

a-Si : H/SiO₂ 多层膜晶化过程中的发光机理^{*}

马忠元[†] 韩培高 李 伟 陈 三 钱 波 徐 骏 徐 岭 黄信凡 陈坤基 冯 端

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 采用在等离子体增强化学气相沉积(PECVD)系统中淀积 a-Si : H 薄膜结合原位等离子体氧化的技术, 制备了一系列不同 a-Si : H 子层厚度的 a-Si : H/SiO₂ 多层膜. 通过对其进行三步热处理: 脱氢、快速热退火及准静态退火, 使 a-Si : H/SiO₂ 多层膜中 a-Si : H 层发生非晶态到晶态的相变, 获得尺寸可控的纳米硅 nc-Si/SiO₂ 多层膜. 结合 Raman 谱, FTIR 谱和 TEM 测试, 对退火过程中多层膜的光致发光性质进行跟踪研究, 分析了 a-Si : H/SiO₂ 多层膜在各个热处理阶段发光机理的演变, 讨论了 a-Si : H/SiO₂ 多层膜晶化为 nc-Si/SiO₂ 多层膜过程中, 发光机制与微结构之间的相互联系.

关键词: a-Si : H/SiO₂ 多层膜; nc-Si; 光致发光

PACC: 7360N

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0076-04

1 引言

近年来发现的 Si/SiO₂ 多层膜的可见光发光引起了人们的普遍关注, 极大地激发了人们研究硅发光的兴趣^[1~7]. 由于硅是集成电路的主要材料, 而且 SiO₂ 薄膜在硅器件和集成电路制造中有着极其广泛的应用, 如作为钝化膜和绝缘隔离层等, 这就使 Si/SiO₂ 多层膜可以和现有的超大规模集成电路制造工艺相兼容, 为实现硅基光电子集成提供了可能性. 关于 Si/SiO₂ 多层膜发光的机理还不是很确定, 人们提出了不同的发光模型来解释 Si/SiO₂ 多层膜的发光机理, 主要有: 量子限制模型^[1]、界面态模型^[2]、缺陷发光^[3]等. 到目前为止, 对 Si/SiO₂ 多层膜发光特性的研究工作主要报道的是, a-Si/SiO₂ 多层膜或 nc-Si/SiO₂ 多层膜的发光机理^[4~11], 而对于 a-Si : H/SiO₂ 多层膜经热处理后, 在晶化为 nc-Si/SiO₂ 多层膜的过程中, 其发光机理的演变却未见报道. 本小组在 PECVD 系统中, 采用淀积 a-Si : H 薄膜结合原位等离子体氧化的技术制备了一系列不同 a-Si : H 层厚度的 a-Si : H/SiO₂ 多层膜, 通过对其进行三步热处理: 脱氢、快速热退火、准静态退火, 使 a-Si : H/SiO₂ 多层膜中 a-Si : H 层发生非晶态到晶态的相变, 获得尺寸可控的纳米硅 nc-Si/SiO₂ 多层膜. 结合 Raman 谱, FTIR 谱和 TEM 测量, 对退火过程中多层膜的光致发光性质进行跟踪研究, 分

析了 a-Si : H/SiO₂ 多层膜在各个热处理阶段的发光机理的演变, 首次揭示了 a-Si : H/SiO₂ 多层膜与 nc-Si/SiO₂ 多层膜发光机制的相互联系. 实验发现, 脱氢后的不同 a-Si : H 子层厚度的样品, 其发光峰都红移到 700nm, 而且强度增强, 该峰与硅悬挂键有关. 快速热退火后发光峰强度急剧减小, 位于 700 和 775nm 的双峰与 nc-Si 和硅悬挂键的相互抑制有关. 随着纳米硅晶化比率和 Si/SiO₂ 界面上的 Si—O—Si 双键数目的增加, 775nm 发光峰的强度增强.

2 实验

在电容耦合 PECVD 系统中, 采用交替淀积 a-Si : H, 然后对其进行逐层原位等离子体氧化的方法制备了 15 个周期的 a-Si : H/SiO₂ 多层膜, a-Si : H 的沉积是通过分解 SiH₄ 和 Ar 的混和气体, 其气压为 35.6Pa, 射频功率为 50W, 衬底温度为 250°C, 等离子体氧化的实现采用纯氧, 气压为 37.2Pa, 射频功率为 50W, 这两种气源通过计算机控制交替通入真空室, SiO₂ 子层的厚度是 12nm, a-Si : H 子层的厚度范围是 2, 3 和 6nm. 对样品的晶化热处理包括三步: 第一步是在 450°C 氮气保护气氛下脱氢 0.5h; 第二步是脱氢的样品在 1000°C 氮气保护气氛下快速热退火 50s; 第三步是经过两步热退火的样品在 1000°C 氮气保护气氛下快速热退火 1h. 采用

^{*} 国家自然科学基金(批准号:60508009,90301009,60471021,50472066,10574069), 国家重点基础研究发展规划(批准号:2001CB610503)和江苏省自然科学基金(批准号:BK2004410)资助项目

[†] 通信作者. Email: zyma@nju.edu.cn
2005-11-25 收到

Hitachi 850 荧光光谱仪分析测试了原始 a-Si:H/SiO₂ 多层膜和各步热处理后样品的光致发光谱 (PL), 并用 Tobin Yvon Horiba HR800 喇曼仪测试了原始 a-Si:H/SiO₂ 多层膜和各步热处理后样品的喇曼散射谱, 其中用来测试喇曼散射谱的激光光源是 Ar⁺ 激光器, 波长为 514.5nm. 原始 a-Si:H/SiO₂ 多层膜和各步热处理后样品的红外吸收谱测试在 Nexus 870 红外光谱仪上完成. 在 JEM 2010 电子显微镜上拍摄了经过三步热处理后的剖面电镜照片.

3 结果和讨论

图 1 是 a-Si:H 子层厚度为 6nm 的样品在各步处理后的 PL 谱, 可以看到原始沉积样品的 PL 峰在 475~525nm 之间, 呈现出三个小峰, 如谱线 *a* 所示. 脱氢后, 位于 475~525nm 的峰消失, 在 700nm 的位置处, 观察到一个很强的发光峰, 如图中的谱线 *b* 所示. 脱氢的 a-Si/SiO₂ 多层膜, 采用快速热退火处理后, 观察到如图 1 中曲线 *c* 所示两个发光峰, 一个峰位于 700nm 的位置, 与 a-Si:H/SiO₂ 多层膜脱氢后 PL 峰位置相同, 但发光强度明显减弱, 另一个峰的位置在 775nm 的位置. 当快速热退火的样品在 1000°C 炉子中进行准静态退火后, 观察到位于 700nm 的 PL 峰消失, 只剩下 775nm 位置处的发光峰, 发光峰强度明显增强, 如图 1 中的谱线 *d* 所示.

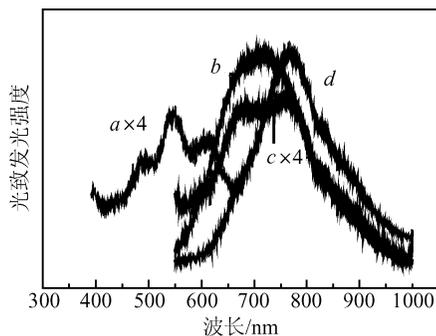


图 1 室温下原始 a-Si:H/SiO₂ 多层膜和各步热处理后的光致发光谱 *a*: 原始样品; *b*: 脱氢样品; *c*: 经脱氢和快速热退火的样品; *d*: 经三步热处理的样品

Fig.1 Room-temperature PL spectra of the samples *a*: As grown; *b*: Post-treated by dehydrogenation; *c*: post-treated by dehydrogenation and RTA; *d*: Post-treated by dehydrogenation, RTA and furnace annealing

为了进一步分析样品在热退火处理后所观察到的 PL 峰变化原因, 可以通过图 2 的 Raman 谱来进行分析. 从图 2 所示的 Raman 谱中的曲线 *b* 来看, 脱氢后出现的 485cm⁻¹ 处的峰仍是典型的对应于非

晶硅宽的 TO 模式. 快速热退火处理后样品的 Raman 谱如图 2 曲线 *c* 所示, 可以看到在 515cm⁻¹ 处出现了非对称的尖锐峰, 其相对晶体 Si 的 TO 声子峰 (521cm⁻¹) 红移了 6cm⁻¹, 这是纳米 Si 晶粒形成的标志, 说明此时样品中存在纳米硅和非晶硅两相结构. 准静态退火处理后样品的 Raman 谱如图 2 曲线 *d* 所示, 标志纳米 Si 晶粒形成的 TO 声子峰从 515cm⁻¹ 移到了 518cm⁻¹, 并且 TO 声子峰的强度增强, 说明三步热退火后纳米硅的尺寸和晶化比率都增加了.

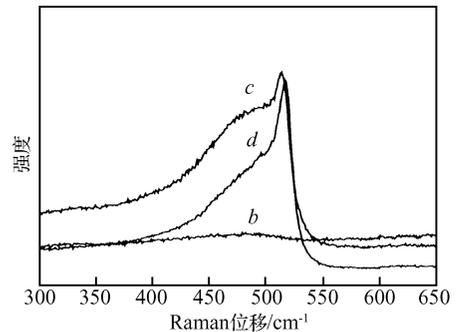


图 2 室温下原始 a-Si:H/SiO₂ 多层膜和各步热处理后的 Raman 谱 *b*: 脱氢样品; *c*: 经脱氢和快速热退火的样品; *d*: 经三步热处理的样品

Fig.2 Raman spectra of the post-treated samples *b*: By dehydrogenation; *c*: By dehydrogenation and RTA; *d*: By dehydrogenation, RTA and furnace annealing

图 3 为样品剖面的 TEM 照片和高分辨照片, 从中可以看到, 样品经过三步热处理后的结构, 图 3 (a) 中的黑色和白色的区域分别对应于 SiO₂ 和 a-Si 子层, 可见经退火后子层间的界面保持得很好; 图 3 (b) 中沿 [111] 方向的纳米硅晶粒清晰可见, 尺寸小于 6nm.

图 4 是原始沉积 a-Si:H/SiO₂ 多层膜样品分别在退火前、450°C 退火、1000°C 快速热退火、1000°C 准静态退火后的红外透射谱. 从图中对应原始沉积样品的 FTIR 谱线可以看到四个主要的吸收区域: 位于 450cm⁻¹ 的吸收峰对应 Si—O 键的摇摆模; 位于 875cm⁻¹ 的吸收峰对应 Si—H 键的弯曲模; 位于 1060cm⁻¹ 的吸收峰对应 Si—O—Si 键的伸展模; 分别位于 2160 和 2260cm⁻¹ 的吸收峰对应的 Si—H 键的伸展模. 807cm⁻¹ 的吸收峰对应 Si—O 键的弯曲模. 与原始沉积样品相比, 经过 450°C 热退火后的 FTIR 谱线中位于 2160cm⁻¹ 的吸收峰消失, 875cm⁻¹ 的峰减弱, 当样品经快速热退火 1000°C 处理后, FTIR 谱线中与 Si—H 键相关的红外激活模式 2260cm⁻¹ 和 875cm⁻¹ 的峰全部消失, 同时 807cm⁻¹ 处对应 Si—O 键弯曲模的吸收峰出现,

450cm^{-1} 处对应 Si—O 键摇摆模的吸收峰变得尖锐. 经过三步热退火后有关 Si—O—Si 伸展模的吸收峰从 1060cm^{-1} 移动到 1075cm^{-1} .

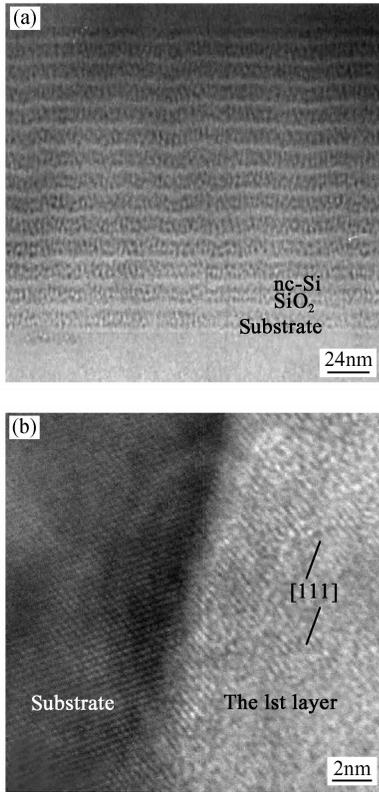


图 3 (a) 经三步热处理的样品的剖面电镜照片 a-Si : H 和 SiO_2 层厚分别为 6 和 12nm; (b) 经三步热处理的样品的剖面高分辨电镜照片

Fig. 3 (a) Cross-section TEM photo of nc-Si/ SiO_2 multilayers with initial 6nm a-Si : H and 12nm SiO_2 ; (b) HRTEM of nc-Si/ SiO_2 multilayers after three step post-treatments

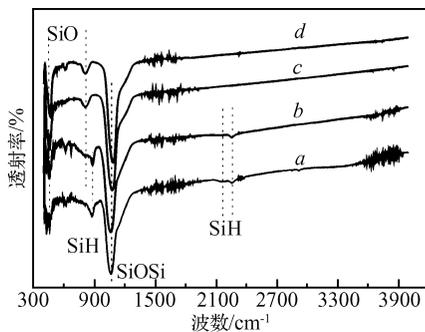


图 4 室温下原始 a-Si : H/ SiO_2 多层膜和各步热处理后的红外吸收谱 a: 原始样品; b: 脱氢样品; c: 经脱氢和快速热退火的样品; d: 经三步热处理的样品

Fig. 4 FTIR spectra of the samples a: As grown; b: Post-treated by dehydrogenation; c: Post-treated by dehydrogenation and RTA; d: Post-treated by dehydrogenation, RTA and furnace annealing

脱氢样品的红外谱中 2160cm^{-1} 的吸收峰消失, 875cm^{-1} 的峰减弱, 表明 450°C 退火使 a-Si : H 中的 H 原子逃逸出样品, 原来 Si—H 键的浓度降低, 留下了大量 Si 的悬挂键. 并且由 1060cm^{-1} 和 450cm^{-1} 处吸收峰的稳定性可知, 此时这些悬挂键并未被氧原子钝化饱和, 位于 700nm 处的发光峰与 Si 悬挂键的产生有关. Kenyon 等人^[8] 也认为由于退火导致的某些跟氢溢出有关的缺陷可能会形成发光中心.

最值得关注的是快速热退火后出现的双峰分别位于 700 和 775nm, 该发光峰的强度急剧减小. 由高分辨电镜照片和 Raman 分析可知位于 775nm 的发光峰与纳米硅的出现有关. FTIR 谱线中与 Si—H 键相关的红外激活模式 2260cm^{-1} 和 875cm^{-1} 的峰全部消失, 表明快速热退火后, 样品中的氢原子已经完全溢出. 此外 807cm^{-1} 处对应 Si—O 键弯曲模的吸收峰的出现证明有一部分硅悬挂键被钝化, 由于硅悬挂键和纳米硅的相互竞争作用导致了位于 700 和 775nm 的双峰出现. 根据晶化比率公式^[9]: $X_c = I_c / (I_c + 0.88I_a)$, I_c 和 I_a 分别是对应于纳米硅和非晶硅的 TO 声子峰的积分面积, 可以计算出快速热退火和三步热处理后的样品的晶化比率从 21.57% 增加到 34.07%. 此外根据限制性模型^[10], $\Delta\omega = -A(a/L)^\lambda$ ($\Delta\omega$ 是 Raman 位移, a 是晶格常数, $a = 0.357\text{nm}$, L 是纳米硅的尺寸, $A = 52.3\text{cm}^{-1}$, $\lambda = 1.586$) 可计算出经快速热退火和三步热处理后的样品中纳米硅的尺寸从 2.3 增加到 4.6nm. 显然三步热处理后发光峰的强度随纳米硅晶化比率和尺寸的增加而增加. 快速热退火后硅悬挂键数量的减少和纳米硅晶化比率低是双峰强度较弱的主要原因.

对于 a-Si : H 层厚为 3 和 2nm, SiO_2 层厚为 12nm 的样品, 采用三步热处理的方法, 得到了相同的结果. 所有脱氢的样品其发光峰都移到了 700nm 的位置, 表明该发光峰与 a-Si : H 层厚无关. 脱氢的样品经快速热退火后都出现了位于 700 和 775nm 的双峰, 三步热处理后所有样品的发光峰都移到了 775nm.

我们注意到位于 775nm 的发光峰与 a-Si : H 层厚无关, 这与量子限制效应是不一致的, 因而该峰不仅仅和纳米硅有关. 从红外谱 807cm^{-1} 处对应 Si—O 键弯曲模的吸收峰的出现, 以及 Si—H 键相关的红外激活模式 2260cm^{-1} 和 875cm^{-1} 的峰全部消失, 揭示出: 随着氢的溢出, 氧在 Si/SiO₂ 界面上重组, 氧原子将取代氢原子留下的空位. Degli 等人^[11] 认为 775nm 的发光峰与 Si/SiO₂ 界面上的 Si—O—Si 双键有关, 和我们观察到的结果一致, 他们也发现该峰与 a-Si : H 层厚无关. 但是 Vinciguerra 等人^[7] 认为 775nm 的发光峰与纳米硅有

关. 考虑到红外谱中 807cm⁻¹ 处对应 Si—O 键弯曲模的吸收峰和纳米硅同时形成, 我们认为 775nm 的发光峰与纳米硅和 Si/SiO₂ 界面上的 Si—O—Si 双键都有关. 随着纳米硅和 Si/SiO₂ 界面上的 Si—O—Si 双键数目的增加, 775nm 的发光峰的强度增强.

4 结论

通过脱氢、快速热退火、准静态退火, 研究了 a-Si:H/SiO₂ 多层膜在晶化过程中光致发光峰的演变. 研究表明, 位于 700nm 的很强的发光峰与硅悬挂键有关, 硅悬挂键和纳米硅的竞争作用导致了较弱的位于 700 和 775nm 的双峰出现. 位于 775nm 的发光峰随着纳米硅和 Si/SiO₂ 界面上的 Si—O—Si 双键数目的增加而增强.

参考文献

- [1] Lockwood D J, Lu Z H, Baribeau J M, et al. Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices. *Phys Rev Lett*, 1996, 76:539
- [2] Sullivan B T, Lockwood D J, Labbe H J, et al. Photoluminescence in amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 1996, 69:3149
- [3] Khriachtchev L, Rasanen M, Novikov S, et al. Raman scattering from very thin Si layers of Si/SiO₂ superlattices: Experimental evidence of structural modification in the 0.8~3.5nm thickness region. *J Appl Phys*, 1999, 86:5601
- [4] Tsybeskov L, Sproule G I, Lockwood D J. Phonon-assisted tunneling and interface quality in nanocrystalline Si/amorphous SiO₂ superlattices. *Appl Phys Lett*, 1999, 75:2265
- [5] Lu Z H, Lockwood D J, Baribeau J M. Visible light emitting Si/SiO₂ superlattices. *Solid-State Electron*, 1996, 40:197
- [6] Wu X, Bittner A M, Kern K, et al. Kinetic oscillations of red photoluminescence from nanocrystalline Si/SiO₂ films. *Appl Phys Lett*, 2000, 77:645
- [7] Vinciguerra V, Franzo G, Priolo F, et al. Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices. *J Appl Phys*, 2000, 87:8165
- [8] Kenyon A J, Trwoga P F, Pitt C W, et al. The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica. *J Appl Phys*, 1996, 79:9291
- [9] Yue G Z, Lorentzen J D, Lin J, et al. Photoluminescence and Raman studies in thin-film materials: transition from amorphous to microcrystalline silicon. *Appl Phys Lett*, 1999, 75:492
- [10] Paillard V, Puech P, Laguna M A, et al. Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals. *J Appl Phys*, 1999, 86:1921
- [11] Degoli E, Ossicini S. The electronic and optical properties of Si/SiO₂ superlattices: role of confined and defect states. *Surf Sci*, 2000, 470:32

Photoluminescence During the Crystallization of a-Si:H/SiO₂ Multilayers*

Ma Zhongyuan[†], Han Peigao, Li Wei, Chen San, Qian Bo, Xu Jun, Xu Ling,
Huang Xinfan, Chen Kunji, and Feng Duan

(State Key Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: a-Si:H/SiO₂ multilayers with different thickness of a-Si:H were layer by layer deposited and in situ plasma oxidized by plasma enhanced chemical vapor deposition system. Size-controlled nc-Si/SiO₂ multilayers were obtained through step-by-step thermal annealing of a-Si:H/SiO₂ multilayers including dehydrogenation, rapid thermal annealing, quasi-static annealing. The change of photoluminescence from a-Si:H/SiO₂ to nc-Si/SiO₂ was traced through step-by-step post-treatment combined with Raman, FTIR and TEM. The origin of the change of photoluminescence at different stage of thermal annealing is investigated. The relation between the change of photoluminescence and microstructure of the samples is discussed in detail.

Key words: a-Si:H/SiO₂ multilayers; nc-Si; photoluminescence

PACC: 7360N

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0076-04

* Project supported by Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2004410), National Nature Science Foundation of China (Nos. 60508009, 90301009, 60471021, 50472066, 10574069), and State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2001CB610503)

[†] Corresponding author. Email: zyma@nju.edu.cn

Received 25 November 2005