# 退火及溅射气氛对氮化硅薄膜光致发光的影响

贾晓昀<sup>1</sup>,徐 征<sup>1\*</sup>,赵谡玲<sup>1</sup>,张福俊<sup>1</sup>,赵德威<sup>1</sup>,唐 煜<sup>2</sup>,李 远<sup>1</sup>,周春兰<sup>2</sup>,王文静<sup>2</sup>

1. 北京交通大学光技术研究所,北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室,北京 100044

2. 中国科学院电工研究所,北京 100190

摘 要 利用射频磁控反应溅射方法制备富硅的氮化硅薄膜。衬底材料为抛光的硅片,靶材为硅靶,在 Ar N<sub>2</sub> 气环境下,通过改变两种气体的组分比来改变样品成分,并在高纯 N<sub>2</sub> 气氛下对其进行高温退火处理。用 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)对样品进行了表征,并测试了样品的光致发光谱(PL)。实验 结果表明:X 射线光电子能谱中出现了 Si —N 键合结构,同时还有少量的 Si —O 键生成,通过计算得出 Si/N 比值约为 1.51,制备出了富硅的氮化硅薄膜;薄膜未经退火前,在可见光区域没有观察到明显的光致发光 峰,经过高温退火后,XRD 中新出现的衍射峰证实了纳米硅团簇的生成,PL 图谱中在可见光区域出现了光 致发光峰的蓝移现象,结合 XRD 结果,用纳米晶的量子限域效应对上述现象进行了合理解释。

关键词 磁控反应溅射;氮化硅;光致发光;量子限域效应 中图分类号: O433.4, TN104.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2494-04

## 引 言

7

在半导体领域,尤其是 Canham<sup>[1]</sup>发现多孔硅室温下发 射可见光以及出现纳米硅薄膜的报道以来,人们开始普遍关 注硅纳米器件<sup>[2]</sup>的发展。小的硅纳米颗粒具有量子限域效 应<sup>[3]</sup>,包括光学能隙宽化、可见光光致发光、共隧道效应等, 大的纳米硅颗粒和高的结晶度意味着薄膜中存在着更少的非 晶结构和空隙,从而使薄膜具有更好的电学特性<sup>[4]</sup>。这些特 点使得硅纳米器件在发光二极管<sup>[5,6]</sup>和光电子集成技术等光 电领域中发挥着重要的作用。

由于氮化硅具有较高的介电常数(大约6~9)、非常高的 掩蔽能力、对钠和水汽扩散的阻挡能力等优点,它作为一种 薄膜材料被广泛应用于半导体器件以及集成电路领域中。氮 化硅的主要应用是可以作为绝缘膜、各种敏感膜层、抗蚀 层、钝化保护膜、掩蔽模以及封装材料等<sup>[7]</sup>。例如,氮化硅 在发光二极管中既作为光刻掩膜,又作为最后器件的保护 层。由于氮化硅的隧穿势垒比氧化硅要低,有利于载流子的 注入,在电致发光器件的应用中,可以用来作为包埋硅团簇 的典型材料<sup>[8]</sup>。含有纳米硅的氮化硅薄膜的发光峰位的蓝移 对于全色显示技术的发展具有重要的意义。某些研究小组开 始对包含硅量子点的氮化硅薄膜在室温下的可见光发光机理进行探讨,通过比较两种发光机制,即薄膜中的缺陷发光和 Si量子点的量子限域效应,发现后者的解释更有说服 性<sup>[9,10]</sup>。

氮化硅薄膜的制备有很多方法,常见的制备方法有直接 氮化、物理气相沉积、化学气相沉积等。如低压化学气相沉 积(LPCVD)、等离子化学气相沉积法(PECVD)、电子回旋 共振等离子体增强化学气相沉积(ECR-PECVD)和反应溅射 等,以前的研究工作主要是使用 PECVD 法制备氮化硅薄 膜,而对磁控反应溅射方法的研究很少,本文针对上述情 况,设计了几种方案,探索磁控溅射的工艺条件,并研究高 温处理和溅射气氛对氮化硅薄膜的光致发光影响。

### 1 实 验

本实验采用磁控反应溅射法低温制备出富硅的氮化硅薄 膜。选用双面抛光的单晶硅 (100) 作为衬底,射频源频率为 13.56 MHz, 靶材为硅靶(纯度为 99.999 %),溅射气体分别 为高纯的 Ar 和 N<sub>2</sub>,衬底温度固定在 80 ,射频功率设定 260 W。每次实验之前先用 Ar 气进行预溅射 10 min,去除硅 靶上的氧化物等杂质,然后再开始镀膜。将样品在高纯的 N<sub>2</sub>

#### **收稿日期**: 2007-11-02, 修订日期: 2008-02-06

基金项目: "863 "计划项目(2006AA03Z0412),国家自然科学基金项目(710774013,60576016),教育部博士点基金项目(20070004024),北 京市科技新星计划(2007A024),教育部留学回国科研启动基金,高等学校学科创新引智计划(B08002)以及校基金项目 (2005SM057,2006XM043)资助

作者简介: 贾晓昀, 1982年生, 北京交通大学光电子技术研究所硕士研究生 \*通讯联系人 e-mail: zhengxu @bjtu.edu.cn

气氛中进行 900 的高温退火处理, 退火时间为 30 min。

采用英国 VG公司型号为 MKII的 X射线光电子能谱仪 (XPS)对样品元素的化学价态和半定量的组分含量进行分 析;使用型号为 Y-2000 的 X射线衍射(XRD)测定样品中晶 粒尺寸;用 SPEX 公司的 Flurolog-3 型荧光光谱仪得到薄膜 的光致发光图谱。

## 2 结果与讨论

图 1 表示气流量比  $R = Ar/N_2$  为 25 sccm 85 sccm 时的 条件下,未经退火的氮化硅薄膜中 Si 元素的窄扫描图谱。按 照高斯函数分解可以将单个的 Si (2 p)峰分解为虚线所示的 2 个峰,光电子结合能在 102.1 eV 处出现了一个较强的峰,隶 属于典型的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 结合态<sup>[11]</sup>,结合能为 103.5 eV 处为 Si —O 峰,且含量很少。由于反应过程中薄膜表面一些水蒸气的参 与导致了 Si —O 峰的出现。XPS 结果在分析时用 C(1s) = 285.0 eV 校正荷电位移,这样才能够得到真正的结合能 (BE)。从 XPS 测试中得到所制备 SiN<sub>4</sub> 薄膜的 n(Si) / n(N) 约为 1.51,表明制备出了富硅的氮化硅薄膜。



Fig. 1 Narrow scan spectrum of samples without annealing processing at R = 25 85

为了进一步研究所制备的薄膜,我们又在 R = 25 85 条 件下,对比了退火前后氮化硅薄膜的 XRD 衍射图。从图 2 (a)中可以看出退火前在 2 = 33.22 °出现了 Si (200)的衍射 峰<sup>[12]</sup>,认为生成了氢化的非晶硅相,退火后峰位消失,如图 2(b)中出现了新的衍射峰,2 = 13.9 和 17.08 %对应着 SiO2 的峰位,2 = 25.76 处峰值很弱且有所宽化,为纳米硅形成 的特征。由于制备的为富硅样品,退火处理可以使一些含有 硅的化合键断裂,部分硅原子自身结合或者由于薄膜中存在



着一些氢化的非晶硅,退火使氢溢出,从而形成纳米硅团 簇<sup>[13]</sup>,且在薄膜中随机分布,表面的纳米硅暴露在空气中, 极容易被氧化,生成了 Si —O 键。

根据 XRD, 晶粒的尺寸可由 Scherrer 公式<sup>[14]</sup>: *L* = / cos 求出, 式中 为形状因子(约为 0. 89); 是 X射线波长( = 0. 1541 nm); 为衍射峰的半高宽(以弧度为单位); 为衍射角, 计算得出晶粒的平均尺度约为 6 nm。



图 3 为不同的 R 条件下氮化硅薄膜经过 900 高温退 火处理后,用波长为 325 nm 激发光源激发后得到的一组光 致发光图。退火前在可见光区域没有观察到明显的发光峰。 退火后如图所示,随着  $N_2$  流量的增加,发光峰位从 650 nm 变化到 624 nm,这种在可见光区域中出现的蓝移现象可以 认为是由薄膜中形成部分纳米晶颗粒的特性引起的。具体分 析如下,纳米晶受光激发后会产生电子空穴对,电子和空穴 复合途径主要有三种,电子空穴直接复合产生激子发光、表 面缺陷态间接复合发光、杂质能级复合发光。在第一种激子 态发光中,用量子限域效应模型解释如下:由于空间的强烈 束缚导致激子吸收峰蓝移,带边以及导带中更高激发态均相 应蓝移。激子受到弱限制时,引起的蓝移不大,只有纳米颗 粒小到一定尺寸,量子限域效应超过库仑作用,谱线蓝移较 大。由于通过改变气体的组分比可以控制纳米晶的尺寸大 小,从而进一步控制发光峰的蓝移,所以用量子限域模型解 释上述光致发光机制比较合理。这种发光峰强度的增大并伴 随着蓝移现象在很多文献中都有报道[15-17]。虽然量子限域效 应能够使能隙变宽,但光致发光峰并不总能反映实际的光学 带隙,因为在激发过程中量子点和势垒交界面处很大程度上 会影响到电子-空穴对的复合[18]。

在高纯 N<sup>2</sup> 中对薄膜进行高温退火可以很好的改善薄膜 的结构和减少各种缺陷复合中心,更有效的产生激子态发 光。但是光致发光不能简单的看作是由带边跃迁产生的发 光,而应该将这种现象与纳米晶的形成密切相关,即当纳米 硅粒径小到一定程度时,由于平移周期性被破坏,出现发光 现象。

### 3 结 论

利用磁控反应溅射方法制备出一系列氮化硅薄膜,并研

究退火处理和溅射气氛对薄膜光致发光的影响。XPS 表明制 备的样品为富硅薄膜, 在高纯的 № 气氛中对薄膜进行 900 的高温退火, 用 XRD 对薄膜进行表征, 出现了纳米硅的

衍制峰,并估计出纳米硅的尺寸约为 6 nm。退火前 PL 图谱 中在可见光区域没有观察到发光峰,退火后出现了光致发光 峰,归因于退火使得薄膜中生成了纳米硅团簇;PL发光峰 强度的增大以及发光峰位置的蓝移很大程度上依赖于纳米晶 颗粒的大小,而纳米颗粒的大小又受到气体组分比的影响, 结合纳米硅的量子限域效应对上述现象进行了合理解释。

#### 参考文献

- [1] Canham L T. Appl. Phys. Lett., 1990, 57: 1046.
- [2] WANGJuan, ZHANG Chang-rui, FENGJian, et al (王 娟, 张长瑞, 冯 坚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱 分析), 2005, 25(7): 1045.
- [3] YU Wen, ZHANGLi, WANG Bao-zhu, et al (于 威, 张 立, 王保柱, 等). Acta Phys. Sinica (物理学报), 2006, 55(4): 1936.
- [4] Lin C Y, Fang Y K, Chen S F, et al. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(8): 1123.
- [5] LIU Guo-han, DING Yi, ZHU Xiu-hong, et al (刘国汉, 丁 毅, 朱秀红, 等). Acta Phys. Sinica (物理学报), 2006, 55(11): 6147.
- [6] MEI Zeng-xia, ZHANG Xi-qing, WANG Zhi-jian, et al (梅增霞,张希清,王志坚,等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光 谱分析), 2003, 23(3): 461.
- [7] Schmid P, Orfert M, Vogt M. Surface and Coatings Technology, 1998, 98: 1510.
- [8] WANG Ying, SHEN De-zhen, ZHANGJi-ying, et al (王 颖, 申德振, 张吉英, 等). Chinese Journal of Liquid Crystals and Display(液 晶与显示), 2005, 20(1): 18.
- [9] Park N M, Kim T S, Park SJ. Appl. Phys. Lett., 2001 78(17): 2575.
- [10] Park N M, Kim S H, Sung G Y, et al. Chem. Vap. Deposition, 2002, 8(6): 254.
- [11] Yao Zh. Q, Yang P, Huang N, et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2006, 242: 33.
- [12] Tan S, Schlesinger T E, Migliuolo M. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(19): 2651.
- [13] YUAN Fang-cheng, RAN Guang-zhao, CHEN Yuan, et al (袁放成, 冉广照, 陈 源, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学 与光谱分析), 2001, 21(6): 763.
- [14] Lu Y M, Hwang W S, Yang J S, et al. Thin Solid Films, 2002, 420/421:54.
- [15] WANG Ying, SHEN De-zhen, ZHANGJi-ying, et al(王 颖, 申德振, 张吉英, 等). Chinese Journal of Liquid Crystals and Display(液晶与显示), 2005, 20(2): 103.
- [16] Pei Z, Hwang H L. Applied Surface Science, 2003, 212/213: 760.
- [17] Molinari M, Rinnert H, Vergnat M. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(14): 2172.
- [18] Park N M, Choi C J, Seong T Y, et al. Phys. Rev. Lett., 2001, 86(7): 1355.

# Influence of Annealing and Sputtering Ambience on the Photoluminescence of Silicon Nitride Thin Films

JIA Xiao-yun<sup>1</sup>, XU Zheng<sup>1\*</sup>, ZHAO Surling<sup>1</sup>, ZHANG Furjun<sup>1</sup>, ZHAO Derwei<sup>1</sup>, TANG Yu<sup>2</sup>, LI Yuan<sup>1</sup>, ZHOU Chumlan<sup>2</sup>, WANG Wenrjing<sup>2</sup>

1. Institute of Optoelectronics Technology, Beijing Jiaotong University, Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Beijing Jiaotong University, Ministry of Education, Beijing 100044, China

2. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

The radio frequency (r.f.) magnetron sputtering was used for preparing silicon rich silicon nitride films deposited on Abstract polished Si substrates at 80 substrate temperature. The high-purity Ar was used as a sputtering gas and the high-purity  $N_2$  as a reactive gas. The silicon nitride films with different Si rich degrees were obtained by changing the flow ratio of Ar/ $N_2$ , and subsequently the samples were annealed at a high temperature in pure  $N_2$  ambience. The influence of annealing on the properties of films was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL). The appearance of Si -N bonds can be confirmed by the XPS, from which the ratio of Si/N can be rough estimated. Therefore, the XPS reveals that the sample before annealing has a high content of Si which is the premise to come into being nanometer Si. However, the PL peak of the films before annealing in the visible light region was not observed obviously. The XRD results indicate that the presence of Si clusters buried in the films after annealing was confirmed by two novel diffraction peaks, which are related to nanometer Si. As the flow ratio of Ar/N2 decreased, the emission intensity of PL peak in the visible light region was enhanced, accompanied with a blue-shift of emission peak. According to the quantum confinement effect, the blue-shift of PL peak should be attributed to the enlarged band gap of Si clusters in the sample, and the increased intensity of the PL peak turns out to be due to the size of nanometer Si. The two important factors of annealing treatment and flow ratio of Ar/  $N_2$  were studied, which have an intimate connection with emitting mechanism in PL. The blue-shift of PL peak caused by nanometer Si embodied in the silicon nitride thin films depends on the sputtering condition, such as flow ratio, deposition temperature and sputtering pressure.

Keywords R.f. magnetron sputtering; Silicon nitride; Photoluminescence; Quantum confinement effect

(Received Nov. 2, 2007; accepted Feb. 6, 2008)

\* Corresponding author