

SiO/SiO₂ 超晶格结构界面发光的研究

王申伟, 衣立新*, 何 桢, 胡 峰, 王永生

北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044

摘 要 利用热蒸发技术在硅衬底上制备了层厚不同的 SiO/SiO₂ 超晶格样品。对其光致发光谱进行研究发现, 随着 SiO/SiO₂ 超晶格中 SiO 层厚度的增加, 发光峰在 400~600 nm 之间移动。研究表明, 样品的发光中心来自于 SiO/SiO₂ 界面处的缺陷发光(界面态发光)。即在样品沉积的过程中, 在 SiO/SiO₂ 的界面处由于晶格的不连续性, 会形成大量的 Si-O 悬挂键, 这些悬挂键本身相互结合可以形成一定数量的缺陷, 同时由于 O 原子容易脱离 Si 原子的束缚而产生扩散, 因此, 这些悬挂键可以与扩散的 O 原子结合, 随着 SiO 层厚度的增加, 在 SiO/SiO₂ 的界面处先后出现 WOB(O₃≡ Si-O-O·), NOV(O₃≡ Si-Si≡ O₃), E'中心(O≡ Si·), NBOHC(O₃≡ Si-O·) 等缺陷, 这些缺陷在 SiO 层厚度增大的过程中对发光先后起到主导作用, 从而使得发光峰产生红移。

关键词 超晶格; 界面态; 悬挂键; 光致发光

中图分类号: O472+.3 **文献标识码:** A **DOI** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1197-04

引 言

随着信息技术的突飞猛进, 以硅基材料为基础的微电子技术日臻完善。由于以电子为载体的集成电路芯片已经接近其工作极限, 如果以现有的技术基础, 引入光子作为信息载体, 则将大大提高芯片的运算速度。自 Canham^[1]发现室温下多孔硅的光致发光(PL)以来, 纳米硅(nc-Si)发光成为当前研究的热点。为了获得高效稳定的 nc-Si 发光, 人们先后制备了多孔硅、硅纳米线、纳米硅单层膜以及硅纳米晶超晶格等^[2-10]。对于纳米硅的发光, 其波长大部分实验结果都集中在 700 nm 以后的红色或红外波段, 但也有部分研究者获得了蓝色或绿色波段的发光^[11-13]。对于硅纳米晶的发光机理大致分为以下几种: (1)纳米硅的量子限域效应; (2)硅纳米晶与 SiO₂ 之间的界面发光; (3)SiO₂ 中的缺陷发光。本文采用热蒸发方法制备了 SiO/SiO₂ 超晶格, 并且获得了 400~600 nm 波段的光致发光, 研究发现 SiO/SiO₂ 超晶格界面的缺陷对其发光起主导作用。

1 实 验

利用热蒸发方法, 通过高温加热 SiO(99.999%)粉末

(保持衬底温度 200 °C), 在 9×10^{-5} Pa 的真空中沉积 SiO 薄膜, 当通入 9.6 sccm 的 O₂ 后, 可以获得 SiO₂ 薄膜, 如此交替生长即可得到 SiO/SiO₂ 超晶格。本实验中, 保持 SiO₂ 层的厚度(6 nm), 改变 SiO 层的厚度(分别为 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 nm), 在单晶硅衬底上制备了 7 个 SiO/SiO₂ 超晶格样品。同时为了便于对比, 又制备了 SiO 与 SiO₂ 层均厚度为 3 nm 的超晶格。单晶硅的清洗采用了标准的 RCA 方法, 室温下的 PL 光谱是使用 ACTON-150CCD 光谱仪, 在 450 W 氙灯的 325 nm 光谱激发下获得的。

2 结果与分析

图 1 给出了样品的 PL 光谱, 从图中可以看出, 在 400~800 nm 之间有明显的发光。其中 SiO/SiO₂ 层厚为 2 nm/6 nm 时, 发光峰位于 428 nm 左右, 随着超晶格中 SiO 层厚度的增加, 样品的发光峰位逐渐红移, 在 SiO/SiO₂ 层厚为 7 nm/6 nm 时, 发光峰移至 586 nm 左右。另外超晶格样品的发光强度先是逐渐降低, 在 SiO 层厚为 3 nm 时达到最低, 继续增加 SiO 的厚度, 发光又逐渐增强, 5 nm 时达到最强, 之后又逐渐减弱。

对于 nc-Si 的大量研究表明, SiO 仅在高温退火后才能可以形成 nc-Si 颗粒, 其发光峰位一般在红色或近红外波

收稿日期: 2008-09-10 修订日期: 2008-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(60577022)资助

作者简介: 王申伟, 1980 年生, 北京交通大学光电子技术研究所博士研究生

e-mail: 06118326@bjtu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: ky@bjtu.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

段^[14, 15]。而对于未退火的样品而言,其发光主要来自于样品中的缺陷发光^[16]。显然,对于 SiO/SiO_2 超晶格而言,由于没有退火,因此其发光应该是由超晶格中的缺陷引起的。先前的研究表明在 SiO_2 中主要存在以下几种缺陷^[17-20]: WOB 缺陷 ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$), 发光波长为 415 nm; NOV 缺陷 ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{S} \equiv \text{O}_3$), 发光位于 470 nm; E' 中心缺陷 ($\text{O} \equiv \text{Si}\cdot$), 发光在 520 nm 左右; NBOHC 缺陷 ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$), 发光在 630 nm 左右。考虑到上述缺陷发光,对样品中 SiO 层厚分别为 3、5、7 nm 样品的 PL 光谱进行了高斯拟合(图 2)。从拟合的结果可以看出, SiO/SiO_2 超晶格样品的发光应该是上述几种缺陷发光共同造成的,而且随着 SiO 层厚度的增加,波长较短的缺陷发光逐渐减弱,而波长较长的缺陷发光则逐渐增强,也就是说,在 SiO 层的厚度逐渐增加的过程中, WOB 缺陷、NOV 缺陷、 E' 中心缺陷以及 NBOHC 缺陷在 SiO/SiO_2 超晶格的发光中先后起到主导作用。

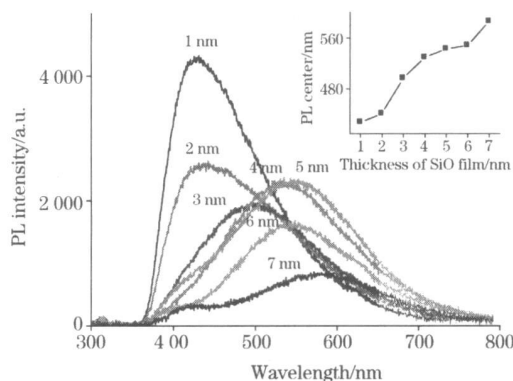


Fig. 1 PL spectra of SiO/SiO_2 superlattices with different thickness SiO films (The excitation wavelength is 325 nm)

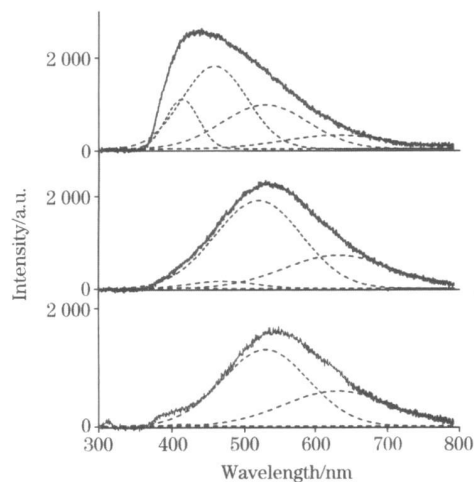


Fig. 2 PL spectra of SiO/SiO_2 superlattices deconvoluted by Gaussian type. The SiO films thickness of samples were 3, 5 and 7 nm for fig. a, b and c

为了研究这些缺陷的形成过程,保持 SiO 层厚不变,改变 SiO_2 层厚度,观察其 PL 光谱(图 3)的变化。从图上可以

看出,当 SiO_2 层厚由 6 nm 减小到 3 nm 时,其发光峰位也发生明显的红移。很显然 SiO_2 层厚度也影响缺陷的形成。由于这些缺陷的形成与 SiO 和 SiO_2 层厚均有关系,因此认为上述缺陷应该与 SiO 和 SiO_2 之间的界面态有关。

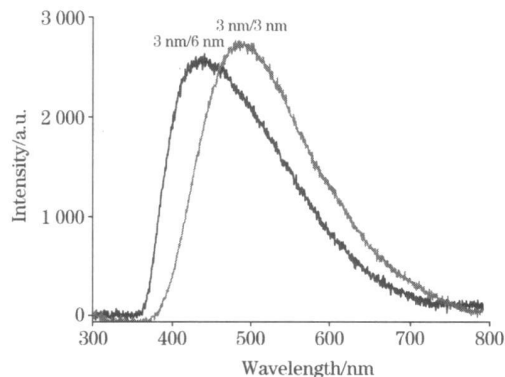


Fig. 3 PL spectra of SiO/SiO_2 superlattices with thickness of 3 nm/3 nm and 3 nm/6 nm (The excitation wavelength is 325 nm)

由于在超晶格生长的过程中,每一层薄膜在其界面处不连续,因此在 SiO_2 与 SiO 的界面处会形成大量的与 $\text{Si}-\text{O}$ 键有关的悬挂键(图 4),这些悬挂键本身可以形成一定数量的缺陷,比如在 SiO_2 的界面处, $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{S} \equiv \text{O}_3$ 断裂后可以形成 E' 中心缺陷 ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}\cdot$) 和 NBOHC ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}\cdot$) 两种本征缺陷,而两个 E' 中心缺陷相互结合后可以形成一个 NOV 缺陷 ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}\cdot + \text{O}_3 \equiv \text{Si}\cdot \rightarrow \text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{S} \equiv \text{O}_3$)。除此之外,在 $\text{Si}-\text{O}$ 悬挂键中,相对于 Si 原子而言,悬挂键上的 O 原子更容易脱离束缚,因为 O 原子只需要断裂一个键就可以自由移动,因此在 SiO_2 与 SiO 的界面处还存在大量可以自由移动的 O 原子,这些原子会在界面处向两边相互扩散。如

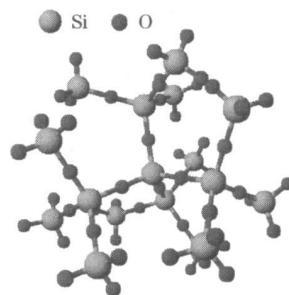


Fig. 4 Structure of SiO_2

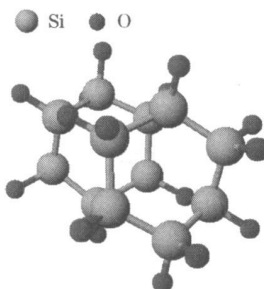


Fig. 5 Structure of SiO

果这些 O 原子与 SD_2 的界面处的 E' 中心缺陷结合, 则可以形成 NBOHC 缺陷 ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}^\bullet + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}^\bullet$); 如果与 NBOHC 结合, 就可以形成 WOB 缺陷 ($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}^\bullet + \text{O}^\bullet \rightarrow \text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}^\bullet$).

在 SD 层非常薄的情况下, SD 内部可能根本无法形成 Si_6 环结构 (图 5)^[21]. 如果 Si_6 环被打破, 则可能与 SD_2 中扩散过来的 O 原子结合形成 NOV 缺陷. 如果两个 Si_6 环之间的 Si-O-Si 键被打破, 则会形成大量的 Si-O 悬挂键, 这些悬挂键上的 O 原子扩散到界面处, 一方面与 SD_2 中的 E' 中心结合形成了大量的 NBOHC 缺陷, 另一方面与 NBOHC 结合形成新的 WOB 缺陷, 同时 SD_2 的界面处的部分 E' 中心两两结合形成 NOV 缺陷, 因此此时 SD/SD₂ 超晶格样品的发光以 WOB 缺陷、NOV 缺陷以及 E' 中心为主 (如图 2a 所示). 而当 SD 层厚继续增加时, Si_6 环开始形成. 由于 Si_6 环之间通过 Si-O-Si 键连接起来, Si-O 悬挂键的数量也相应下降, 能够自由移动的 O 原子数量减少, 因此 WOB 缺陷的数量也急剧下降, E' 中心相互结合的概率大大增加, 使得 NOV 缺陷的数量不断增加, 其相应的发光也随之增强. SD 层厚再继续增加时, E' 中心也很难相互结合, 因此 NOV 缺陷的数量逐渐减少, 而 E' 中心、NBOHC 的相对数量则先后增

加, 从而使这些缺陷的发光先后占据主导地位 (如图 2b 和 2c 所示). 这一结果使得 PL 光谱的强度减弱, 并且峰位随之发生移动. 至于 NBOHC 缺陷的发光仅在 SD 层非常厚时才占据主导地位, 认为可能是由于在 SD 层较薄时, SD_2 界面处的 NBOHC 与 SD 界面上的 E' 中心结合形成 $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv \text{O}_3$ 结构, 或者与 Si_6 环上的 Si-Si 悬挂键结合, 从而使其数量相应减少的缘故. 至于为什么 SD/SD₂ 超晶格在 SD 层厚度增加至 4~5 nm 时发光突然增强还有待进一步研究.

3 结 论

利用 PL 光谱分析了 SD/SD₂ 超晶格发光的机理. 研究表明, 样品的发光来自于 SD/SD₂ 超晶格界面形成的各种缺陷. 在超晶格生长的过程中, 在 SD 和 SD_2 界面处形成了大量的悬挂键, 其中 Si-O 悬挂键中的 O 原子的扩散后会与 SD 和 SD_2 界面处悬挂键结合, 从而形成 WOB、NOV、 E' 中心缺陷以及 NOBOHC 缺陷, 而且 SD 层厚度的改变会影响 Si-O 悬挂键的数量, 从而使缺陷的数量发生改变, 并最终导致光谱峰位以及强度均发生改变.

参 考 文 献

- [1] Canham L T. Appl Phys Lett, 1990 57: 1046.
- [2] Cullis A G, Canham L T, Calcott P D. J Appl Phys, 1997 82 909.
- [3] Ono Takahito, Saïtoh Hiroaki, Esashi Masayoshi. Appl Phys Lett, 1997 70: 1852.
- [4] Beyer V, Borany J von, Heinig K H. J Appl Phys, 2007, 101: 053516.
- [5] Shklyarev A A, Nakamura Y, Ichikawa M. J Appl Phys, 2007 101: 033532.
- [6] Yang D Q, Meunier M, Sacher E. J Appl Phys, 2006 99 084315.
- [7] Kendrick X L, Chien-Jen Chiang, Jonathan P Heritage. J Appl Phys, 2006 99 034502.
- [8] Inokuma T, Wakayama Y, Muramoto T, et al. J Appl Phys, 1998 83: 2228.
- [9] Yi L X, Heimann J, Scholz R, et al. Appl Phys Lett, 2002 81: 4248.
- [10] Mutti P, Ghisloti G, Bertoni S, et al. Appl Phys Lett, 1995 66: 851.
- [11] CHEN En-guang, YILIXIN, WANG Shen-wei, et al (陈恩光, 衣立新, 王申伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2008 28(2): 246.
- [12] SUN Xiao-jing, MA Shu-yi, WEI Jin-jun, et al (孙小菁, 马书懿, 魏晋军, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2008 28(9): 2033.
- [13] Yoshiko Kanemitsu, Toshiro Futagi, Takahiro Matsumoto, et al. Phys Rev B, 1994, 49 14732.
- [14] Tsutomu Shinizawa, Norihiro Kunimado. J Appl Phys, 1998 83: 6018.
- [15] Rinnert H, Vergnat M, Marchal G. Appl Phys Lett, 1998 72 3157.
- [16] Lin Gong-nu, Lin Chun-jung, Lin Chi-kuan. J Appl Phys, 2005, 97 094306.
- [17] Qin G G, Li A P, Zhang B R, et al. J Appl Phys, 1995, 78 2006.
- [18] Nishikawa H, Watanabe E, Ito D, et al. J Appl Phys, 1995, 78 842.
- [19] Liao L S, Bao X M, Zheng X Q, et al. Appl Phys Lett, 1996 68 850.
- [20] Song Haizhi, Bao Xiaomao. J Appl Phys, 1997 82 4028.
- [21] WANG Shen-wei, YILIXIN, SU Meng-chan, et al (王申伟, 衣立新, 苏梦蟾, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007 27(3): 456.

Photoluminescence from Interface of SiO/SiO₂ Superlattices

WANG Shen-wei, YI Li-xin*, HE Zhen, HU Feng, WANG Yong-sheng

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

Abstract SiO/SiO₂ superlattices with different thickness of SiO and SiO₂ films were deposited on the Si substrates at 200 °C by thermal evaporation technology. The photoluminescence (PL) spectrum centers of the samples shifted from 400 nm to 600 nm with the increase in SiO films thickness. Similar phenomena were also found when increasing the thickness of SiO₂ film but forming SiO film. It was found that the PL was attributed to the defects located at the interfaces between SiO and SiO₂ films. The deconvolution of the PL spectra showed that the WOB ($O_3 \equiv Si-O-O\cdot$), NOV ($O_3 \equiv Si-S \equiv O_3$), the E' center ($O \equiv Si\cdot$) and NBOHC ($O_3 \equiv Si-O\cdot$) defects contributed to the PL spectra. A mass of Si-O dangling bonds formed on the interfaces of the SiO and SiO₂ during the deposition process could provide many free O atoms and intrinsic defects. When the SiO film was thin (such as 1 nm), most of the Si₃ rings were broken, and more WOB defects (415 nm) would be formed because of the combination of the intrinsic NBOHC defects and the diffusing O atoms on the interfaces. With the increase in the SiO film thickness, more Si₃ rings were formed in the SiO films, that is the number of the Si-O dangling bonds decreased. Less of WOB defects could be formed as both of the free O atoms and intrinsic defects decreased, but the NOV defects (470 nm) increased because of more E' center defects would be combined in pairs. With increasing of the SiO film thickness, the combination of the intrinsic defects became more difficult, so the E' center defects (520 nm) and NBOHC defects (630 nm) would dominate the PL of the SiO/SiO₂ superlattices in turn. In conclusion, the evolution of the defects located at the interfaces induced the red shift of the PL.

Keywords Superlattice; States of interface; Dangling bond; Photoluminescence

(Received Sep. 10, 2008; accepted Dec. 20, 2008)

* Corresponding author