

# -SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜中分立能级的光发射\*

石旺舟 梁厚蕴

(汕头大学功能薄膜材料研究室, 汕头 515063)

**摘要:** 采用 PECVD 法制备了  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜, 观察到两组分立能级的强荧光发射, 一组位于紫外光波段, 由三个可分辨的发射峰组成, 波长分别为 330、340 和 345nm; 另一组位于红光波段, 由两个发射峰组成, 波长分别为 735nm 和 745nm。发射峰依赖于薄膜中氧和氮的同时存在, 其强度首先随薄膜中其含量的增加而增强, 达到饱和值后, 随着其含量的进一步增加而下降。这表明发射峰可能起源于 O-Si-N 结合而形成的发光中心。

**关键词:**  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>; 光发射

**PACC:** 7855; 6140; 7155J

**中图分类号:** O433.1    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0253-4177(2000)11-1103-04

## Photoluminescence Peaks from -SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Thin Films\*

SHI Wang-zhou and LIANG Hou-yun

(Laboratory of Functional Thin Film Materials, Shantou University, Shantou 515063, China)

Received 6 November 1999, revised manuscript received 25 January 2000

**Abstract:** Amorphous SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> thin films were deposited by PECVD technique. Strong photoluminescence peaks centering at 330, 340, 345, 735 and 745nm from prepared samples were observed at room temperature. The relation between PL peaks and the content of N and O has been investigated. The results show that the position of PL peaks does not move, and the occurrence of the peaks depends on the coexistence of N and O in the films. The intensity of the peak increases to the maximum when the atomic content of N and O is about 30%. It indicates that PL peaks might originate from the luminescence centers due to the O-Si-N defect.

**Key words:**  $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>; photoluminescence

**PACC:** 7855; 6140; 7155J

**Article ID:** 0253-4177(2000)11-1103-04

\* 苏州大学薄膜实验室开放基金和广东省基金资助课题[Project Supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province and by Open Foundation Laboratory of Functional Thin Film Materials, Suzhou University]. 石旺舟 男, 1963 年出生, 博士, 副教授, 主要从事光电薄膜材料方面的研究和教学工作[SHI Wang-zhou, male, Ph. D, associate professor, was born in 1963. His main research interests are in the areas of optoelectronic film materials].

1999-11-06 收到, 2000-01-25 定稿

## 1 引言

硅的能隙特性制约了硅材料在光电子集成领域的应用,因而硅基发光材料的研制一直是受到关注的课题。多孔硅的强可见光发射<sup>[1]</sup>极大地推动了这一领域的研究进展,但制备多孔硅的工艺难以与现代微电子集成工艺相兼容。气相沉积技术可较好地克服工艺的兼容性问题,采用气相沉积技术制备硅基发光薄膜材料是近年来的热门课题,如共溅射<sup>[2]</sup>和化学气相沉积<sup>[3-5]</sup>被广泛应用于这一研究领域,成功地制备了纳米Si、Ge等与SiO<sub>2</sub>复合薄膜及 $\alpha$ -SiH<sub>x</sub>O<sub>y</sub>薄膜,并观察到红光、绿光、蓝光及紫光等波段的光发射现象<sup>[6-9]</sup>。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和SiO<sub>2</sub>都是重要的半导体器件绝缘材料,SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>可能兼备两者的一些特性<sup>[10]</sup>,尤其是Si-O缺陷产生强的可见光发射<sup>[6]</sup>更激发了对SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>光学性质的研究兴趣。激光器件要求最好具有分立能级强发光材料,这样有利于提高激光的转化效率。但目前波长位于600—800nm范围内的红光发射带及450—540nm范围内的蓝光发射带<sup>[7]</sup>在硅-氧体系中被观察到,但结果都是展宽的发射带,而在可见光及紫外区的分立能级强荧光发射未见报道。我们采用PECVD法低温生长了 $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>薄膜,观察到紫外和红光波段分立能级的强荧光发射和两个宽荧光谱带,并着重研究了氮组分对分立峰荧光强度的影响。本文报道其研究结果,并对发光中心对应的机制进行分析和讨论。

## 2 薄膜制备和测量方法

薄膜沉积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,反应源气体采用O<sub>2</sub>、SiH<sub>4</sub>和NH<sub>3</sub>,并通过H<sub>2</sub>稀释。气体由两路通入,一路为O<sub>2</sub>,另一路为SiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体。SiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>的比例通过质量流量计控制,O<sub>2</sub>则以预先通入达到的平衡压强为标准。沉积前先通O<sub>2</sub>并稳定其压强,然后通入SiH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>的混合气体,使系统气压稳定在70Pa。SiH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>的流量比为1:50,通过控制O<sub>2</sub>的压强和NH<sub>3</sub>的流量来调制薄膜中的氧和氮含量。放电射频功率为0.15W/cm<sup>2</sup>,衬底采用抛光单晶硅片,沉积过程中衬底不加偏压,沉积时基片温度控制为300℃,沉积时间为60min,膜厚为700nm。

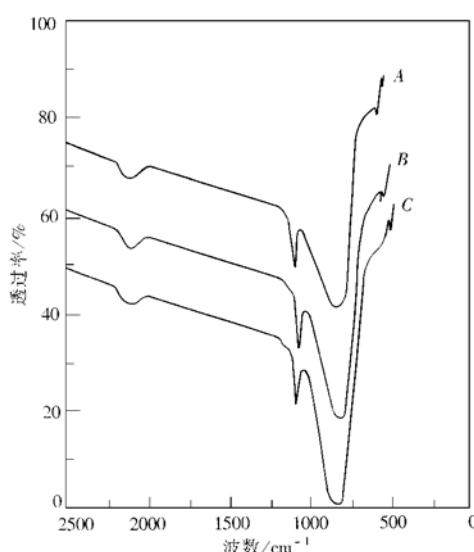


图1 薄膜的红外吸收光谱

FIG. 1 Infrared Absorb Spectra of Film

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,并通过RF-5301荧光光谱仪在常温下测量薄膜的荧光特性。

## 3 实验结果

### 3.1 薄膜的成分和结构

X射线衍射分析表明薄膜为非晶结构。当SiH<sub>4</sub>和NH<sub>3</sub>的流量比为1:1、1:2和1:3时的红外吸收光谱如图1中A、B、C所示,在波数为2045、1107和864cm<sup>-1</sup>处有三个主吸收峰,分别对应Si-H键的伸张模吸收、Si-O键的伸张模吸收和Si-N键振动模式的吸收。同时发现,随着沉积过程中NH<sub>3</sub>比例升高,864cm<sup>-1</sup>吸收峰相应增强,说明薄膜中氮含量随NH<sub>3</sub>流量升高而增加。为定量比较三种样品的氮含量,我们进行了能谱分析,测得三种样品氮原子含量

分别为 8%、14% 和 20%.

### 3.2 荧光特性

激发波长为 260nm 时, 荧光谱由较宽的谱带和两组分立荧光峰组成。宽的谱带已有报道<sup>[4,7,8]</sup>, 位于分立峰的左肩。分立峰一组位于紫光波段, 为三峰结构, 波长分别为 330、340 和 345nm; 另一组位于红光波段, 为双峰结构, 波长位于 735nm 和 745nm。在氧分压为 10Pa, SiH<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub> 的流量比为 1:1、1:2 和 1:3 三种情况下沉积薄膜测量的结果如图 2 中 A、B、C 所示。可以看出峰高随着薄膜中氮量的增加而升高。

## 4 分析与讨论

较宽光致发光带与文献报道的结果类同, 可能起源于 Si-O 缺陷能级, 但分立的光致发光峰并未见报道。很显然分立的光致发光峰是起源于某种具有多能级的发光中心。成分分析表明: 薄膜中含有 Si、H、O、N, 根据分立峰强度与氮含量间的关系可以确定其对应的发光中心与氮的存在有关。但 H 和 O 是否起作用呢? 为此, 我们对沉积薄膜在 700°C 条件下进行了 2h 的真空热处理, 处理后红外吸收光谱上 Si—H 键的吸收峰消失, 说明经热处理后, 薄膜中绝大部分氢得到了释放, 但重新测量其荧光光谱并未发生明显变化, 这说明薄膜中氢与分立峰的发光中心无直接关系。为进一步分析氧对发光中心作用, 我们制备了无氧掺杂的  $\alpha\text{-SiH}_x\text{N}_y$  薄膜, 但光致发光测量的结果并未观察到分立峰的光致发光发射, 这说明薄膜中氧的存在是产生发光中心的因素之一。比较两组强度, 发现它们具有连动效应, 即同时加强或同时减弱。这表明两组峰起源于同一中心的不同能级。

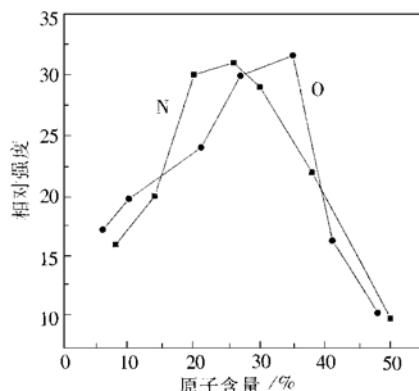


图 3 发射峰强度与氮和氧的原子含量间的关系

FIG. 3 Relation Between Intensity of PL Peak and Atomic Content of N and O

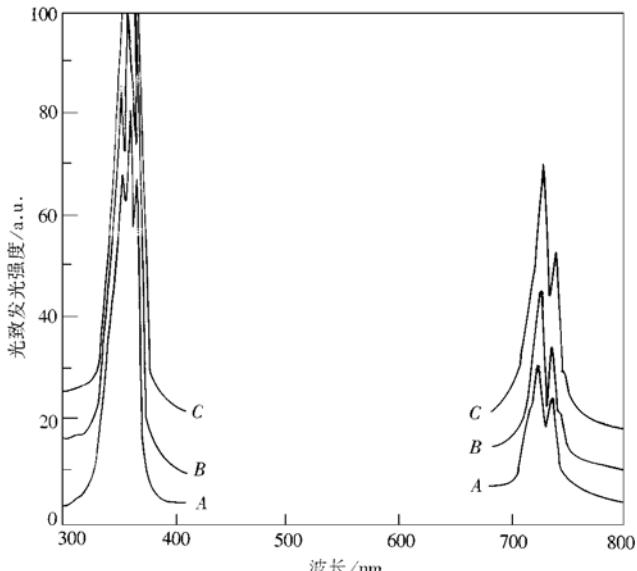


图 2 薄膜分立的光致发光峰

FIG. 2 Discrete PL Peaks of Film

为探索其发射中心的组成, 我们研究了氮和氧含量进一步升高时发射峰强度的变化规律, 其结果如图 3 所示。发现当氮和氧的原子含量在 25% 以内, 发射峰强度随其含量的升高而增强; 当进一步增加其含量, 发射峰强度变化不大; 而当氮和氧的原子含量分别超过 30% 和 35% 后, 其强度逐渐下降; 当氮和氧的原子含量分别超过 50% 后, 便检测不到分立峰。这说明发射中心与硅—氧和硅—氮的结合状态有关。根据硅的价态和测量的结果, 再结合发射峰依赖于氮和氧同时存在的特征, 说明其发光中心的结合组态可能为 N-Si-O, 两组分立发射峰可能起源于 N-Si-O 的能级。

## 5 结论

采用 PECVD 法制备了  $\alpha\text{-SiO}_x\text{N}_y$  薄膜, 观察到两组分立能级的强荧光发射, 一组位于紫外光波段, 由三个可分辨

的发射峰组成, 波长分别为 330、340 和 345nm; 另一组位于红光波段由两个发射峰组成, 波长分别为 735nm 和 745nm。发射峰依赖于薄膜中氧和氮的同时存在, 其强度首先随薄膜中氧和氮含量的增加而增强, 达到饱和值后, 随着其含量的进一步增加而下降。发射峰可能起源于某种 O-Si-N 结合而形成的发光中心。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1046.
- [ 2 ] V. G. Baru, A. P. Chernushich *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996, **69**: 4148.
- [ 3 ] Jun-lin Yeh and Si-chen Lee, J. Appl. Phys., 1996, **79**: 656.
- [ 4 ] 佟嵩, 刘湘娜, 等, 物理学报, 1999, **48**: 378[ TONG Song, LIU Xiangna *et al.*, Acta Physica Sinica, 1999, **48**: 378(in Chinese) ].
- [ 5 ] 许怀哲, 朱美芳, 等, 半导体学报, 1997, **18**: 417[ XU Huaizhe, ZHU Meifang *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**: 417(in Chinese) ].
- [ 6 ] G. G. Qin, H. Z. Song, B. R. Zhang *et al.*, Phys. Rev. B, 1996, **54**: 2548.
- [ 7 ] H. Z. Song and X. B. Bao, Phys. Rev. B, 1997, **55**: 6988.
- [ 8 ] A. J. Kontkiewicz, A. M. Kontkiewicz *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**: 1436.
- [ 9 ] 刘世祥, 刘渝珍, 等, 半导体学报, 1999, **20**: 242[ LIU Shixiang, LIU Yuzhen *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**: 242(in Chinese) ].
- [ 10 ] 陈蒲生, 冯文修, 等, 半导体学报, 1997, **18**: 776[ CHEN Pusheng, FENG Wenxiu *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**: 776(in Chinese) ].