

# 富硅量不同的富硅二氧化硅 薄膜的光致发光研究\*

马书懿 秦国刚

(北京大学物理系 北京 100871)

马振昌 宗婉华

(电子工业部第十三研究所 石家庄 050051)

吴正龙

(北京师范大学测试中心 北京 100088)

姚光庆

(北京大学化学系 北京 100871)

孟祥提

(清华大学核能技术设计研究院 北京 100084)

**摘要** 以硅-二氧化硅复合靶作为溅射靶, 改变靶上硅与总靶面积比为 0%, 7%, 10%, 20% 和 30%, 用射频磁控溅射方法在 p 型硅衬底上淀积了五种富硅量不同的二氧化硅薄膜。所有样品都在 300 氮气气氛中退火 30 分钟。通过 X 射线光电子能谱、光吸收和光致发光测量确定出: 随着硅在溅射靶中面积比的增加, 所制备的氧化硅薄膜中纯硅(纳米硅)的量在增加, 纳米硅粒的平均光学带隙在减小; 但不同富硅量的二氧化硅膜的光致发光谱峰都接近于 1.9eV, 随硅在溅射靶中面积比增加, 发光峰有很小的红移, 其红移量远小于纳米硅粒的平均光学带隙的减少量。以上实验结果与量子限制模型矛盾, 却可用量子限制-发光中心模型解释。

**PACC:** 7360F, 7820, 7855

## 1 引言

含纳米硅粒的氧化硅薄膜是一种重要的硅基发光材料, 随着对其发光机制的深入研究已提出了几种不同的模型: (1) Takagi 等<sup>[1]</sup>和 Zhao 等<sup>[2]</sup>所采用的模型与 Canham<sup>[3]</sup>在解释多孔硅室温下能发射强可见光时提出的模型相同, 即认为光激发与光发射均发生在纳米硅粒之中, 由于量子限制效应纳米硅粒的禁带宽度较体硅有明显的增加。以下我们把该模型称为量子限制模型。(2) Morisaki 等<sup>[4]</sup>和 Shimizu-Iwayama 等<sup>[5]</sup>认为发光来源于氧化硅层中的缺陷中心。(3) 秦国刚等<sup>[6-8]</sup>认为电子-空穴对的光激发发生在纳米硅粒和氧化硅中, 光激发出的电子和空穴转移到二氧化硅层中和硅与二氧化硅界面上的发光中心(杂质、缺陷)上复合而发光, 并将该模型称为量子限制/发光中心模型。本实验对五种富硅量不同的二氧化硅薄膜作了 X 射线光电子能谱(XPS), 光吸收和光致发光谱(PL)研究, 并讨论了其

\* 国家自然科学基金资助项目, 编号 59432052

马书懿 女, 1969 年生, 94 级博士(物理), 当前主要从事纳米半导体与超晶格研究  
1997-06-02 收到本文

## 光致发光机制

## 2 实验过程

富硅二氧化硅(SSO)薄膜是用射频磁控溅射方法沉积在p型硅衬底上的,溅射时采用硅-二氧化硅复合靶,通过改变硅与总靶的面积比来实现淀积富硅量不同的二氧化硅膜。本实验所用复合靶上硅与总靶的面积比分别为0%,7%,10%,20%和30%,将所淀积的二氧化硅膜分别标记为SO,SSO(7%),SSO(10%),SSO(20%)和SSO(30%)。通过控制淀积时间使该系列薄膜的厚度均约为 $1.2\mu\text{m}$ 。这五种样品都在氮气中经300℃退火30分钟。XPS测试所用的仪器为VG ESCALAB MK II,激发X光为 $\text{MgK}\alpha$ 线,功率为200W,通过能为20eV,分辨率为1eV。用于光吸收测量的薄膜样品是淀积在石英衬底上的,厚度约为100nm。作光吸收测量所用的设备为SHMADZU UV-3100。样品的PL谱是在室温下用日立850荧光光谱仪测量的,激发光波长为340nm,测量时在样品后方放置滤去短波的截止波长为500nm的滤光片。所有PL谱均经过光谱响应修正。

## 3 实验结果

图1示出对SO,SSO(10%),SSO(20%)和SSO(30%)等四种样品的 $\text{Si}2\text{p}$ 芯能级所作的XPS测量结果。对于纯硅,XPS谱峰位于结合能为 $100\pm 0.2\text{eV}$ 处,而对于二氧化硅中的硅,位于 $103.6\pm 0.2\text{eV}$ 。从图中可看出SO样品为正化学配比的二氧化硅,无明显的位于99.8eV的纯硅成分。对于SSO(10%)样品,已明显出现纯硅(纳米硅)成分,由于两峰之间还存在着强度不为零的谷,所以除了正化学配比的二氧化硅外还存在着非正化学配比的氧化硅( $\text{SiO}_x$ ,  $x < 2$ )。随着硅在复合靶中面积比由10%增加到30%,纯硅峰的强度在增加,说明样品中纳米硅含量在增大。

对SSO(7%),SSO(10%),SSO(20%)和SSO(30%)等四种样品所作的近紫外-可见-近红外光吸收测量结果显示出其光吸收边随着硅在溅射靶中面积比的增加而明显红移。假设导带电子和价带空穴的态密度与能量的关系与自由电子相似,并近似略去折射系数对频率的依赖,我们用Tauc公式<sup>[9]</sup>

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{\text{opt}})$$

来确定二氧化硅中纳米硅粒的禁带宽度。公式中, $\alpha$ 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; $B$ 为与材料性质有关的常数; $E_{\text{opt}}$ 为光学带隙

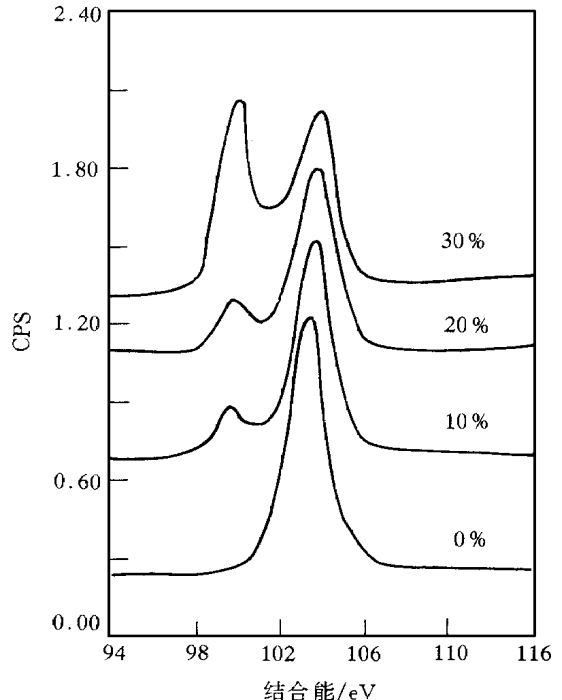


图1 对SO,SSO(10%),SSO(20%)和SSO(30%)等四种样品的 $\text{Si}2\text{p}$ 芯能级测量的XPS谱

图 2 示出所测四种样品的  $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$  关系曲线, 将各条曲线的直线部分分别外插到  $h\nu$  轴上, 其交点给出光学带隙  $E_{opt}$ . 由此确定 SSO (7%), SSO (10%), SSO (20%) 和 SSO (30%) 等四种样品的  $E_{opt}$  分别为 2.8, 2.5, 1.9 和 1.8 eV. 根据量子限制效应, 这四种样品中纳米硅粒的尺寸应明显不同, 即随着硅在溅射靶中面积比由 7% 增加到 30%, 样品中纳米硅粒的尺寸在增大

图 3 是 SO, SSO (7%), SSO (10%), SSO (20%) 和 SSO (30%) 等五种样品在激发光波长为 340nm 条件下测得的 PL 光谱, 它们的发光峰波长分别为 655nm (1.89eV), 655nm (1.89eV), 660nm (1.88 eV), 665nm (1.86 eV) 和 665nm (1.86 eV). 峰强的变化为: SSO (10%) 最强, 其次是 SSO (7%), SSO (20%) 和 SSO (0%) 的强度相当, SSO (30%) 最弱

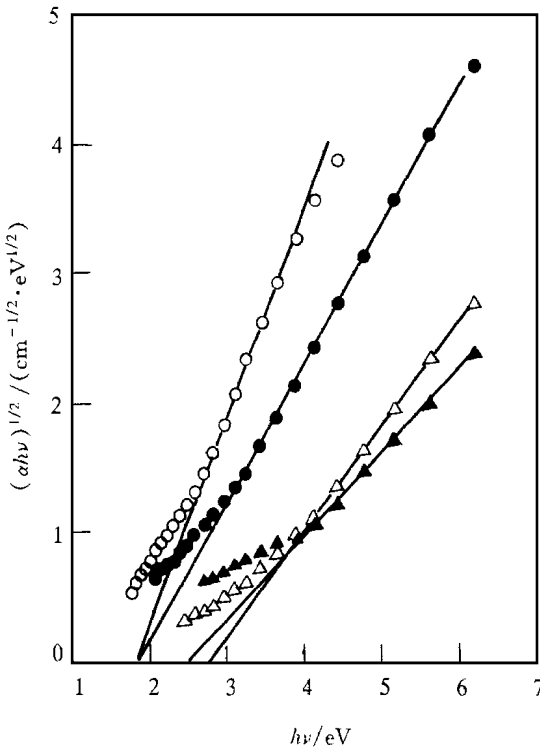


图 2 SSO (7%) (空心三角), SSO (10%) (实心三角), SSO (20%) (实心圆) 和 SSO (30%) (空心圆) 等四种样品的  $(\alpha h\nu)^{1/2}-h\nu$  实验曲线

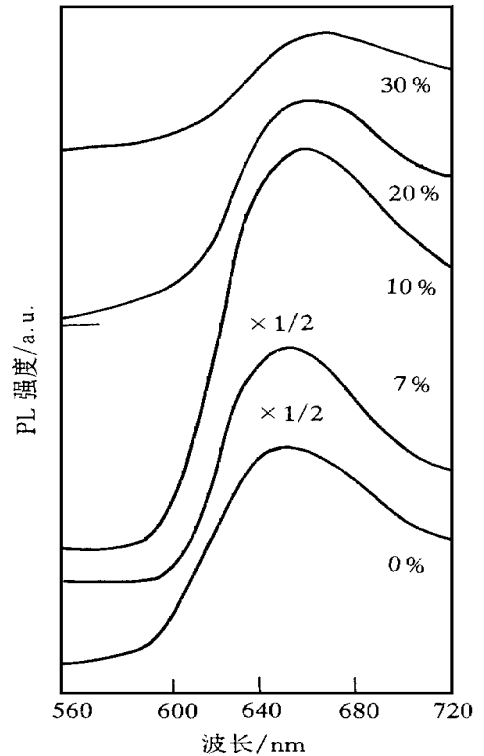


图 3 SO, SSO (7%), SSO (10%), SSO (20%) 和 SSO (30%) 等五种样品在波长为 340nm 的激发光下测得的 PL 谱 SSO (20%) 的基线示于图中, 而其它富硅二氧化硅 PL 谱的基线分别为其在 560nm 附近的水平线

## 4 讨论

由光吸收测量结果得到, 当硅在溅射靶中面积比由 7% 增加到 30% 时, 富硅二氧化硅中纳米硅的平均光学带隙不断减小, 其减小量达到 1.0eV. 如果量子限制模型成立, 那么相应地富硅氧化硅膜的 PL 谱的峰位也应红移约 1.0eV, 而实际上 PL 光谱的峰位只红移了约 0.03eV, 远远小于量子限制模型所预期的红移量, 即上述实验结果不能用量子限制模

型解释 如果假设二氧化硅中存在着两种或两种以上发光能量在 1.9 eV 附近的发光中心, 上述实验结果就可以用量子限制-发光中心(QCLC)模型来解释 关于二氧化硅中存在着发光能量为 1.9 eV 发光中心的事实在其它研究者的工作中早有报道<sup>[10,11]</sup>, 并把它归结为非桥氧空位中心发光 秦国刚等<sup>[6]</sup>首次指出, 多孔硅中 1.9 eV 发光带可能来自于多孔硅中包围纳米硅粒子的  $SiO_x$  层中的非桥氧空位中心 与此相独立, Prokes 等<sup>[12]</sup>也认为非晶二氧化硅中的非桥氧空位缺陷可能是多孔硅红色 PL 的起源, 后来, 他们又指出局域化学状态与应力的变化会影响非桥氧空位的能量<sup>[13]</sup> 我们认为对于含纳米硅粒的 SSO (7%), SSO (10%), SSO (20%) 和 SSO (30%) 样品, 它们的光激发发生在纳米硅粒和氧化硅中, 而其光发射发生在二氧化硅中的发光中心上 QCLC 模型对 PL 谱随硅在溅射靶中面积比增加而小红移的实验结果作如下解释: 当硅在溅射靶中面积比增加时, 纳米硅粒平均尺寸增大, 相应地平均光学带隙变小, 当纳米硅粒平均尺寸相当大时, 只有很少一部分尺寸偏小的纳米硅粒的电子、空穴有可能隧穿到发光中心上发光, 而且隧穿到能量较低发光中心的几率相对增加, 因此, 由两种或多种发光中心所联合贡献的发光谱就会有一个小红移 由光吸收测量得 SSO (30%) 膜的平均光学带隙为 1.8 eV, 已小于发光中心的发光能量 1.9 eV, 因而大部分纳米硅粒的电子、空穴不可能隧穿到 1.9 eV 发光中心上发光, 所以其发光强度弱是可以理解的  $SiO_2$  膜所含纳米硅粒尺寸很小, 密度可能也小, 但小尺寸的纳米硅粒中光激发的电子、空穴可隧穿到 1.9 eV 发光中心发光, 因而其发光强度大于 SSO (30%) 也可以理解

## 5 结论

我们利用磁控溅射方法制备了五种不同富硅量的二氧化硅膜 通过对样品作 X 射线光电子能谱和光吸收测量确定出所制备的二氧化硅薄膜中纯硅量随着硅在溅射靶中面积比的增加而增加; 其纳米硅粒的禁带宽度在减小 按量子限制模型, 当纳米硅粒禁带宽度减小时, 其光致发光谱的峰位应红移, 红移量应接近于光学带隙的减少量, 然而实际测量的光致发光峰的红移量却远远小于光学带隙的减少量, 说明量子限制模型不能解释实验 本文的实验却可以用量子限制-发光中心模型解释

## 参 考 文 献

- [1] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki *et al*, Appl Phys Lett, 1990, **56**: 2379
- [2] X. Zhao, O. Schoenfeld, S. Komuro *et al*, Phys Rev., 1994, **B50**: 18654
- [3] L. T. Canham, Appl Phys Lett, 1990, **57**: 1046
- [4] H. Morisaki, H. Hashimoto, F. W. Ping, *et al*, J. Appl Phys, 1993, **74**: 2977
- [5] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao, K. Saitoh, Appl Phys Lett, 1994, **65**: 1814
- [6] G. G. Qin and Y. Q. Jia, Solid State Commun., 1993, **86**: 559; 秦国刚, 贾勇强, 半导体学报, 1993, **14**: 648
- [7] G. G. Qin, J. Lin, J. Q. Duan *et al*, Appl Phys Lett, 1996, **69**: 1689
- [8] G. G. Qin, X. S. Liu, S. Y. Ma *et al*, Phys Rev., 1997, **B55**: May 15
- [9] L. Ley, the chapt 3 (Springer-Verlay, Berlin, 1984) p143 in The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II, edited by J. D. Joannopoulos and G. Lncovsky.
- [10] A. R. Silin, L. N. Skuja and A. V. Shendrik, Fiz i Khim. Stekla, 1978, **4**: 405
- [11] L. N. Skuja and A. R. Silin, Phys Status Solidi(a), 1979, **56**: K11

- [12] S. M. Prokes, Appl Phys Lett, 1993, **62**: 3244  
[13] S. M. Prokes and O. J. Glombicki, Phys Rev., 1995, **B51**: 11183

## Photoluminescence Study of SiO<sub>2</sub> Films With Different Si-Rich Degrees

Ma Shuyi, Qin Guogang

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Ma Zhenchang, Zong Wanhua

(The 13th Institute of Ministry of Electronic Industry, Shijiazhuang 050051)

Wu Zhenglong

(Measurement Center, Beijing Normal University, Beijing 100088)

Yao Guangqing

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Meng Xiangti

(Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Received 2 June 1997

**Abstract** Using Si and SiO<sub>2</sub> composite sputtering targets with the Si wafers in the targets having percentage areas of 0%, 7%, 10%, 20% and 30%, five types of Si oxide films with different Si-rich degrees were deposited on p-type Si substrates by the RF magnetron sputtering technique. All these samples were annealed in a N<sub>2</sub> ambient at 300 °C for 30 min. X-ray photoelectronic spectrometer, optical absorption, and photoluminescence measurements have been done on the samples. The pure Si amounts in Si-rich Si oxide films increase and the average optical gap of nanometer Si particles decreases with the percentage area of the Si wafer in the sputtering target increasing; The PL peaks of all the Si oxide films with different Si-rich degrees are located at almost the same wavelength of 660 nm (1.9 eV). The PL peak positions show a very little redshift with the percentage area of the Si wafer in the sputtering target increasing, and the redshift is much smaller than the reduction of the average optical gap of nanometer Si particles. The experimental facts are inconsistent with the predication of the quantum confinement model, but can be explained by the quantum confinement/luminescence center model.

**PACC:** 7360F, 7830, 7855