

文章编号 1000-5013(2006)03-0256-03

含纳米硅氧化硅薄膜的光致发光特性

杨琳琳 郭亨群

(华侨大学信息科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 利用射频磁控溅射复合靶技术, 通过调节复合靶的百分比制得富硅的氧化硅薄膜, 并在不同的温度下退火, 制得含纳米硅的氧化硅薄膜. 通过 Raman 谱的测量, 计算出 800 ℃ 退火的薄膜中纳米硅晶粒的平均尺寸为 5.6 nm, 用 X 射线衍射测量同样的样品得出其粒径为 6.0 nm. 在室温下测量光致发光 (PL) 谱, 探测样品的峰位为 360 nm, 并结合光致发光激发谱 (PLE), 研究相应的激发与发光中心.

关键词 磁控溅射, 纳米硅, 光致发光, 氧化硅薄膜

中图分类号 O 484.4⁺ 1; TB 383

文献标识码 A

1990 年, Canham^[1] 首次报导了多孔硅在室温下的可见光致发光, 硅基材料发光就成为半导体领域的研究热点. SiO₂ 薄膜是硅集成电路中常用的钝化膜和绝缘膜, 其制备工艺与现行的硅平面工艺完全兼容, 而如果它具有良好的发光特性, 则硅基光电子集成就较容易实现. 制备 SiO₂ 薄膜的方法有很多种, 如射频磁控溅射^[2]、等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)^[3] 等. 由于射频磁控溅射可以在较低工作压强下得到较高的沉积率, 也可以在较低基片温度下获得高质量薄膜, 因此我们在实验中采用这种方法制备含纳米硅的氧化硅薄膜. 本文研究了该薄膜的制备工艺, 用 Raman 光谱和 XRD 分析了样品的结构, 在室温下观察可见光的光致发光, 并对该薄膜进行光致发光激发谱研究.

1 实验部分

采用 P 型 (100) 单晶硅片作衬底, 实验前经常规清洗. 靶材为硅和二氧化硅复合靶, 靶上硅所占面积比 (σ) 为 15%. 在薄膜沉积之前先预溅射 3 min (Ar 为溅射气体), 制备过程中, 溅射功率为 300 W, 气体流量为 80 mL · min⁻¹, 工作气压为 2.8 Pa. 制备好的样品在 N₂ 气氛中分别 (℃) 经过 800, 900, 1 000 退火, 时间为 30 min. 采用美国 Nicolet 960 FT-Raman 独立研究型傅里叶拉曼光谱仪测量纳米硅晶粒的结构; 采用德国 Burker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测量纳米硅的粒径; 采用美国 Varian 公司生产的 Cary Eclipse 荧光分光光度计测量 PL 谱及 PLE 谱, 激发光源是氙灯, 波长为 265 nm. 以上测量均在室温下进行, 光谱也都经过修正.

2 结果及分析

当 σ 为 15% 时, 在 800 ℃ 退火的样品 Raman 谱, 如图 1 所示. 从图 1 中可知, 谱峰位于 518.72 cm⁻¹ 处. 由此峰的位置, 根据纳米晶粒平均直径公式^[4] 计算得到样品中纳米硅颗粒的平均半径为 5.6 nm. 对衬底进行 XRD 衍射扫描, 在 28 (°) 处出现了衍射峰, 如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 退火温度为 800 ℃ 的样品在 69.8 (°) 处有个很强衍射峰, 经检索是立方晶系硅的 (400) 晶面衍射峰. 这是非晶材料所没有的衍射峰, 因此, 可以认定是制得的薄膜中纳米硅的衍射峰, Si-SiO₂ 薄膜中有纳米硅晶粒产生. 根据 Sherrer 公式^[5] 可以计算出薄膜中纳米硅颗粒的粒径大小为

收稿日期 2006-01-17

作者简介 杨琳琳 (1979-), 女, 硕士研究生, 主要从事光电子材料与器件的研究; 通信作者: 郭亨群 (1944-), 男, 教授,
E-mail: hqguo@hqu.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目 (60336010)

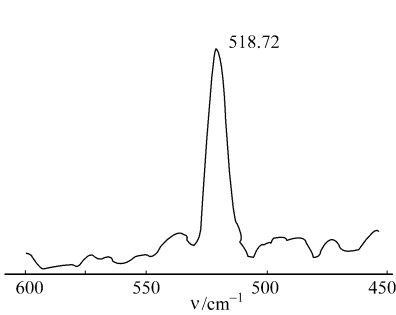


图 1 含纳米硅氧化硅薄膜的 Raman 谱

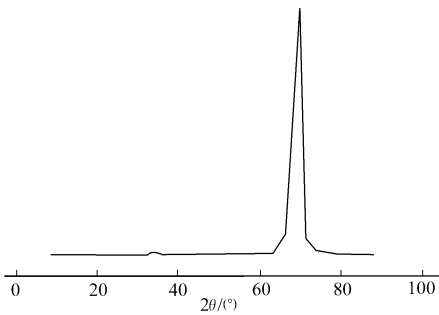


图 2 样品的 XRD 谱

$$D = K \lambda / B_{1/2} \cos \theta$$

在上式中, D 为沿晶面方向的厚度, 可认为是晶粒的大小; 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. 经过计算, 纳米硅的粒径为 6.0 nm, 与 Raman 光谱测量的纳米硅颗粒为 5.6 nm 的结果接近. 同样测量 900 °C 和 1 000 °C 的样品, 其粒径分别为 2.2 nm 和 4.6 nm, 可见退火温度为 900 °C 的粒径最小, 其次是 1 000 °C 和 800 °C 的样品.

图 3 为所制得样品在不同温度退火后的光致发光谱图, 激发波长为 265 nm. 从图 3 中可以看出, 在 360 nm 处有一个很强的发射峰, 随着退火温度的升高, 发光峰的位置几乎没有移动, 但 900 °C 样品的发光强度明显高于 800 °C 和 1 000 °C 的样品. Liao 等^[6]认为, 峰值为 360 nm 的发光来自于二氧化硅薄膜中某些本征缺陷相关的发光中心——中性氧空位缺陷 (NOV, 如 $\equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv$). 由于硅的禁带宽度为 1.12 eV, 而我们观测到的发光位置几乎都是在 3.45 eV (360 nm), 纳米硅颗粒不够小, 所以不可能达到 3.45 eV 宽的带隙. 如果发光来自纳米硅中, 其发光峰位会随着纳米硅粒的尺寸不同而发生相应的移动, 而我们的实验结果表明, 其发光峰位并未移动. 秦国刚^[7]对于纳米硅/氧化硅系统的光致发光提出了量子限制——发光中心模型, 认为氧化多孔硅和纳米硅镶嵌的二氧化硅体系的光致发光存在 3 个过程.

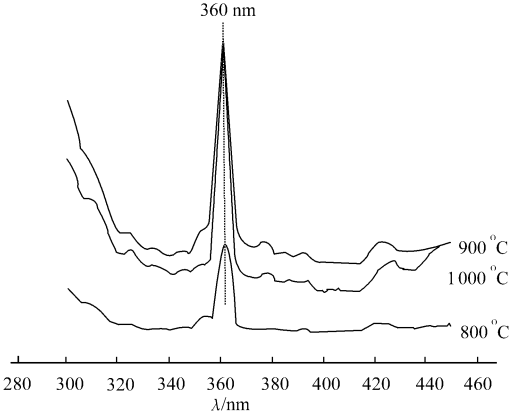


图 3 不同温度下的样品 PL 谱

(1) 光激发和光发射均发生在因量子限制效应使能隙比体材料宽的纳米硅颗粒中. (2) 光激发主要发生在纳米硅颗粒 (NSP) 中, 绝大多数的电子和空穴隧穿进入 NSP 周围氧化硅层的发光中心, 并在那里复合发光. (3) 光激发和光发射均发生在氧化硅的发光中心上. 纳米硅粒的密度和尺寸及二氧化硅层发光中心密度, 决定了发光的过程. 秦国刚^[8]的实验还表明, 多孔硅在 1 150 °C 或高于这个温度氧化后, 纳米硅颗粒消失, 但是发光过程仍然存在. 基于以上的分析, 我们认为可以用第 3 个过程解释绝大多数的电子和空穴对的光激发发生在氧化硅层中, 而光发射主要发生在氧化硅层的发光中心上^[8]. 这种过程对应一个发光带, 而且发光峰位随温度的移动非常小, 正好可以解释 360 nm 处峰位不移动的状况.

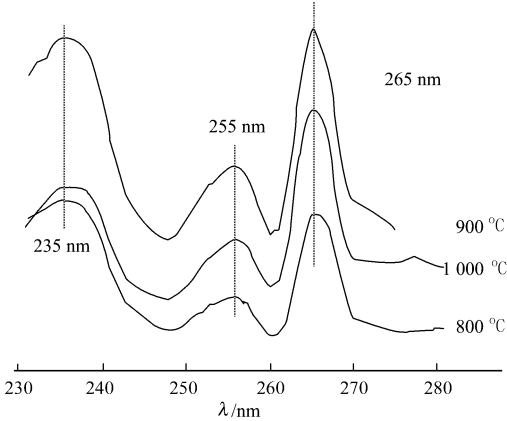


图 4 不同温度下的样品 PLE 谱

在 360 nm 和不同温度下, 样品的光致发光激发谱如图 4 所示. 从图 4 中的谱线比较可以看出, 它们都有 3 个分别 (nm) 位于 235, 255 和 265 的峰, 说明他们有相同的吸收带, 并包括不同的子能级. 样品在 360 nm 处的 PL 谱及相应的 PLE 谱都与 SiO₂ 薄膜相似, 一般认为在 SiO₂ 系统中, 位于 240 nm 的 PLE 谱来源于材料的中性氧空位缺陷态^[9], 而样品也有一个 235 nm PLE 峰. 鉴于样品的 PLE 谱与 SiO₂ 的

相似, 我们拟将其归因于 SiO_2 中的缺陷, 即 (1) 5.3 eV (235 nm), (2) 4.9 eV (255 nm), (3) 4.7 eV (265 nm). 吸收了不同的光子能量的电子, 首先跃迁到不同的子能态. 对于制得的样品来说, 根据图 4 可以看出, 第 1 激发态包含 3 个子能态, 对于不同温度的样品来说, 其非辐射弛豫过程来自于不同子能态. 它先跃迁到子能态, 通过与多声子相互作用后和空穴直接复合发出相应的光子而到达基态. 样品的 360 nm 的 PL 谱多数是由 265 nm 波长的光所激发, 属于某些本征缺陷相关的发光中心——中性氧空位缺陷(如 NOV)^[6] 的辐射复合. 由此可以看出, 退火温度不同, 其非辐射弛豫过程来自于不同的子能态.

3 结束语

采用磁控溅射的方法制备了含纳米硅的氧化硅薄膜, 通过 Raman 散射和 XRD 的分析得出样品中纳米硅颗粒的尺寸. 通过分析样品的室温光致发光光谱和光致发光激发谱, 可以看出有一个 360 nm 的峰. 绝大多数的电子和空穴对的光激发发生在氧化硅层中, 而光发射主要发生在氧化硅层的发光中心. 通过 PLE 谱的分析可知, 样品的 PL 发光大多来源于中性氧空位缺陷, 且退火温度的不同, 非辐射弛豫过程对应的子能态也不同.

参 考 文 献

- 1 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(10): 1 046~ 1 048
- 2 Qing Guogang, Li Anping, Zhang Borui. Visible electroluminescence from semitransparent Au film/extra thin Si rich silicon oxide film/p Si structure[J]. Appl Phys, 1995, 78(3): 2 006~ 2 009
- 3 Kawaguchi T, Miyazina S. Visible photoluminescence from semitransparent Au film/extra thin Si rich silicon oxide film/p Si structure[J]. Appl Phys, 1993, 32: 1 215~ 1 218
- 4 何宇亮, 刘湘娜, 王志超, 等. 纳米硅薄膜的研制[J]. 中国科学(A 辑), 1992, 9: 101~ 107
- 5 黄惠忠. 纳米材料分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 244
- 6 Liao Liangsheng, Bao Ximao, Zheng Xiangqin, et al. Blue luminescence from Si^+ -implanted SiO_2 films thermally grown on crystalline silicon[J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(6): 850~ 852
- 7 秦国刚, 李宇杰. 氧化多孔硅和纳米硅粒镶嵌氧化硅光致发光机制模型[J]. 南京大学学报(自然科学版), 2005, 41(1): 16~ 24
- 8 Qin Guogang. Extended quantum confinement/luminescence center model for photoluminescence from oxidized porous silicon and nanometer Si particle or nanometer Ge particle embedded silicon oxide films[J]. Material Research Bulletin, 1998, 33(12): 1 857~ 1 866

Study on the Property of the Photoluminescence from Silicon Oxide Films Embedded Nanometer Silicon Particles

Yang Linlin Guo Hengqun

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

Abstract Si rich silica were deposited by RF magnetron sputtering through changing the content rate on composite targets. The silicon oxide films embedded by nanometer silicon particles were prepared at different annealed temperature. The average size of the nanometer particle was 5.6 nm calculated by Raman scattering at 800 °C annealed temperature and this size was 6.0 nm measured by XRD. The photoluminescence spectra were found to have the peak at 360 nm at room temperature and the corresponding exciting and luminescence centre were studied combining the photoluminescence spectrum.

Keywords magnetron sputtering, nanometer silicon, photoluminescence, silicon oxide films