

氢化非晶氧化硅薄膜光致 发光起源的探讨*

马智训 廖显伯 何 杰 程文超¹ 岳国珍 王永谦 刁宏伟 孔光临

(中国科学院半导体研究所 凝聚态物理中心 表面物理国家实验室 北京 100083)

(¹ 中国科学院半导体研究所超晶格与微结构国家重点实验室 北京 100083)

摘要 研究了不同氧含量的 a-SiO_x-H 薄膜的室温光致发光,发现每一个样品的发光谱均由两个 Gaussian 分谱组成。一个是峰位随氧含量蓝移的宽的主峰;另一个是峰位固定在大约 835nm 的伴峰。结合对 IR 谱和微区 Raman 谱的分析,我们认为主峰可能与膜中的 a-Si 颗粒有关,而伴峰与 Si 过剩或氧欠缺引起的缺陷有关。

PACC: 7855, 6140, 6146

1 引言

自从发现了多孔硅具有强的室温可见光发射以来^[1],人们通过大量的理论上^[2,3]和实验上^[4~6]的努力,力图阐明纳米 Si 奇异的光学性质。对于 a-SiO_x-H 的发光现象也引起了人们新的兴趣。这是因为与多孔硅比较起来,a-SiO_x-H 不仅具有强的发光,致密的结构,可形成良好的电接触而有利于器件的制备,而且其微结构依赖于制备条件,可以形成镶嵌于 SiO_x 网络中的 Si 颗粒的两相结构^[7]。然而,到目前为止,对于 a-SiO_x-H 发光的物理机制仍不清楚。很有可能,正是由于 Si 颗粒的量子尺寸效应而发光^[4]。

本文研究了不同氧含量的 a-SiO_x-H 薄膜的室温光致发光,并发现每一个样品的发光谱均由一个红-黄色光区的主峰和一个近红外区的伴峰组成。通过对 IR 和 Raman 谱的分析,我们提出主峰可能与 SiO_x 中纳米尺寸的非晶硅颗粒有关,而其伴峰则可能来自膜中的缺陷态。

2 实验

我们采用传统的等离子增强 CVD 技术,成功地制备出不同氧含量的 a-SiO_x-H 薄膜。

* 本工作由国家自然科学基金资助(69576025)

马智训 男,1961 年出生,博士生,主要从事半导体量子点的光学特性和输运特性的研究

廖显伯 男,1940 年出生,研究员,长期从事半导体物理及半导体器件的研究工作

何 杰 男,1964 年出生,副研究员,博士生,主要从事金属-半导体接触及硅基光电子材料的研究工作

1997-08-18 收到,1998-11-19 定稿

之所以采用 PECVD 技术,是因为它有如下优点:与硅平面技术兼容;容易调节膜中的氧含量;选择衬底的灵活性;大面积成膜的可能性 这些对器件的制备都是有利的 我们以纯 SiH_4 , N_2O 和 H_2 为反应气体沉积成膜,控制不同的流量比 $R = [\text{N}_2\text{O}] / ([\text{SiH}_4] + [\text{N}_2\text{O}])$, 制备了一组样品 ($R = 0.47 \sim 0.71$). 其中 $R = 0.71$ 的样品透明,随 R 的减小颜色依次加深, $R = 0.47$ 时为深棕色 总流量 $([\text{SiH}_4] + [\text{N}_2\text{O}] + [\text{H}_2])$ 和气压分别保持在 35scm 和 106.6Pa 左右,衬底温度为 300°C ,射频 (13.56MHz) 功率为 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$. 衬底为单晶 Si (100)片,毛石英片. 室温光致发光谱 ($550 \sim 900\text{nm}$) 用氩离子激光器的 488nm 线激发测量,激光功率为 2mW ;来自样品的发光用 R982 型光电倍增管探测 为了消除光的干涉效应,选用在毛石英衬底上淀积的样品进行光致发光测量 用 Perkin-Elmer 2000 型傅里叶变换红外光谱仪测量了衬底为单晶 Si 样品的室温红外透射光谱,范围为 $700 \sim 4000\text{cm}^{-1}$. 用 Renishaw 1000 型微区 Raman 谱仪记录了沉积在毛石英衬底上样品的 Raman 散射谱 激发光源为 He-Ne 激光器 (632.8nm),功率为 5mW 的激光束聚焦在样品表面 1mm 直径的点上,用 CCD 探测器接收来自样品的散射光

3 结果与讨论

图 1(a)是一系列样品的 PL 谱,其中 R 值小的样品的发光很强,暗室中肉眼可见 随着 R 的增加,强度依次降低,同时峰位蓝移 我们发现,每一个发光谱均由一个主峰和一个伴峰组成,可用两条 Gaussian 线得到很好的拟合 作为一个例子,图中给出了 $R = 0.57$ 的样品的两条分谱 所有样品 PL 谱的分谱参数如表 1 所示 可以看出,随着氧含量的增大主峰蓝移,而伴峰基本保持在 835nm 附近不动 主峰的积分强度和峰位与流量比的依赖关系如图 1(b)所示 两者都表现出了相同的下降速率:流量比越大,强度和峰位下降得越快

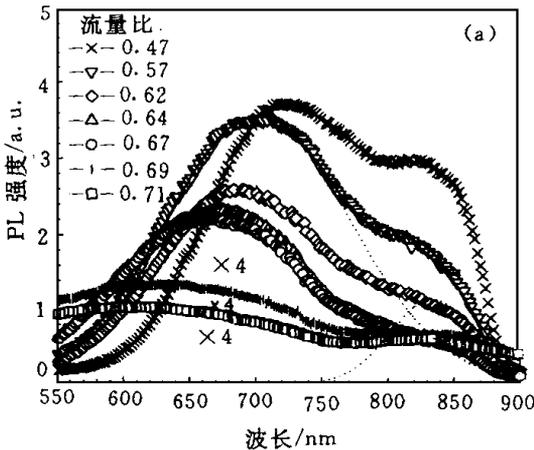


图 1(a) 不同氧含量的 a-SiO_xH 薄膜的光致发光谱

每一个谱都可用两条 Gaussian 线得到很好的拟合

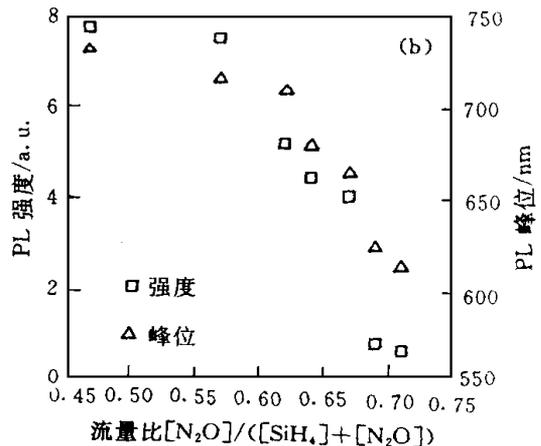


图 1(b) 主峰峰位和积分强度与流量比的依赖关系

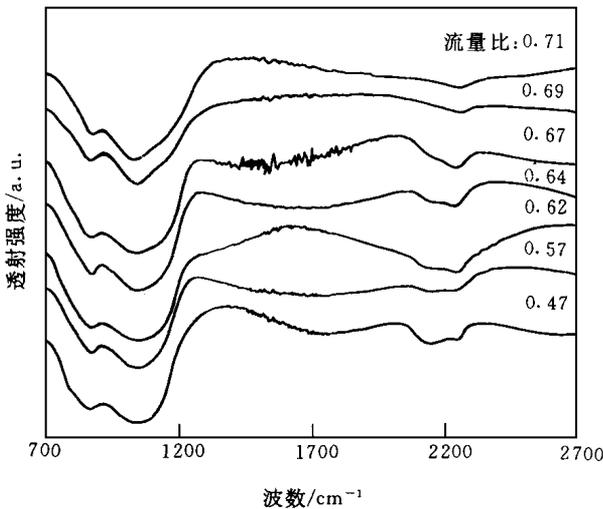
随着氧含量的增大主峰蓝移而其强度下降

表 1 PL 谱的 Gaussian 拟合参数

流量比	0.47	0.57	0.62	0.64	0.67	0.69	0.71
主峰/nm [FWHM/nm]	730 [128]	703 [141]	691 [132]	671 [150]	669 [149]	627 [226]	608 [199]
伴峰/nm [FWHM/nm]	837 [55]	834 [63]	830 [76]	837 [66]	833 [69]	837 [77]	836 [54]

在氧含量较低的 $a\text{-SiO}_x\text{-H}$ 中也观察到类似的双峰结构^[8], 不过其低能峰在 1.1eV (1127nm) 处, 并将此峰归因于 $a\text{-Si}$ 中引入氧后产生的缺陷; 而 2.0eV (620nm) 的峰则来源于带尾态之间的跃迁. 这种早期的观点是以无规键合模型^[9]为基础的. 无规键合模型认为, 除了没有 $\text{O}-\text{O}$ 键以外, Si 原子和 O 原子随机键合, 是一种单一的均匀相. 但后来的 XPS 结果^[7]表明, $a\text{-SiO}_x\text{-H}$ 是由富 Si 区和富氧区组成的两相结构. Brüscher 等^[10]进一步提出了一种壳层模型. 他们认为膜中的晶体 Si 或者非晶 Si 颗粒被一层 SiO_x 包围, SiO_x 又被 SiO_2 包围. 虽然膜的结构与氧含量和制备条件密切相关, 但是这些模型的提出为发光机制带来了争论. 有几个小组认为发光来源于膜中一些特殊的化学结构, 如部分氧化的 $(\text{SiH}_2)_x$ 或 $\text{SiH}^{[11]}$, Si 六环结构^[12], $\text{HSiO}_3^{[13]}$ 等. 然而, 它们不能很好地解释为什么 $\text{SiO}_x\text{-H}$ 的发光峰位随着氧含量的增大而蓝移. 很有可能, 存在于膜中的 $a\text{-Si}$ 团是 PL 谱的来源, 正如 Lin 等^[4]根据量子尺寸效应, 用它解释了发光的退火行为.

为了证实 PL 谱中主峰的来源, 我们用 IR 透射谱和微区 Raman 谱探测了 $a\text{-SiO}_x\text{-H}$

图 2 不同氧含量的 $a\text{-SiO}_x\text{-H}$ 膜的 IR 谱

的微结构. 在图 2 的 IR 谱中, 1040cm^{-1} 的主峰是 SiO 桥键的伸展模^[14]. 在 $2000 \sim 2300\text{cm}^{-1}$ 的范围内有双峰结构, 随着流量比从 0.47 增大到 0.71, 其主峰从 2140cm^{-1} 移到 2248cm^{-1} 处, 同时变弱. 它们分别对应于 HSi-SiO_2 和 HSiO_3 中 Si-H 的伸展模^[14]. 870cm^{-1} 处 Si-H 的弯曲模也随流量比从 865cm^{-1} 蓝移到 877cm^{-1} . 分析表明, 强的电负性原子 (比如 O) 取代 SiH 群中其它三个键中的一个后, 就会使 Si-H 键的振动频率增大. 这就是 Si-H 键的伸展模和弯曲模随 O 含量变化的原因. 根据文献^[14], Si-O-Si 的伸展模对 O 含量非常敏感, 可以随着氧含量从 980cm^{-1} 移到 1060cm^{-1} . 但是, 在我们制备的所有样品中, SiO 的伸展模均位于 1040cm^{-1} 处. 由文献^[14]可估计, 我们的 $a\text{-SiO}_x\text{-H}$ 膜的 x 在 $1.48 \sim 1.52$ 很小的范围内变化. 这意味着如果氧含量以很小的增量变化, Si-O 键的局域环境有可能不变, 而是这种结构的体积增大, 同时 $a\text{-Si}$ 颗粒缩小. 也就是说, 在我们的膜中很有可能发生了某种程度的相分离, 形成了富 Si 区 (主要是 $a\text{-Si-H}$) 镶嵌在富氧区 (主要由 HSi-SiO_2 和 HSiO_3 组成, 如图 2 所示) 中的两相结构. 值得注意的是, 在我们的膜中并未发现有 OH 基的存在. 另外,

3387cm⁻¹处的NH 键伸展模强度很小,说明在我们的膜中N 含量很少.

同时,可以看出, Si-H 的弯曲模随着氧含量的增大而从 865cm⁻¹蓝移到 877cm⁻¹,移动并不大,但是图 1(a)中的发光强度至少下降了 1/15,即发光与 Si-H 的弯曲模之间不存在必然的联系,这与 Zacharias^[12]等报道的结果不同.他们观测到了发光强度和 Si-H 弯曲模的频率之间为一线性关系,并预示着 a-SiO₂-H 的发光来源于 Si₆-环状结构.因此,我们的红外谱的结果并不支持这种发光模型.

a-Si 颗粒的存在进一步由 Raman 谱中约在 480cm⁻¹左右宽的非晶硅一级 TO 声子模所证实,如图 3 所示.为了清楚起见,这里的 Raman 谱已被归一化.为了精确确定峰位,我们消除了图中由发光引起的斜线,结果发现,随着氧含量的增大, Si 的 TO 声子模从 486cm⁻¹移到 475cm⁻¹,同时半高宽增大.这样的变化趋势与 Iqbal 和 Veprek^[15]所报道的微晶 Si 的 Raman 结果非常一致.他们认为随着晶粒尺寸的减小, Raman 谱的晶相和非晶相分量的红移归因于晶格膨胀.也就是说,非晶 Si 颗粒尺寸的减小会导致 TO 模频率的减小,同时谱线也加宽.这种现象很可能与量子尺寸效应有关.某些结果表明^[15],当晶粒尺寸小于 3nm 时将不能观测到 Raman 信号,因此, R > 0.71 的样品弱的 Raman 谱是由于非晶颗粒太小而出现了 SiO₂ 的 Raman 峰,如图中 R = 0.72 的谱线, 800cm⁻¹是 Si-O-Si 的伸展模^[5], 430cm⁻¹处的峰也来自于 a-SiO₂ (c-SiO₂ 的是在 464cm⁻¹处有一强的锐峰)^[16], 而 475cm⁻¹左右的弱的伴峰就是小的非晶 Si 颗粒的 TO 峰.

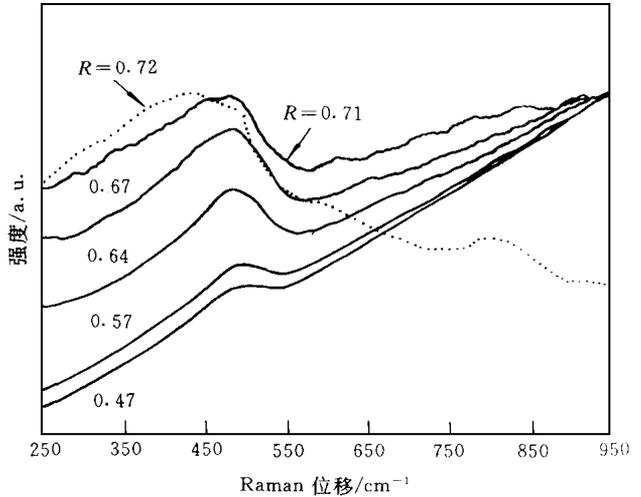


图 3 部分样品的微区 Raman 谱 TO 声子的频率随氧含量向低频方向移动

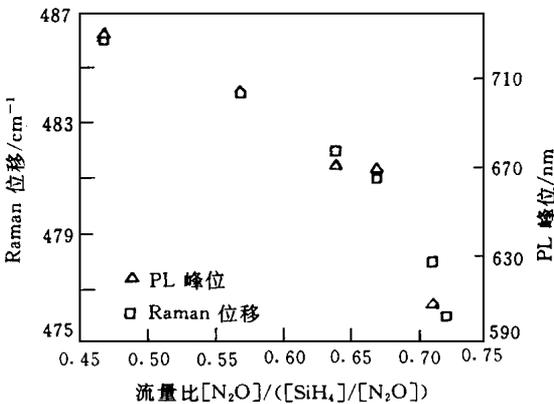


图 4 非晶 Si 颗粒的 TO 声子频率和 PL 谱的主峰峰位与流量比的依赖关系

图 4 是 PL 谱的主峰峰位和 Raman 位移与流量比的依赖关系.流量比的增大意味着 Si 颗粒的减小.显然, TO 声子的能量和 PL 谱的主峰峰位随流量比的变化趋势极为一致.这表明二者与非晶 Si 颗粒尺寸有相同的依赖关系,可能都是由于量子尺寸和量子限制效应引起的.因此, PL 谱的主峰很有可能来自非晶 Si 颗粒.虽然 Si-H 的伸展模也随流量比变化,由于缺乏实验上的支持,未必就象某些作者那样将发光归因于 HSiO₃ 结构.而 PL 谱中的伴峰可能类似于 Si⁺ 离子注入的 SiO₂ 的样品,来源于硅过剩或氧欠缺引入的辐射复合缺陷.

中心^[5,6].

很多结果表明, Si^+ 注入的 SiO_2 样品中的 2.0eV (620nm) PL 带来源于某些缺陷中心而不是 Si 颗粒^[6]. 1.7eV (730nm) 的 PL 带只有在高温退火 Si 颗粒析出后才出现, 因而将此峰归因于 $n\text{-Si}$ 颗粒的量子尺寸效应. 但是对于我们的 $\text{a-SiO}_x\text{-H}$ 薄膜, 由于大量 H 的存在使缺陷密度大大下降, 因而不能象 Si^+ 注入的样品那样将其发光主峰归因于缺陷, 很有可能正是如前所述的由于非晶 Si 颗粒的量子尺寸效应而支配着发光行为. Lin 等人^[4]认为 $\text{a-SiO}_x\text{-H}$

H 的发光来源于埋入 SiO_x 网络中的非晶 Si 颗粒, 并指出随着退火温度的升高发光谱的红移是由于非晶 Si 颗粒的长大引起的.

随着氧含量的增大, Raman 谱表现出了小尺寸效应; 在红外谱中, Si-O-Si 伸展模振动频率的不变性也意味着非晶 Si 颗粒的尺寸变化很小. 但是, PL 谱中的主峰移动很大(从 720nm 到 610nm). 根据上面的分析, $\text{a-SiO}_x\text{-H}$ 的发光谱的主峰不是来源于某种化学结构, 很可能与镶嵌于 SiO_x 中的非晶硅颗粒有关. 这仍需进一步研究.

发光强度随氧含量的降低(如图 1(b)所示)可能是由于以下几种原因: 第一, 非晶 Si 量子点中带间跃迁的能量有可能大于激发能量; 第二, 由于发光是辐射复合与非辐射复合相互竞争的过程, 因而非辐射复合的缺陷态(如 Si^- 悬键)密度^[17]也有可能支配着发光强度. $\text{a-SiO}_x\text{-H}$ 中的 H 很好地起到了一种钝化悬键的作用. 从 IR 谱可以看出, 在高氧含量的膜中包含的 H 少, 悬键多, 因而它们的发光强度低; 第三, 发光的量子效率也与量子点的尺寸有关, 即存在一个关键尺寸, 大于或小于这个关键尺寸发光强度都会降低. 可以推测, 当流量比小于 0.47 时, 发光强度将会降低.

4 结论

我们观测到了 $\text{a-SiO}_x\text{-H}$ 强的室温光致发光, 并发现来自不同氧含量的样品的发光谱均可分解为两个 Gaussian 分谱, 一个是在黄-绿光区并随氧含量蓝移的主峰, 另一个是与氧含量无关, 固定在 835nm 处的伴峰. 结合对 IR 谱和微区 Raman 谱的分析, 我们认为, 前者可能与镶嵌在 SiO_x 网络中的非晶 Si 颗粒有关; 后者可能与膜中硅过剩或氧欠缺引起的缺陷有关.

致谢 感谢张锦博士和于化忠博士在 IR 谱和 Raman 谱测量上的帮助.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl Phys Lett, 1990, 57(10): 1046~ 1048
- [2] Toshihide Takagahara and Kyozauro Takeda, Phys Rev. B, 1992, 46(23): 15578~ 15581.
- [3] Davorin Babic, Raphael Tsu and Richard F. Greene, Phys Rev. B, 1992, 45(24): 14150~ 14155
- [4] Chi-Huei Lin, Si-Chen Lee and Yang-Fang Chen, Appl Phys Lett, 1993, 63(7): 902~ 904
- [5] Tsutomu Shimizu-Iwayama, Katsunori Fulita, Setsuo Nakao *et al*, J. Appl Phys, 1994, 75(12): 7779~ 7783
- [6] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C.M. Yang *et al*, Appl Phys Lett, 1996, 69(14): 2033~ 2035
- [7] H. Watanabe, K. Haga and T. Lohner, J. Non-Cryst Solids 1993, 164~ 166: 1085~ 1088

- [8] R. Carius, R. Fischer, E. Holzenkampfer *et al* , J. Appl Phys , 1981, **52**(6): 4241~ 4243
 [9] H. R. Philipp, J. Phys Chem. Solids, 1971, **32**: 1935~ 1945
 [10] P. Br üesch, Th. Stockmeier, F. Stucki *et al* , J. Appl Phys , 1993, **73**(11): 7677~ 7689
 [11] J. F. Du, T. Wan and B. Zhou, J. Non-Cryst Solids, 1993, **164~ 166**: 945~ 948
 [12] M. Zacharias, H. Freistedt, F. Stolze *et al* , J. Non-Cryst Solids, 1993, **164~ 166**: 1089~ 1092
 [13] Y. Xiao, M. J. Heben, J. M. McCullough *et al* , Appl Phys Lett , 1993, **62**: 1152~ 1154
 [14] D. V. Tsu, G. Lucovsky and B. N. Davidson, Phys Rev. B, **B40**(3): 1795~ 1805
 [15] Z. Iqbal and S. Veprek, J. Phys C: Solid State Phys , 1982, **15**: 377~ 392
 [16] Zhifeng Sui, Patrick P. Leong, Irving P. Hemman *et al* , Appl Phys Lett , 1992, **60**: 2086~ 2088
 [17] M. Lannoo, C. Delerue and G. Allan, J. Lum in , 1993, **57**: 243~ 247.

Origins of Strong Visible Photoluminescence From a-SiO_x H Films

Ma Zhixun, Liao Xianbo, He Jie, Cheng Wenchao¹, Yue Guozhen,
Wang Yongqian, Diao Hongwei, Kong Guanglin

*(State Laboratory for Surface Physics, Institute of Semiconductors, Center for Condensed Matter Physics,
The Chinese Academy of Science, Beijing 100083)*

*(1 State Laboratory for superlattices and microstructures, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

Received 18 August 1997, revised manuscript received 19 November 1997

Abstract Two strong luminescence bands are observed from a-SiO_x H in the spectral range of 550~ 900nm at room temperature. One is a main broad peak which blueshifts with oxygen content and the other is a shoulder fixed at about 835nm. In conjunction with IR and micro-Raman spectra, we have proposed that the main band may originate from the amorphous silicon grains embedded in SiO_x network, while the shoulder might be due to some defects induced by excess-silicon in this films.

PACC: 7855, 6140, 6146