

文章编号 : 0253-2239(2001)06-0676-03

# 低温等离子体氧化 $\alpha$ -Si:H 薄膜的蓝光发射\*

石旺舟 梁厚蕴 欧阳艳东  
(汕头大学物理系, 汕头 515063)

**摘要:** 通过荧光光谱研究了放电等离子体氧化的  $\alpha$ -Si:H 薄膜的荧光特性, 在 450 nm ~ 500 nm 范围内常温下观察到强蓝光发射, 发光强度随沉积-氧化的周期数增加而增强。发射带呈七峰结构, 位置分别为 460 nm、465 nm、472 nm、478 nm、485 nm、490 nm、496 nm。实验结果直接证明了蓝光发射与缺陷能级有关, 其起源于 Si-O 结合特定组态而形成的发光中心。

**关键词:**  $\alpha$ -Si:H 薄膜; 等离子体氧化; 蓝光发射

中图分类号: O484.4+1 文献标识码: A

## 1 引言

硅基发光材料的研制是近年来凝聚态物理及材料领域研究的热点课题之一, 尤其是硅-氧体系的强荧光效应引起了科研工作者的广泛关注。气相沉积技术和离子注入技术均被应用于氧掺杂的硅基薄膜和富硅二氧化硅薄膜的制备<sup>[1,2]</sup>。波长位于 600 nm ~ 800 nm 范围内的红光发射带<sup>[3]</sup>及 450 nm ~ 540 nm 范围内的蓝光发射带<sup>[4]</sup>在硅-氧体系中被观察到, 但发射机制仍未有确切的定论, 综合起来有两种主要的观点:

一种观点是认为与量子限域效应有关<sup>[5]</sup>, 其根据是发射峰位随颗粒尺度变化而变化和发射峰形与颗粒尺度的分布具有相似的结构; 另一种观点认为是与氧缺陷能级有关<sup>[6]</sup>。但第二种观点中缺陷能级的光发射为什么会出现如此大的展宽效应并未给出确切的解释。

我们在低温氧等离子体氧化的  $\alpha$ -Si:H 薄膜中观察到蓝光发射带部分能级的发光峰, 直接证明了蓝光发射带与氧缺陷能级间的关系, 展宽效应是起源于多能级共同作用的结果, 同时为硅基蓝光发射材料的研究开辟了新的途径。

## 2 薄膜制备与方法

薄膜沉积和等离子体氧化均采用射频辅助的二

级辉光放电系统, 本底真空度为  $5 \times 10^{-4}$  Pa, 放电射频功率为  $0.15 \text{ W/cm}^2$ 。衬底材料采用抛光的单晶硅片。衬底不加偏压, 沉积时基片温度控制在  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。反应原气体为  $\text{SiH}_4$ , 流量为  $20 \text{ sccm}$  (每分钟立方厘米), 气体压强为  $80 \text{ Pa}$ 。

等离子体氧化将沉积时的  $\text{SiH}_4$  换成  $\text{O}_2$ , 其他条件不变。沉积与氧化交替进行, 即先沉积一定厚度 Si:H 膜后, 再进行放电氧化。沉积单层膜厚约 200 nm, 单层氧化时间为 30 min, 一次沉积及一次氧化为一个循环。实验中制备了单次循环、二次循环和三次循环三组样品, 编号分别为 A、B、C。

对氧化后的样品不经其它处理, 采用扫描电镜观察薄膜的形貌, 通过能谱定量分析薄膜中的氧含量, 运用红外吸收光谱测定薄膜中的键合状态和估算氢的含量, 用 X 射线衍射判别薄膜的结晶状态。用 RF-5301 型荧光光谱仪在常温下测量薄膜的荧光特性, 激发光源为氙灯, 所用的激发光波长为 250 nm。

## 3 实验结果与分析

薄膜的扫描电子显微镜 (TEM) 形貌如图 1 所示。可以看出, 薄膜表面光滑、平整、致密, 由大小均匀的纳米级细微颗粒组成。X 射线分析表明这些微粒为非晶结构。能谱定性分析表明, 薄膜中含有氧, 定性估算得氧原子含量为 20% 左右。红外吸收光谱检测到  $2045 \text{ cm}^{-1}$  和  $1107 \text{ cm}^{-1}$  两个主吸收峰, 分别对应 Si-H 键的伸张模吸收和 Si-O 键的伸张模吸收, 说明薄膜中除含有氧外, 还含有一定量的氢, 但氢对应的吸收峰强度远弱于氧对应的吸收峰强度。

\* 苏州大学薄膜实验室开放基金和广东省科技攻关基金 (ZKB00805G) 资助课题。

收稿日期 2000-01-24; 收到修改稿日期 2000-05-29

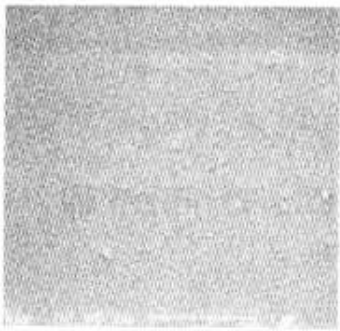


Fig. 1 TEM morphology of thin film

样品呈蓝色,预示着有较强的蓝光发射。样品 A、B、C 的荧光光谱如图 2 所示。在蓝光区由七个可分辨发射峰和左右肩组成,七个峰的位置分别为 460 nm、465 nm、472 nm、478 nm、485 nm、490 nm、496 nm,其中 485 nm 发射峰最强,荧光强度随着沉积-氧化的循环数增加而明显增强。三组样品峰位完全一致。为了进一步排除其他因素对荧光光谱的影响,我们在相同的条件下对未经处理的硅片进行了对比测量,结果在该波段未检测到类似的发射峰。这说明样品荧光峰是由于低温等离子体氧化的结果。

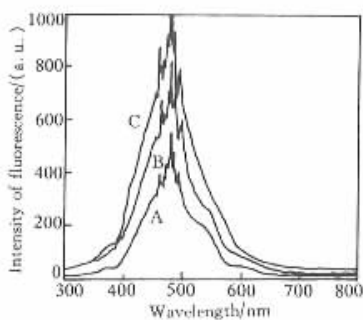


Fig. 2 PL spectra of the thin films deposited by different oxidization-recycle

最近,通过其他方法制备的样品中有关于中心位于 470 nm 蓝光发射带的报道<sup>[4]</sup>,其峰位与我们的实验结果相吻合,但由于文献报道的只是中心位于 470 nm 的宽带,对宽带的起源难以作出合理的解释。我们的实验结果发现这一蓝光发射带是由多发射能级组成,直接证明了蓝光发射带起源于缺陷能级的光发射。实验中观察到发光强度随沉积氧化的周期数而增强,进一步说明蓝光发射带的起源与氧缺陷有关。

在样品中存在着氢和氧两种杂质,为排除氢存在的影响,对样品进行了 700 °C 真空脱氢处理。去氢后,红外吸收谱上 Si-H 键对应的吸收峰消失,说明氢已大部分释放,然后测量去氢后样品的荧光光谱,并未发现明显变化。这证明氢的存在对其荧光

特性并不产生明显影响,其光发射主要起源于与氧有关的缺陷。

发射峰两侧存在着较宽区域的左右肩,使光发射波段范围扩展到 400 nm ~ 650 nm。左右肩未检测到发射峰结构。我们认为这并不说明左右肩波段不存在发射峰结构,而是该波段能级的弛豫作用较强,弛豫效应使其平滑所致。也就是说,能否观察到可分辨的发射峰结构,取决于对应能级弛豫作用强弱。这种弛豫耦合作用的强弱取决于样品中 Si-O 结合的组态。我们在常温下可观察到发射峰结构,从一个侧面说明这些峰对应能级的弛豫作用较弱,具有较高的光跃迁辐射效率。

同时,其组态还决定着整个发射波段能级态密度和光跃迁效率。当对样品进行适当处理后, Si-O 结合状态可能发生变化,从而引起其态密度和光跃迁效率发生变化,导致发射峰主强度在这一范围内可能频移,也就是说有些文献中报道的频移可能并非是由量子限域效应而引起的,而可能是缺陷能级间态密度和光跃迁几率发生变化引起的。

结论 采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)与放电等离子体氧化相结合的方法制备的  $\text{SiH}_x\text{O}_y$  薄膜具有强蓝光发射特性,发光强度随沉积-氧化的周期数的增加而增强。在 450 nm ~ 500 nm 范围常温下可检测到蓝光发射带的七峰结构,位置分别为 460 nm、465 nm、472 nm、478 nm、485 nm、490 nm、496 nm。实验结果直接证明了蓝光发射带与缺陷能级有关,展宽效应是起源于多能级共同作用的结果,蓝光发射起源于多种 Si-O 结合组态而形成的发光中心。

### 参 考 文 献

- [1] Song H Z, Bao X B. Visible photoluminescence from silicon-ion-implanted  $\text{SiO}_2$  film and its multiple mechanisms. *Phys. Rev. (B)*, 1997, **55**(8): 6988 ~ 6991
- [2] 佟 嵩, 刘湘娜, 高 婷等. Si:H:O 薄膜室温强紫外光致发光. *物理学报*, 1999, **48**(2): 378 ~ 381
- [3] Qin G G, Song H Z, Zhang B R *et al.*. Experimental evidence for luminescence from silicon oxide layers in oxidized porous silicon. *Phys. Rev. (B)*, 1996, **54**(4): 2548 ~ 2554
- [4] Kontkiewicz A J, Kontkiewicz A M, Siejka J *et al.*. Evidence that blue luminescence of oxidized porous silicon originates from  $\text{SiO}_2$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(11): 1436 ~ 1438
- [5] Kanemitsu Y, Ogawa T, Shiraishi K *et al.*. Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **48**(3): 4883 ~ 4888
- [6] Tamura H, Ruckschloss M, Wirschen T *et al.*. Origin of the green/blue luminescence from nanocrystalline silicon. *Appl.*

*Phys. Lett.*, 1994, **65** (12): 1537 ~ 1539

## Blue Luminescence from $\alpha$ -Si:H Thin Film Oxidized by Low-Temperature Plasma

Shi Wangzhou Liang Houyun Ouyang Yandong

(*Department of Physics, Shantou University, Shantou 515063*)

(Received 24 January 2000; revised 29 May 2000)

**Abstract**: Luminescence characteristics of  $\alpha$ -Si:H thin film oxidized by low-temperature plasma was investigated. Strong blue photoluminescence peaks centered at 460 nm, 465 nm, 472 nm, 478 nm, 485 nm, 490 nm and 496 nm ranging from 450 nm ~ 500 nm were observed at room temperature. The result shows that strength of the photoluminescence peak increases with the cycle number of deposition-oxidation during preparation. Blue luminescence peaks originate luminescence centers related to O-Si defect.

**Key words**:  $\alpha$ -Si:H thin film, oxidized by low-temperature plasma, blue photoluminescence