

多层 $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ 薄膜的微结构及其发光性能

林娟^{1,2} 杨培志^{1,2} 化麒麟^{1,2}

(¹ 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南昆明 650092)
² 云南师范大学太阳能研究所, 云南昆明 650092)

摘要 采用双极脉冲磁控反应溅射结合快速热处理技术在硅衬底表面制备多层 $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ 薄膜。利用拉曼光谱和光致发光(PL)光谱研究退火处理对薄膜微结构及其发光性能的影响。拉曼测试结果表明薄膜经高温退火处理后会呈现晶态比为 30% 的单晶和非晶共存的硅纳米颗粒, 其尺寸约为 6.6 nm; 而光致发光谱的测试结果则表明薄膜中单晶硅和非晶硅纳米颗粒的尺寸分别为 3.79 nm 和 3.03 nm; 此外还发现薄膜的发光现象主要是由于缺陷态和量子点的量子限域效应的共同作用, 并以缺陷态引起的发光为主。

关键词 光电子学; 多层 $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ 薄膜; 反应磁控溅射; 拉曼光谱; 光致发光谱; 硅量子点

中图分类号 TK51 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0231003

Microstructure and Luminous Property of Multilayer $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ Thin Films

Lin Juan^{1,2} Yang Peizhi^{1,2} Hua Qilin^{1,2}

(¹ Key Laboratory of Advanced Technique and Renewable Energy Materials, Ministry of Education, Kunming, Yunnan 650092, China
² Institute of Solar Energy, Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650092, China)

Abstract Multilayer $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ thin films are deposited on silicon substrate by bipolar pulse reactive magnetron sputtering technology combined with rapid thermal process technology. Raman spectra and photoluminescence (PL) spectra are used to investigate the microstructure and luminous property of the films influenced by different annealing temperatures. The results of Raman spectra show that crystal and amorphous silicon quantum dots have formed in multilayer $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ films by the high temperature annealing, with the X_c of 30% and the average size of about 6.6 nm. But the results of PL indicate that the average size of the crystal and amorphous silicon quantum dots are about 3.79 and 3.03 nm, respectively. In addition, luminous mechanism of PL consists of the defect states of SiN_x and the quantum effects of quantum dots and the defect states of SiN_x is the main luminous mechanism.

Key words optoelectronics; multilayer $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ thin films; reactive magnetron sputtering; Raman spectra; photoluminescence spectra; silicon quantum dots

OCIS codes 310.6860; 310.6188

1 引言

硅是现代电子工业中最具代表性的半导体材料, 广泛应用于光电转换器件、传统半导体器件以及大规模集成电路中。由于硅属于间接带隙半导体,

只能通过发射或吸收声子来实现跃迁, 这种间接跃迁的几率小, 所以其发光效率低, 这一定程度上限制了硅材料在光电器件上的应用。最新研究发现, 当体相硅材料尺寸逐渐减小至量子点尺寸时, 会表现

收稿日期: 2012-08-03; 收到修改稿日期: 2012-09-26

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U1037604)资助课题。

作者简介: 林娟(1987—), 女, 硕士研究生, 主要从事光伏科学与工程、硅基薄膜太阳能电池材料等方面的研究。

E-mail: linjuanlinjuan@126.com

导师简介: 杨培志(1966—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事硅基薄膜太阳能电池材料等方面的研究。

E-mail: pzhyang@hotmail.com(通信联系人)

出极强的表面效应、量子局限效应、量子隧道效应和量子尺寸效应,这些量子特性对材料的光学特性有巨大的影响^[1]。

但是体相材料尺寸逐渐减小至量子点尺寸后,由于量子点表面原子数比例逐渐增大而出现大量的悬挂键会构成表面缺陷态,表面缺陷态的存在会给激发的电子空穴对提供非辐射复合的场所,从而使材料的光学性能变差。而研究发现将硅量子点包埋在氧化硅或者氮化硅等绝缘材料中,可以有效地钝化硅量子点表面的悬挂键。其中氮化硅材料虽然具有比氧化硅更小的禁带宽度(5.4 eV),较低的隧穿势垒(1.5~2.0 eV)等独特优势,但氮化硅作为基质材料时,会引入更多的缺陷,这些缺陷有可能成为发光中心,也有可能成为非辐射复合中心,从而使得材料的发光性能变得较为复杂,目前关于基于氮化硅基质的硅量子点发光机制主要有两种解释:一种是发光主要来源于氮化硅中的缺陷态;另一种则是发光来源于嵌入氮化硅基质中的硅量子点^[2~4]。与常用的辉光放电方式相比,通过脉冲磁控溅射技术结合反应磁控溅射技术可以很好地实现化合物薄膜的沉积,同时解决溅射过程中出现的“靶中毒”和“打弧”问题,实现稳定的溅射沉积过程。因此本文主要采用双极脉冲磁控反应溅射结合快速热处理技术制备多层 SiN_x/Si/SiN_x 薄膜,利用拉曼光谱和光致发光(PL)谱对薄膜的微结构及其发光性能进行研究,

表 1 磁控溅射制备的多层 SiN_x/Si/SiN_x 薄膜样品

Table 1 Samples of multilayer SiN_x/Si/SiN_x thin films deposited by magnetron sputtering

Sample	Structure	Cycle	Vacuum degree /Pa	Ar ₂ / (mL/min)	N ₂ / (mL/min)	Work pressure /Pa	Power /W	Sputtering time of each layer /min
D1	SiN _x /Si/SiN _x	1	5.0×10 ⁻⁴	33	24	2.0	100	60/60/60
D2	SiN _x /Si/SiN _x	2	5.0×10 ⁻⁴	33	24	2.0	100	60/60/60
D3	SiN _x /Si/SiN _x	3	5.0×10 ⁻⁴	33	24	2.0	100	60/60/60
D4	SiN _x /Si/SiN _x	4	5.0×10 ⁻⁴	33	24	2.0	100	60/60/60

2.2 性能测试

薄膜的拉曼光谱由 Invia 型共焦显微拉曼光谱仪获得,激光波长为 514 nm,功率为 3 mW,测试范围为 200~1000 nm;PL 谱则由 F-7000 型荧光光谱仪获得,激发波长分别为 265、325、514 nm,扫描范围为 300~900 nm,狭缝宽度 5 nm,扫描速度 240 nm/min。

3 结果与讨论

3.1 拉曼光谱研究

利用拉曼光谱可以对薄膜的结晶性和薄膜中出现的纳米颗粒进行研究。图 1 为不同周期条件下沉

并初步探讨基于氮化硅基质的硅量子点发光机制。

2 实 验

2.1 薄膜的制备

实验采用双极脉冲磁控反应溅射结合快速热处理技术制备多层 SiN_x/Si/SiN_x 薄膜。溅射靶材为直径 75 mm,厚 4 mm 的高纯 Si 靶(质量分数为 99.99%);溅射气体和反应气体分别为高纯氩气(质量分数为 99.999%)和高纯氮气(质量分数为 99.999%);衬底为 p 型单晶 Si 片,面积为 20 mm×20 mm。镀膜前,先将腔室的真空度抽至 5.0×10⁻⁴ Pa 以下,通入高纯氩气对 Si 靶预溅射 10 min,以去除表面杂质;再通入高纯氮气,调节工作气压和溅射功率,待参数稳定后开始制备 SiN_x 薄膜;一定时间后,关闭气体停止溅射,将腔室的真空度抽至 5.0×10⁻⁴ Pa 以下,只通入高纯氩气调节工作气压和溅射功率,待参数稳定后开始制备 Si 薄膜;如此反复,制备出实验所需的多层 SiN_x/Si/SiN_x 薄膜,实验具体溅射参数如表 1 所示,其中周期的基本结构为 SiN_x/Si/SiN_x,即 1 周期;SiN_x/Si/SiN_x/Si/SiN_x 为 2 周期,此后周期依次类推,每层膜溅射时间为 60 min。随后对表 1 中的 D2 样品进行退火处理,具体退火工艺参数为:时间:3 min,气氛:1 L/min 的氮气,温度:600 °C、700 °C、800 °C、900 °C 和 1000 °C。

积的 SiN_x/Si/SiN_x 薄膜拉曼光谱图。从图中可以看出,样品 D1 在 520 cm⁻¹ 出现明显的拉曼散射峰,300 cm⁻¹ 处出现相对较弱的散射峰,400 cm⁻¹ 处出现更弱的散射峰;样品 D2 在 518、400、290 cm⁻¹ 出现三处明显的散射峰;样品 D3 在 520 出现明显的拉曼散射峰,此外在 260 cm⁻¹ 处出现较弱的散射峰;样品 D4 则只在 260 cm⁻¹ 处出现较弱的散射峰,这表明各薄膜样品中都出现了不同程度的非晶硅和单晶硅物质,260 cm⁻¹ 和 290 cm⁻¹ 附近的峰对应非晶硅的类纵声学模式;400 cm⁻¹ 附近的峰对应非晶硅的类纵光学模式;520 cm⁻¹ 附近的峰对应单晶硅

的散射峰。其中样品 D2 出现的拉曼散射现象最为明显,因此选择其做进一步的退火处理,研究退火处理对薄膜性能的影响。退火后样品 D2 的拉曼光谱图和图 2 所示。

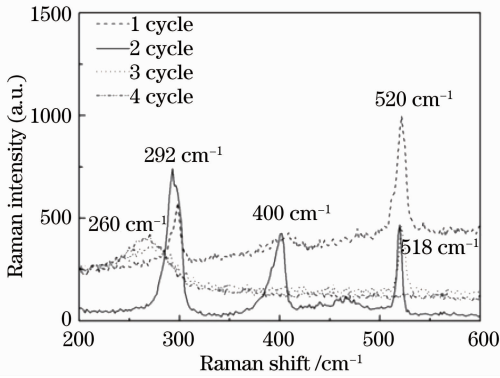


图 1 退火前不同周期的薄膜拉曼光谱图

Fig.1 Raman spectra of thin films with different cycles before annealing

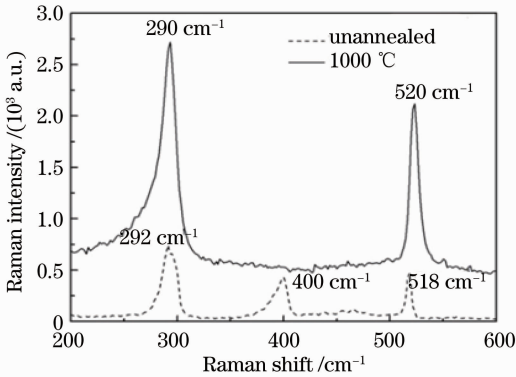


图 2 退火前后样品 D2 的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra before and after annealing

当退火温度较低(低于 1000 °C)时,薄膜的拉曼光谱出现溢出现象,无法表明退火后薄膜中无量子点形成。当退火温度达到 1000 °C 后,400 cm⁻¹ 处的散射峰消失,290 cm⁻¹ 和 520 cm⁻¹ 附近的拉曼散射峰强度增强,并伴随有频移现象的出现,且尖锐度和对称性也得到改善。290 cm⁻¹ 和 520 cm⁻¹ 出现的拉曼频移现象说明薄膜中出现非晶硅和单晶硅颗粒;峰的尖锐度和对称性得到改善以及 400 cm⁻¹ 处散射峰的消失表明退火处理可以改善薄膜的结晶性。从拉曼散射峰的强度来看,薄膜中非晶硅含量较多,对薄膜的结晶性进行定量分析^[5]:

$$X_c = \frac{I_{520}}{I_{520} + I_{290}}, \quad (1)$$

式中 I_{520} 和 I_{290} 分别对应的是 520 cm⁻¹ 和 290 cm⁻¹ 附近的散射峰面积,表示各自峰位对应的相对积分强度, X_c 为薄膜的晶态比。由于实验研究的薄膜拉

曼散射峰,可能由单晶晶粒和非晶晶粒的高斯散射峰强度叠加而成,因此通过对样品的拉曼光谱峰进行高斯拟合,得出各峰位的相对积分强度,利用(1)式计算得到薄膜的晶态比为 30%,这表明薄膜中出现的非晶硅明显多于结晶硅,薄膜主要呈现为非晶态。

从退火前后薄膜拉曼峰的频移现象来看,520 cm⁻¹ 和 290 cm⁻¹ 附近的散射峰均发生频移现象,这表明薄膜中同时出现非晶硅和结晶硅晶粒,硅纳米颗粒尺寸为^[6]

$$d = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2}, \quad (2)$$

式中 d 为晶粒的平均尺寸, B 为常数,其值为 2.21 nm²/cm, $\Delta\omega$ 为拉曼散射峰相对单晶硅散射峰的频移量。根据图 2 中的频移量和(2)式,得到退火后薄膜中非晶和单晶硅纳米颗粒的尺寸约为 6.6 nm,由于拉曼只是粗略得到颗粒的大小,因此对于薄膜中是否真正出现硅量子点,还需进一步的测试分析。

3.2 光致发光谱研究

利用荧光光谱仪可以在不同激发光波长条件下对薄膜的发光特性进行研究,得出退火温度对薄膜发光性能的影响以及薄膜的发光机制。

3.2.1 激发光为 265 nm 条件下薄膜的发光特性

图 3 为激发光为 265 nm 室温条件下原沉积薄膜和经过不同退火温度处理后的薄膜光致发光谱图。从图中可以看到,原沉积薄膜未出现发光现象,经过退火处理后薄膜出现明显的发光现象,发光峰分别位于 407(800 °C)、422(900 °C)、438 nm(1000 °C)。从峰位变化来看,随着退火温度的增加,发光峰出现轻微的红移现象;从强度变化来看,退火温度为 800 °C 和 900 °C 时强度相同,但当退火温度增加到 1000 °C 时,发光峰的强度明显增加。三个样品的发光峰均

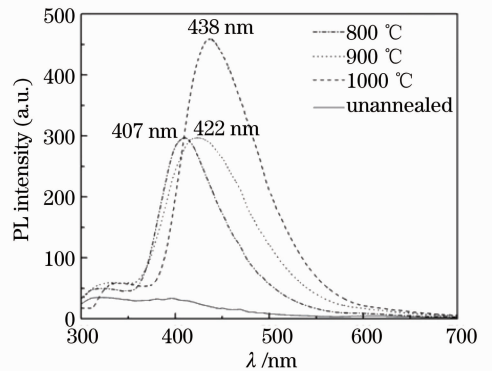


图 3 激发光为 265 nm 条件下薄膜的室温光致发光谱

Fig.3 Room temperature PL spectroscopy of thin films with 265 nm excitation light

在 400 nm 附近,对应的是 $\equiv\text{Si}^- \rightarrow \text{N}^-$ 的电子辐射跃迁,这表明发光现象主要是由氮化硅缺陷态引起的。但值得注意的是,1000 °C 退火处理后薄膜的微结构和缺陷态得到改善,发光峰强度增加则可能是由于薄膜中出现硅量子点引起的。由此可知,此退火条件下的薄膜,其发光机制是由氮化硅缺陷态和硅量子点共同作用的,这一现象与拉曼测试结果表明当退火温度高达 1000 °C 时薄膜中才会出现硅量子点的结论相吻合。

3.2.2 激发光为 325 nm 条件下薄膜的发光特性

图 4 为经不同退火温度处理后的薄膜在激发光为 325 nm 室温条件下的光致发光谱图,从图中可以得出,三个样品在 365、398、451、468、482、492 nm

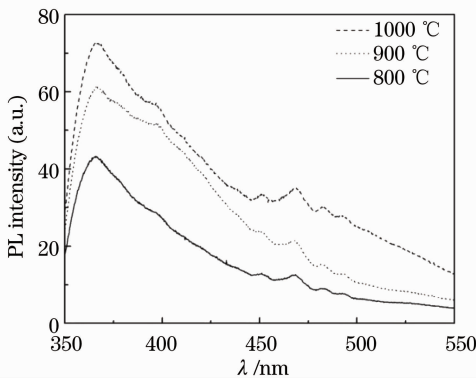


图 4 激发光为 325 nm 条件下薄膜的室温光致发光谱
Fig. 4 Room temperature PL spectra of thin films with 325nm excitation light

处均出现不同强度的发光峰,且随着退火温度的增加,发光峰的整体强度增加。

根据 Kim 等^[7]对富硅氮化硅薄膜缺陷态能级的理论计算可知: $\equiv\text{Si}$ 是为两性复合中心,可以在能隙中形成两个能级,较低能量的 $\equiv\text{Si}^0$ 为施主能级(俘获空穴);较高能量的 $\equiv\text{Si}^-$ 为受主能级(俘获电子); $\equiv\text{N}$ 在带隙中形成空穴陷阱 $\equiv\text{N}^-$ 能级; $\text{Si}-\text{Si}$ 中心的成键态 $\equiv\text{Si}-\text{Si}=\equiv$ 能级位于价带顶 E_v 附近。根据氮化硅带隙为 5.3 eV,取 $E_v=0$ eV, $\equiv\text{Si}^0$, $\equiv\text{Si}^-$, $\equiv\text{N}^-$, $\equiv\text{Si}-\text{Si}=\equiv$ 的能级分别为 3.1、3.4、0.8、0.1 eV,图 5(a)给出上述缺陷能级和导带之间、价带之间以及缺陷能级之间可能的电子跃迁理论模型。将光致发光谱测试结果与上述理论模型相结合,并考虑薄膜各缺陷态能级的移动和部分纳米晶粒使薄膜能隙增宽的现象,提出多层 $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ 薄膜的光致发光能隙态模型如图 5(b)所示。492(2.52 eV)、482(2.57 eV)、468(2.65 eV)、451(2.75 eV)、365(3.40 eV)这 5 个发光峰的能量分别对应于导带底 $E_c \rightarrow \equiv\text{Si}^-$ 、 $E_c \rightarrow \equiv\text{Si}^0$ 、 $\equiv\text{Si}^- \rightarrow \equiv\text{N}^-$ 、 $\equiv\text{Si}^0 \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{Si}=\equiv$ 和 $\equiv\text{Si}^0 \rightarrow E_v$ 的电子辐射跃迁。另外,由于生长薄膜前后与空气的接触和受真空室中残留氧气的影响,薄膜中会引入微量的氧,而形成一定含量的 $\text{N}-\text{Si}-\text{O}$ 结构缺陷,398 nm(3.12 eV)处的发光可能归因于 $\equiv\text{Si}^- \rightarrow \text{N}-\text{Si}-\text{O}$ 的电子跃迁。由此可以说明缺陷态(Si 悬挂键、N 悬挂键和 $\text{N}-\text{Si}-\text{O}$)是使薄膜产生发光现象的主要原因。

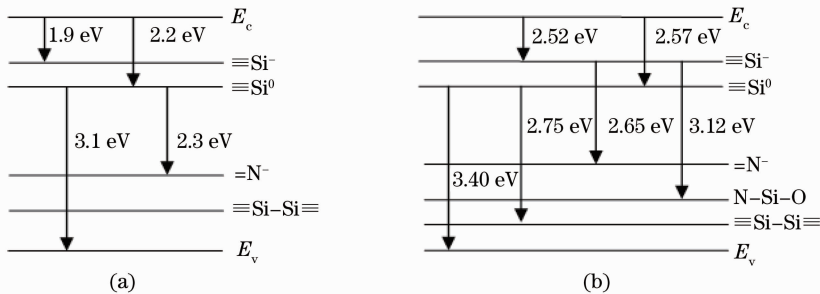


图 5 (a) Robertson 电子跃迁理论模型; (b) 多层 $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ 薄膜的光致发光能隙态模型

Fig. 5 (a) Electronic transition theory model of Robertson; (b) PL gap state model of multilayer $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ thin films

3.2.3 激发光为 514 nm 条件下薄膜的发光特性

前面分析出薄膜的发光机制主要为缺陷态发光,但是 265 nm 激发光条件下得出 1000 °C 退火后的薄膜发光强度明显增强,从而推论出薄膜中除缺陷态引起的发光外,部分发光现象则是由硅量子点引起的。因此在 514 nm 激发光条件下再对 1000 °C 退火处理后的薄膜进行测试,测试结果如图 6 所示。从图中可以看出薄膜在 700 nm 处出现较强的发光峰,

600 nm 左右处出现相对较弱的发光峰,两峰均较宽,进行高斯拟合处理后得出分别位于 562、592、680、715 nm 的 4 个发光峰。715 nm 和 562 nm 处的发光峰对应的是氮化硅缺陷态引起的发光现象;592 nm 和 680 nm 处的发光峰对应的是单晶硅纳米颗粒和非晶硅纳米颗粒引起的发光现象。根据 Park 等^[8]的理论研究,薄膜中单晶硅和非晶硅纳米颗粒的尺寸为

$$E = E_g + C/a^2, \quad (3)$$

式中 E 为发光峰对应的能量值, E_g 为体材料带隙, a 为纳米颗粒尺寸。单晶硅纳米颗粒引起的发光峰为 592 nm, 对应 $E=2.09$ eV, $E_g=1.12$ eV, $C=13.9$; 非晶硅纳米颗粒引起的发光峰为 680 nm, 对应 $E=1.82$ eV, $E_g=1.56$ eV, $C=2.4$, 将上述数据代入 (3) 式, 得出薄膜中单晶硅和非晶硅纳米颗粒的尺寸分别为 3.79 nm 和 3.03 nm, 薄膜中出现硅颗粒且粒径小于 10 nm, 根据低维纳米结构的分类, 认为这些颗粒即为硅量子点。此结果与利用拉曼测试得到的纳米颗粒尺寸有所出入, 产生这种出入的主要原因是由于拉曼频移量的产生不单是因量子点的量子效应引起的。

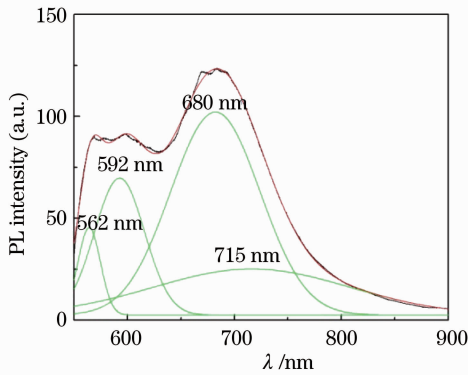


图 6 激发光为 514 nm 条件下薄膜的室温光致发光谱

Fig. 6 Room temperature PL spectroscopy of thin films with 514 nm excitation light

4 结 论

实验采用双极脉冲磁控反应溅射结合快速热处理技术在硅衬底上制备了多层 $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ 薄膜, 并利用拉曼光谱和光致发光谱对薄膜的微结构和发

光性能进行了研究。结果表明制备的多层 $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x$ 薄膜经足够高温退火处理后, 薄膜中出现单晶和非晶共存的硅纳米颗粒, 拉曼测试结果表明薄膜中形成的纳米颗粒主要以非晶成分为主, 晶态比为 30%, 尺寸约为 6.6 nm。光致发光谱的测试结果表明薄膜的发光现象主要由缺陷态和部分量子点共同作用引起, 并以缺陷态引起的发光现象为主; 利用量子点尺寸与发光峰能量的关系式计算得到单晶硅和非晶硅纳米颗粒的尺寸分别为 3.79 nm 和 3.03 nm, 此结果与拉曼分析出的结论有所差别, 引起这种差别的具体原因有待进一步的深入研究。

参 考 文 献

- 1 D. Di, I. Perez-Wurfl, G. Conibeer *et al.*, Formation and photoluminescence of Si quantum dots in $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ hybrid matrix for all-Si tandem solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, **94**(12): 2238~2243
- 2 Pei Ling Li, Chie GauBau, Tong Dai *et al.*, Study of silicon nitride film embedded with silicon quantum dots [C]. IEEE International Conference, 2011, **2**: 20~23
- 3 So Yong-Heng. Size dependent optical properties of Si quantum dots in Si-rich nitride/ Si_3N_4 superlattice synthesized by magnetron sputtering [J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, **108**(6): 064302
- 4 E. G. Barbagiovanni, L. V. Goncharova, P. J. Simpson. Electronic structure study of ion-implanted Si quantum dots in a SiO_2 matrix: analysis of quantum confinement theories[J]. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**(3): 035112
- 5 Lucia V. Mercaldo, Paola Delli Veneri, Emilia Esposito *et al.*, Structural and optical properties of silicon quantum dots in silicon nitride grown in situ by PECVD using different gas precursors [J]. *Mater. Sci. & Eng. : B*, 2009, **159**(15): 74~76
- 6 M. Cardona, G. Guntherod. Light Scattering in Solid [M]. Berlin: Springer Verlag, 1980
- 7 Tae Wook Kim, Chang-Hee Cho, Baek-Hyun. Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SiH and NH[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(6): 123102~123107
- 8 Nae Man Park, Chel-Jong Choi, Tae-Yeon Seong. Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**(7): 1355~1360

栏目编辑: 韩 峰