, 退火温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 的二氧化硅薄膜样品, 其衍射图

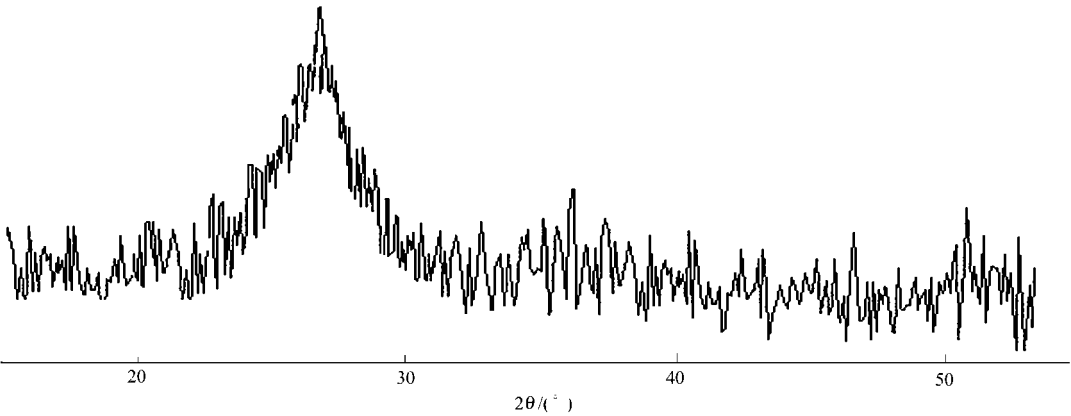


图 2 二氧化硅薄膜样品的 XRD 图

中有明显的宽化现象, 说明此时薄膜中有纳米硅颗粒出现. 由 Sherrer 公式^[10]($D=\frac{K\lambda}{B_{1/2}\cos\theta}$) 可以求出, 二氧化硅薄膜中的纳米硅颗粒的大小为 3 nm. 式子中的 D 为晶粒的大小, K 为衍射峰的 Sherrer 常数, 一般取 0.89, λ 为 X 射线的波长, $B_{1/2}$ 为衍射峰的半高宽(rad), θ 为布拉格衍射角.

2 含纳米硅 SiO₂ 薄膜的发光特性分析

2.1 实验结果

用美国 Varian 公司生产的 Cary Eclipse 荧光分光光度计测量样品的光致发光(PL) 特性, 入射光为可选的宽带光源. 我们选取激发光波长 265 nm, 扫描波长范围为 320~ 460 nm, 并保证发射和接收小孔值一样以做定量比较. 选取复合靶中的硅面积比分别为 10%, 20% 和 30% 的样品(分别对应于图 3 中曲线 1, 2, 3), 在相同温度(1 000 $^{\circ}\text{C}$) 下退火 30 min, 其光致发光谱(PL) 如图 3 所示(I_r 为相对强度). 从图 3 可以看出有双峰结构, 说明了发光中心是两个或者两个以上. 同时, 实验也发现了随着硅面积比的减

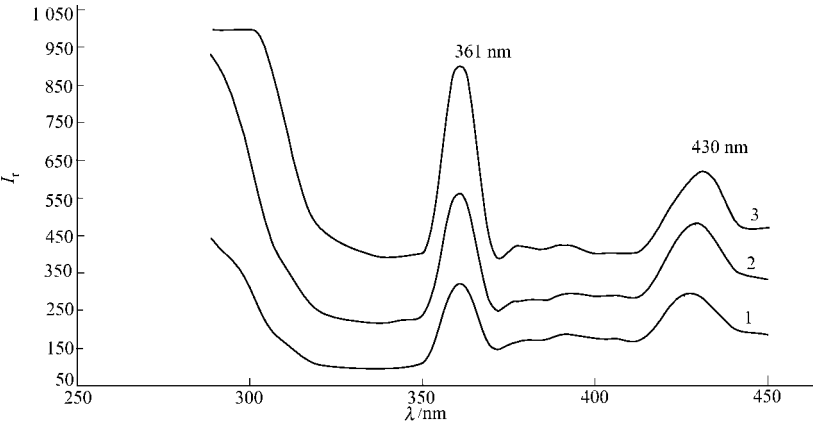


图 3 不同的硅样品的 PL 谱

少, 光谱在 430 nm 处有相应的蓝移现象. 这一现象说明, 在一定范围内硅面积比的降低更有利于纳米硅颗粒的形成. 硅质量分数下降, 薄膜中的纳米硅颗粒趋于减小, 这说明含纳米硅的二氧化硅薄膜中, 纳米硅颗粒的光学带隙的大小既与颗粒内部的键长和键角有关, 又与其角度的大小有关. 选取样品为复合靶中的硅面积比为 15%, 膜厚为 72 nm, 经过不同温度下退火得到的含纳米硅二氧化硅薄膜, 此时薄膜的光致发光谱(PL) 如图 4 所示. 由于衬底为石英材料的 PL 峰位置在 580 nm 处, 所以排除由衬底的 PL 发光峰, 而认定是我们制备的材料的发光峰. 当考察 430 nm 处发光峰的情况时, 可以发现在退火温度升高到 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 有很大的蓝移. 说明这时开始有大量的纳米硅颗粒由经两相分凝而在薄膜中产生, 而

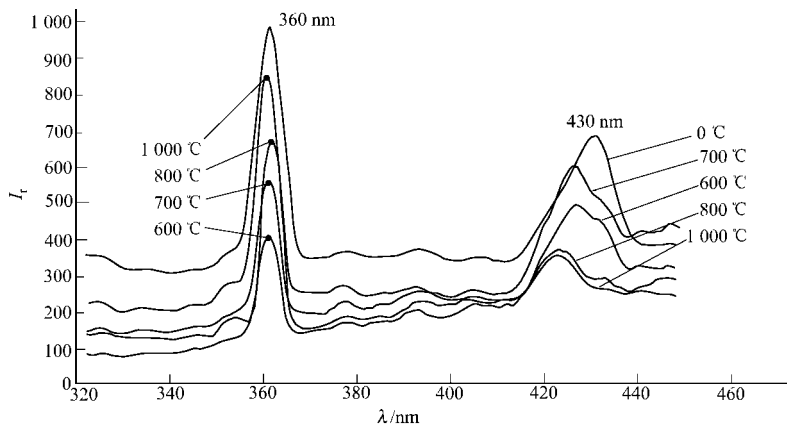


图 4 在不同温度下退火样品的 PL 谱

且又与 1 000 °C 退火情况一致, 也说明 800 °C 为产生纳米硅的临界温度. 实验中还发现, 退火温度 800 °C 和 1 000 °C 的样品, 它们在 430 nm 处的 PL 谱相吻合.

2.2 蓝光发光的特性分析

从 430 nm 处(蓝光发光)的发光特性可以看出, 这是非常明显的量子限制(QC)效应模型. 对于在 430 nm 处的发光的一种合理的解释是, 光生载流子的辐射复合发生在颗粒内部的结构无序引入的带尾局域态之间, 发光能量的短波限取决于纳米硅颗粒的光学带隙. 根据量子力学的计算, 纳米硅颗粒的能级分布不仅取决于纳米硅颗粒的大小, 而且还取决于外部介质的阱深. 因此, 由于硅面积比的降低导致了外部介质更加趋向于 SiO₂. 这两方面共同作用的结果使得限制能大为增加, 因此会出现图 3, 4 的情况. 当 Si 颗粒的粒径的减小以致于其光学带隙达到或者超过激发光的能量, 载流子不足以被充分激发, 造成了激发能量与发光能量之间存在着较大的 Stokes 位移. 这说明了光生载流子的辐射复合不是发生在导带与价带之间, 而是更有可能在带尾局域态之间. 由于在 430 nm 处的辐射复合来自于电子-空穴对的复合, 辐射发射速率正比于 N/τ_p , 这里 N 是某一激发能级的载流子数目, τ_p 是自发辐射复合寿命. 退火温度为 800 °C 和 1 000 °C 的 PL 谱相吻合, 说明了在这一能态上载流子布居数目是一致的. 这导致了在每一个量子态上布居的载流子数目 N 决定于多种微观过程的平衡或准平衡过程, 这些微观的过程包括自发辐射、弛豫到该态或从该态发射到更高能态, 以及激发载流子从量子点外陷落到量子点内的过程. 这些均与纳米硅数量有密切相关.

2.3 紫光发光的特性分析

正是由于在某一量子态上布居的载流子数目的微观平衡过程或准平衡过程, 导致了在 360 nm 处(紫光发光), 退火温度为 1 000 °C 的样品 PL 谱强度在所有退火样品中是最大的. 其合理解释正如上所述, 发光中心并不是单一的发光中心, 而是有两个或者两个以上的发光中心. 由于在尺度上达到量子化的条件, 因而满足载流子散射弛豫能量守恒要求的声子数并不多, 或者必须由经更复杂的多声子过程, 才能实现处于较高能态的激发载流子的弛豫. 这就是在纳米硅内激发(非平衡)载流子弛豫缓慢的物理原因, 并称之为“声子瓶颈”效应^[11]. 由于“声子瓶颈”效应, 导致了激发载流子弛豫速率可以与自发辐射相比拟. 因而激发载流子一旦被激发到基态能量以上较高的能级后, 就不易像体硅那样很快弛豫到带边附近的较低能态上, 而实现一种准平衡的分布, 而是通过量子隧穿到外部的发光中心进行辐射复合发光. 由于能量的守恒, 在 430 nm 处的发光强度的减少反映到了 360 nm 处强度的增大. 这种解释正好是量子限制-发光中心模型(QCLC)^[12]的解释. 然而, 在考察退火温度为 800 °C 和 1 000 °C 的样品 PL 谱, 它们在 430 nm 处出现吻合, 而在 360 nm 处出现后者的 PL 谱强度的增大. 根据 QCLC 模型, 可以认为后一个样品中含纳米硅颗粒数量比前者多.

3 结束语

根据以上分析, 可以认为该薄膜在 430 nm 处的发光模型应属于量子限制效应(430 nm 处由于量子限制效应导致发光峰的蓝移), 而在 360 nm 处, 我们制备的薄膜发光的模型为量子限制-发光中心模型.

(360 nm 处,退火温度为 1 000 ℃的样品 PL 谱强度最大).对应的发光中心问题,我们认为在 430 nm 处,它是与纳米硅带尾局域态有关的发光;而对于 360 nm 的发光,则应属于纳米硅外表面态或者某些本征缺陷相关的发光中心(中性氧空位缺陷- NOV,如 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$)^[13] 的辐射复合.由于 360 nm 处发光是外部某种发光中心的作用,因此可以通过改变外部的发光中心的特性,如掺入缺陷中心、等电子中心发光,以及现在热门的掺入稀土元素发光,得到相应波长从红外到紫外的光,达到应用的程度.

参 考 文 献

1 Hirschman K D, Tsybeskov L, Duttagupta S P. Silicon based visible light emitting devices integrated into microelectronic circuits [J]. Nature, 1996, 384: 338~ 341

2 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(10): 1 046~ 1 047

3 Chan S, Fauchet P M. Tunable, narrow, and directional luminescence from porous silicon light emitting devices[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75: 274~ 276

4 Pavese L, Negro L D, Mazzoleni C. Optical gain in silicon nanocrystals[J]. Nature, 2000, 408: 440~ 444

5 Zachai R, Eberl K, Abstreiter G. Photoluminescence in short period Si/ Ge strained layer superlattices[J]. Phys Rev Lett, 1990, 64: 1 055~ 1 058

6 Leong D, Harry M, Resson K J. A silicon/iron disilicide light emitting diode operating at a wavelength of 1.5 μm [J]. Nature, 1997, 387: 686~ 688

7 Wai L N, Lourenco M A, Gwilliam R M. An efficient room temperature silicon based light emitting diode[J]. Nature, 2001, 410: 192~ 194

8 吴雪梅,董业民,汤乃云,等.富 Si- SiO₂ 薄膜的制备、结构及光致发光特性的研究[J]. 苏州大学学报(自然科学版), 2001, 17(1): 64

9 芬德勒 J H. 纳米粒子与纳米结构薄膜[M]. 项金钟,等译. 北京: 化学工业出版社, 2003. 184~ 187

10 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 147~ 148

11 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2002. 288~ 290

12 Qin Guogang, Jia Yongqiang. Mechanism of the visible luminescence in porous silicon[J]. Solid State Commun, 1993, 86: 559

13 Liao Liangsheng, Bao Ximao, Zheng Xiangqin. Blue luminescence from Si⁺- implanted SiO₂ films thermally grown on crystalline silicon[J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(6): 850

The Photoluminescence of SiO₂ Films
Contained Nano Silicon Particles
Lin Shangxin Guo Hengqun

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract The SiO₂ films contained nano silicon particles are prepared by using magnetron sputtering technique. The nano silicon particles with different particle diameter are obtained by adjusting and controlling the score of Si SiO₂ complex target and processing in high temperature annealing under different temperature. By using X ray diffraction to analyze the sample, the averaged particle diameters of nano silicon particles are obtained. The photoluminescence spectrum of the sample is measured, and the peaks of luminescence at 361 nm and 430 nm are compared. The peak of photoluminescence is found to have a little blue shift with the change of score. The mechanism of its photoluminescence is discussed.

Keywords magnetron sputtering, nano silicon particles, photoluminescence, quantum confinement