

# 脉冲激光沉积硅基二氧化硅 薄膜的蓝光发射\*

郑祥钦 郭新立 廖良生 刘治国

(南京大学物理系和固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

**摘要** 用准分子激光在含氧气氛中对硅靶材料进行反应剥离, 并让反应生成物沉积在单晶硅片表面上。用 X 射线光电子能谱、透射电镜分析, 以及光致发光谱等方法对沉积的薄膜进行研究。结果显示, 形成的薄膜是非晶态的二氧化硅组分, 并且在其中含有少量的微米量级的多晶硅颗粒, 在 440nm 附近的蓝光范围内有一光致发光带, 初步认为它是由形成的二氧化硅中的氧空位缺陷引起的。

PACC: 81151, 7855, 7865

## 1 引言

硅基发光材料是目前光电子领域中倍受重视的研究课题, 随着硅基发光材料在红光和绿光范围的进展, 硅基蓝光材料更是吸引了众多的研究者为之探索, 许多硅基蓝光材料及其制备方法相继提出<sup>[1~4]</sup>。最近人们又开始把二氧化硅作为硅基发光材料来进行研究。Liao<sup>[5]</sup>和 Zheng<sup>[6]</sup>等人分别在注硅热氧化二氧化硅和注硅化学气相沉积二氧化硅上观察到蓝光发射。

激光沉积是利用高能量密度的脉冲激光瞬态加热固体表面, 使其局部区域快速升温至熔化蒸发并沉积在另一固体表面。它在半导体材料的制备方面也有广泛的应用。近年来, 激光沉积也被用来制备硅基材料及硅基硅化物材料, 并对这些材料的结构及发光特性进行了研究<sup>[7,8]</sup>。

本文介绍用准分子激光, 在含氧气氛中对单晶硅靶进行反应剥离, 并让反应的生成物沉积在单晶硅片表面上。X 射线光电子能谱(XPS)分析表明, 沉积的薄膜表现为二氧化硅的组分。通过透射电子显微镜(TEM)可观察到微米量级的多晶硅颗粒。在 330~600nm 范围内有一光致发光(PL)带, 光强的极大值在 440nm 的蓝光范围内。初步认定该发光带是由二氧化硅中的氧空位缺陷引起的。

\* 本课题得到大连理工大学三束材料改性国家重点联合实验室资助  
郑祥钦 男, 1943 年出生, 副教授, 从事半导体材料研究  
1996-10-15 收到, 1997-03-02 定稿

## 2 样品制备

使用的激发光源是LXP200准分子激光器,激光波长是248nm,脉冲重复频率为1Hz,脉冲能量约为100mJ.沉积过程在一个真空剥离室内进行.靶材料是一单晶硅片,它被固定在一个可绕轴转动的靶台上.转动轴通过靶面中心并与靶面垂直,其方向与水平方向约成45度倾斜.另一清洁的单晶硅片被水平地放置在位于剥离室中轴位置的样品台上,作为剥离生成物的沉积衬底.衬底中心与硅靶的剥离点的距离约3cm.样品台下的电热加热器可以把样品加热到适当的温度.剥离室经一阀门和真空系统相通,它包括有机械泵和分子泵.反应气体通过另一阀门进入剥离室.脉冲激光以水平的方向通过石英窗口进入剥离室,并以与硅靶表面成45度角的方向投射到硅靶表面.硅靶以每秒半圈的速度绕轴旋转,激光的入射点距转动轴心约3mm.

启动机械泵,把剥离室抽真空到 $1.33 \times 10^{-4}$ Pa,然后通入适当的氧气并保持10Pa的氧压.加热硅衬底使其保持在500℃.启动脉冲激光器,调节剥离条件,打开入射窗口,让激光束投射到硅靶表面,开始剥离.剥离时间为50分钟.通过观察窗口,可以看到,在激光作用下的硅靶表面处有羽状光焰垂直于表面向外喷出并投向衬底硅片表面.在衬底硅片表面上可以观察到围绕沉积中心的若干条衍射圈,薄膜厚度大约在400nm.薄膜也以相同的条件在铜网上生长5分钟,形成电镜样品.为了进行比较,沉积也在高真空下进行,这时机械泵和分子泵同时工作,其余的条件与在氧气氛下沉积时相同.

## 3 特性测量

对沉积的样品进行XPS测量,结果如图1所示(见图版D),其中曲线(a)表示在10Pa氧气氛中沉积的样品对应于Si2p的测量结果,曲线的峰值出现在103eV附近,曲线的形态及峰值位置都不随样品从表面减薄的深度而变化,这表明在10Pa的氧压下沉积的薄膜表现为较均匀的SiO<sub>2</sub>组分.曲线(b)和(c)表示对在较高真空条件下沉积的样品的对应于Si2p测量结果,其中曲线(b)是样品制备后未经减薄直接测量的结果,可以看到有102eV和99eV附近的两个峰,曲线(c)是样品经过氩离子减薄约3nm后的测量结果,只看到99eV一个峰.这表明曲线(b)中的102eV的峰是由于样品表面自然氧化形成的SiO<sub>2</sub>引起的,而在体内部分则主要表现为Si的组分.然而,对在高真空条件下制备的样品的XPS测量结果表明,经过氩离子减薄后的样品仍然存在O1s峰,计算表明,该样品中仍存在20%左右的氧原子,这表明即使在高真空条件下,剥离形成的硅等离子体和残留在真空中的氧的反应过程仍然能够发生.

对在氧气氛中沉积的电镜样品进行透射电镜观察,可以看到,样品主要表现为均匀的薄膜,同时在这些薄膜上可以看到一些小颗粒,对准均匀的薄膜部分的电子衍射图象并不呈现衍射斑点或明显的衍射环,这表明薄膜样品主要表现为非晶态的特性.图2(见图版D)是对这些颗粒所作的10万倍透射电镜形貌照片及电子衍射图象,由图可见这些颗粒是多晶性质,颗粒大小在几百纳米到微米的数量级,衍射图象具有多晶硅的特征.

图3(见图版D)是对样品进行了PL测量的结果.激发光源为250nm的单色光,它是由

氙灯光源经一单色仪分光而得到的。图中曲线(a)对应于在氧气氛中制备的样品, 曲线(b)对应于在高真空条件下获得的样品。由图可见, 它们在 330nm 至 600nm 范围内有一发光带, 包括 388nm, 438nm, 和 550nm 附近的发光峰, 其中对应于 388nm 和 438nm 处的紫光和蓝光的强度较强。在短波长方面的迅速截止, 是由置于接收单色仪的入射狭缝前的 320nm 的截止滤色片引入的, 并不代表谱线高能端的形态。从图上还可以看出, 在氧气氛中制备的样品的发光强度是在真空条件下获得的样品的发光强度的 5 倍。图中曲线(c)对应于热氧化  $\text{SiO}_2$  薄膜的 PL 测量结果, 曲线显示在蓝光范围有很微弱的发光。

## 4 分析与讨论

在激光剥离过程中产生非常丰富的处于激发态的中性硅原子和带有不同正电荷的硅离子, 这些激发态硅粒子能够和氧分子强烈反应<sup>[9]</sup>, 因此, 在氧气氛中对硅进行激光沉积主要是形成非晶态  $\text{SiO}_2$ 。XPS 谱中  $\text{Si}2p$  峰表现为  $\text{SiO}_2$  中硅的特征。在高的真空条件下, 这些激发态硅粒子仍然能够和真空中残留的氧气进行反应, 只是这时的氧原子只能相对孤立地存在于非晶态的硅介质中, XPS 谱中  $\text{Si}2p$  峰仍表现为硅单质的特征。许多作者也观察到, 激光沉积的薄膜上存在许多均匀分布的宏观颗粒<sup>[9, 10]</sup>。TEM 照片显示它们具有多晶硅的特征, 可见这些小颗粒并不是在剥离的过程中硅靶材料以固态的形式转移到衬底表面, 而是硅以液滴的形态沉积到衬底表面, 然后再结晶成多晶硅。

已经有许多作者报道了在  $\text{SiO}_2$  中观测到 2.7eV 附近的蓝光发射<sup>[11, 12]</sup>, 他们认为这个波长范围蓝光发射可能是由于  $\text{SiO}_2$  中氧空位缺陷引起的。Liao<sup>[5]</sup>和 Zheng<sup>[6]</sup>等人分别在注硅热氧化  $\text{SiO}_2$  中和注硅 CVD  $\text{SiO}_2$  中观测到蓝光发射, 并在高温退火后都得到红光发射。他们认为前者是由于  $\text{SiO}_2$  中氧空位缺陷引起的, 而后者则由于注入  $\text{SiO}_2$  中的 Si 原子在高温条件下聚集成纳米 Si 的小颗粒发光的结果。Werwa 等人<sup>[8]</sup>用激光沉积的方法制备了纳米硅薄膜, 观测到 620nm 附近的光致发光。在此之前 Chiu 等人<sup>[7]</sup>也用同样的方法制备了纳米硅薄膜, 观测到 650nm 附近和 450nm 附近的两个光致发光带。他们认为 650nm 这个范围的发光带是由于量子限制效应和表面钝化作用的结果, 而把 450nm 附近的发光归结为是由于  $\text{SiO}_2$  中的缺陷引起的。

在我们制备的样品中不论是在真空的条件下还是在氧气氛中, 沉积的薄膜样品上都存在有多晶硅小颗粒, 然而, 由于这些小颗粒的大小都在数百纳米到微米的范围, 因此, 不可能对发光有贡献, 而在电镜观察中也未见到有纳米硅小颗粒, 因此在从 330 到 600nm 范围内的发光不可能是由于样品薄膜中的纳米硅小颗粒的量子限制效应引起的。氧气氛中沉积的薄膜主要是非晶态的  $\text{SiO}_2$ , 但由于氧分压较低, 反应时间较短, 在  $\text{SiO}_2$  的形成过程中未能与氧达到充分反应, 使形成的  $\text{SiO}_2$  处于缺氧状态, 即形成氧空位缺陷。我们认为这些氧空位缺陷是氧气氛中沉积的薄膜光致蓝光发射的主要原因。而在高真空中沉积的薄膜主要是非晶态的硅, 但在含有大量的活性的硅原子和硅离子的硅等离子体沉积到硅衬底之前, 仍有可能和真空中残留的氧原子发生反应, 从而在形成的非晶态硅中存在一定的硅氧结合, 形成偏离化学配比的  $\text{SiO}_x$ , 这种  $\text{SiO}_x$  中也存在大量的氧空位缺陷, 从而也会引起一定程度的蓝光发射。

## 5 结 论

用准分子脉冲激光在氧气中对硅靶材料进行反应剥离,并在单晶硅片表面形成薄膜用 XPS、TEM、以及 PL 等方法对沉积的薄膜进行研究,结果显示,形成的薄膜是非晶态的二氧化硅组分,其中含有少量的微米量级的多晶硅颗粒,在 440nm 附近的蓝光范围内有一光致发光带,初步认为它是由形成的二氧化硅中的氧空位缺陷引起的

## 参 考 文 献

- [ 1 ] L. S Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang *et al* , Appl Phys Lett , 1995, **66**: 2382
- [ 2 ] A. J. Kontkiewicz, A. M. Kontkiewicz, J. Siejka *et al* , Appl Phys Lett , 1994, **65**: 1436
- [ 3 ] D. Rueter, T. Kunze and W. Bauhofer, Appl Phys Lett , 1994, **64**: 3006
- [ 4 ] M. Rueckschloss, B. Landkammer, O. Ambacher *et al* , Mat Res Soc Symp. Proc , 1983, **283**: 65
- [ 5 ] L iang-Sheng L iao, XiM ao Bao, Xiang-Q in Zheng *et al* , Appl Phys Lett , 1966, **68**: 850
- [ 6 ] Zheng Xiangqin, L iao L iangsheng, Yan Feng *et al* , Chinese Physics Letters, 1996, **13**: 397.
- [ 7 ] L. A. Chiu, A. A. Seraphin and K. D. Kolenbrander, J. Electron Mat , 1994, **23**: 347.
- [ 8 ] E. Werwa, A. A. Seraphin, L. A. Chiu *et al* , Appl Phys Lett , 1994, **64**: 1821.
- [ 9 ] A. Slaoui, E. Fogarassy, C. Fuchs *et al* , J. Appl Phys , 1992, **71**: 590
- [ 10 ] E. Fogarassy, C. Fuchs, A. Slaoui *et al* , Appl Phys Lett , 1990, **57**: 664
- [ 10 ] L. N. Skuja, A. N. Streletsky and A. B. Pakovich, Solid State Comm. , 1984, **50**: 1069
- [ 10 ] R. Tohmon, Y. Shinogaichi, H. Mizuno *et al* , Phys Rev Lett , 1989, **62**: 1388

## Blue Light Emission From Silicon Based $SiO_2$ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

Zheng Xiangqin, Guo Xinli, L iao L iangsheng and L iu Zhiguo

*(Department of Physics and National laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing 210093)*

Received 15 October 1996, revised manuscript received 2 March 1997

**Abstract** Excimer laser is used to ablate silicon from silicon target in oxygen containing atmosphere. The reactant is deposited on the crystal silicon wafers. X-Ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy and photoluminescence measurements are used to characterize the deposited films. The results show that the deposited films are amorphous silicon dioxide containing polycrystal silicon particles with micrometer dimension. Blue photoluminescences are observed in the wavelength range of about 440nm. A plausible recognition suggests that it is arisen from oxygen deficiency defect in  $SiO_x$  matrix.

**PACC:** 8115L, 7855, 7865

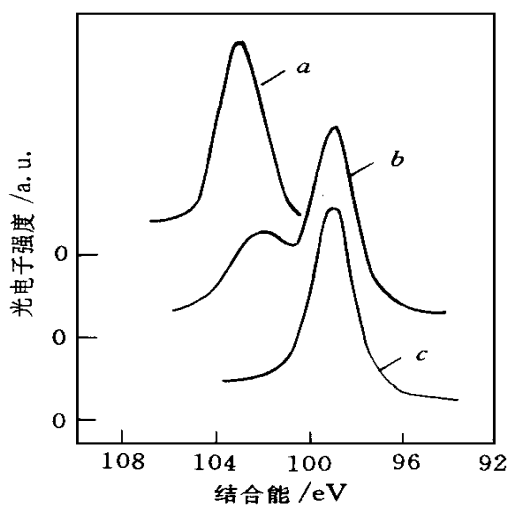


图 1 不同制备和处理条件下  
脉冲激光沉积样品 XPS 谱线  
(a) 10Pa 氧气氛, 表面和体内,  
(b) 高真空, 表面, 氩离子减薄前,  
(c) 高真空, 表面, 氩离子减薄 3nm 后

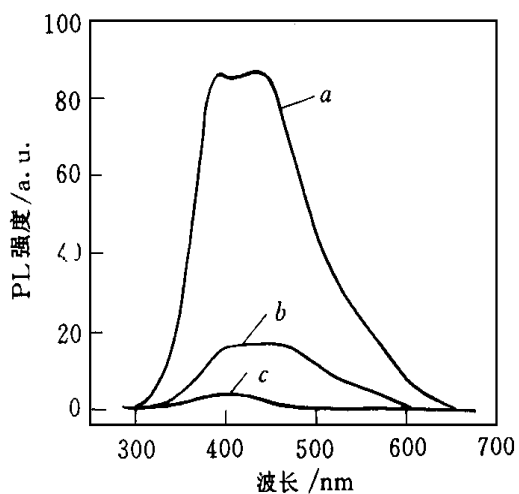


图 3 脉冲激光沉积样品 PL 谱线  
(a) 10Pa 氧气氛中制备,  
(b) 高真空中制备,  
(c) 热氧化二氧化硅样品

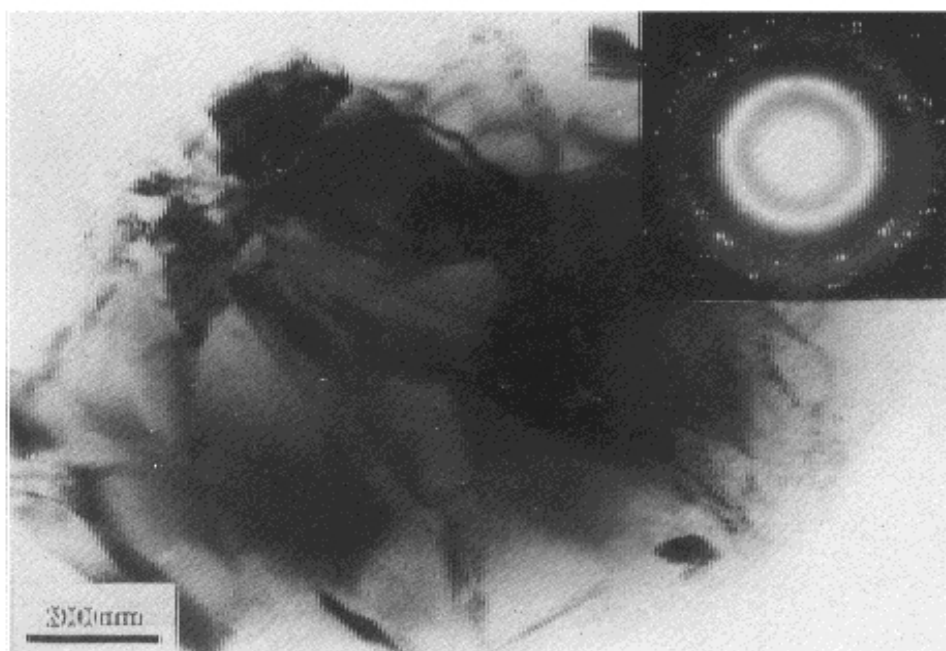


图 2 10Pa 氧气氛中脉冲激光沉积样品所含多晶硅颗粒的十万倍 TEM 照片