

文章编号: 1000-7032(2008)02-0363-08

Si/SiN_x/SiO₂ 多层膜的光致发光陈青云¹, 段满益¹, 周海平¹, 董成军¹, 魏 屹¹纪红萱¹, 黄劲松¹, 陈卫东¹, 徐 明^{1, 2*}

(1 四川师范大学物理与电子工程学院 固体物理研究所低维结构物理实验室, 四川 成都 610068)

2 重庆邮电大学 光电工程学院, 重庆 400065)

摘要: 采用射频磁控溅射法, 制备了具有强光致可见发光的纳米 Si/SiN_x/SiO₂ 多层膜, 利用傅立叶红外吸收 (FTIR) 谱、光致发光 (PL) 谱对其进行了研究。用 260 nm 光激发得到的 PL 谱中观察到高强度的 392 nm (3.2 eV) 和 670 nm (1.9 eV) 光致发光峰, 分析认为它们分别来自于缺陷态 Si⁻ 到价带顶和从导带底到缺陷态 Si⁻ 的辐射跃迁而产生的光致激发辐射复合发光。PL 谱中只有 370 nm (3.4 eV) 处发光峰的峰位会受退火温度的影响, 结合 FTIR 谱认为 370 nm 发光与低价氧化物 SiO_x (x < 2.0) 结合体有密不可分的关系。当 SiO₂ 层的厚度增大时, 发光强度有所增强, 800 °C 退火后出现最强发光, 认为具有较大 SiO₂ 层厚度的 Si/SiN_x/SiO₂ 结构多层膜更有利于退火后形成 Si-N 网络, 能够得到更高效的光致发光。用量子限制-发光中心 (QCLC) 模型解释了可能的发光机制, 并建立了发光的能隙态 (EGS) 模型。

关键词: Si/SiN_x/SiO₂ 多层膜; 红外吸收; 光致发光

中图分类号: O482.31

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

自多孔硅室温下可见光致发光发现以来^[1], 硅纳米结构因其在硅基发光材料方面潜在的应用吸引人们大量的研究^[2~8]。近年来, 大量工作致力于寻找能够实现高强度、稳定和全波段发光的硅基物质, 并努力寻找比较好的实验制备方法。但是目前制备得到的很多材料存在结构或化学不稳定性, 发光强度低, 制备方法复杂等缺点, 实际应用意义不大, 而且材料的发光机制需进一步研究。硅低维结构能够打破体硅间接带隙中动量守恒的限制, 使电子辐射复合几率显著提高, 从而大幅度地提高其发光效率, 为实现廉价的全硅光电子集成提供了可能。人们把 Si⁺ 嵌入 SiO₂ 薄膜^[9~11] 或制得富硅的 SiO₂ 薄膜^[12]、Si/SiO₂ 多层膜^[13~16] 和 SiO_x/SiO₂ 多层膜^[17], 近年来硅基材料的研究主要集中在含 SiO_x、SiN_x^[18~20] 包埋 Si 纳米结构的发光。Si 绝缘体超晶格结构是使硅从间接带隙转变成为准直接带隙结构的有效途径, 各亚层的

厚度能够通过改变沉积时间来很好地控制, 且制备成本低、方法简单易行。与大多数单一的研究 Si/SiO₂ 或 Si/SiN_x 多层膜不同的是: 我们在 Si/SiO₂ 多层膜中的 Si 层和 SiO₂ 层之间引入带隙介于 Si 和 SiO₂ 之间的 SiN_x 钝化层, 制得 Si/SiN_x/SiO₂ 多层结构。由于引入的氮化硅有良好的界面特性且带隙较 SiO₂ 低, 有利于载流子通过并注入到氮化硅和二氧化硅界面处的发光中心, 对制得的样品可观测到高强度光致发光。

2 实 验

纳米 Si/SiN_x/SiO₂ 多层膜是在 JGP560 型超高真空多功能磁控溅射系统中制备的。选用 Si(100) 基片作为衬底, 基片放入溅射室前先用酒精和丙酮在超声波清洗器中清洗。溅射过程在室温下进行, Si/SiN_x 和 SiO₂ 层的厚度由沉积时间来控制。我们周期性地在 Si(100) 基片上沉积 0.3 nm 厚的 SiO₂ 层, 3.5 nm 厚的 SiN_x 层, 6.3 nm 厚的 Si 层和 3.5 nm 厚的 SiN_x 层。SiO₂/SiN_x/Si/

收稿日期: 2007-07-11; 修订日期: 2007-09-23

基金项目: 四川省青年科技基金 (08JJ0025); 教育部留学回国人员科研启动基金 (教外司留 [2007]1108); 四川师范大学学生科研创新基金资助项目

作者简介: 陈青云 (1979-), 男, 湖北鄂州人, 硕士研究生, 主要从事低维半导体材料及器件的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: hsming_2001@yahoo.com.cn; Tel: (028) 84760805

SiN_x 为一个周期,共有 10 个周期,得到 Si 埋入较高势垒 SiN_x 和更高势垒 SiO_2 之中的 $SiO_2/SiN_x/Si/SiN_x/SiO_2$ 镶嵌周期性结构多层膜,简称为 $Si(6.3\text{ nm})/SiN_x(3.5\text{ nm})/SiO_2(0.3\text{ nm})$ 多层膜。其中沉积 Si 层采用的靶材为 Si 靶,射频功率为 160 W, Ar 和 H_2 的气体流量比为 35:2:3:2 (scm),沉积速率为 6.3 nm/min; 沉积 SiN_x 层采用的靶材为 Si_3N_4 靶,射频功率为 160 W, N_2 、 Ar 、 H_2 的气体流量比为 6:4:35:2:3:2 (scm),沉积速率为 13.8 nm/min。改变 SiO_2 层的厚度制得 $Si(6.3\text{ nm})/SiN_x(3.5\text{ nm})/SiO_2(1.5\text{ nm})$ 多层膜。为了弄清其发光机制,我们还制得以 $Si(6.3\text{ nm})/SiO_2(0.3\text{ nm})$ 和 $SiN_x(7\text{ nm})/SiO_2(0.3\text{ nm})$ 为单个周期的多层膜,相应的沉积条件和总周期数都不变。

沉积后的样品放入充有氮气保护气体的管式退火炉中,分别在 800、1000 °C 下退火 20 min,用美国 Nicolet 公司 NEXUS-670 傅立叶红外 (FT-IR) 光谱仪对薄膜进行了表征,测量范围为 400~4000 cm^{-1} 。采用美国 Perkin Elmer 公司的 LS-55 型荧光分光光度计进行光致发光 (PL) 谱测量,用 260 nm 波长的光激发,测量范围分别为 270~900 nm 和 350~900 nm。

3 结果与讨论

如图 1(a) 所示为 $Si(6.3\text{ nm})/SiN_x(3.5\text{ nm})/SiO_2(0.3\text{ nm})$ 多层膜用 260 nm 光激发得到的 PL 谱,我们观察到谱线分为 270~560 nm 和 560~900 nm 两个发光带,对应有两个明显的主峰: 392 nm (3.2 eV) 和 670 nm (1.9 eV)。之前有人用不同方法得到的 SiN_x 薄膜的红橙光发光,并认为与相应大小晶相硅发光有关^[15-21-23],但对具体的发光机制存在很大的争议。Kanemitsu 等^[24]认为该波段的发光来自与结晶硅相关的表面能级辐射复合; Guha 等^[25]则认为是晶相硅的量子限制发光,而这种量子限制效应应该与晶粒大小有关; Huo 等^[26]在 $\alpha-Si_3N_4$ 样品中同样得到峰位位于 392、670 nm 左右的发射带; 曾友华等^[27]采用同样的射频磁控溅射法制备了 SiN_x 薄膜,认为硅悬挂键 Si^\cdot 、氮悬挂键 N^\cdot 等在光发射中起主导作用。参考以上文献的讨论,我们认为用射频磁控溅射法沉积的膜层中,原子的排列是随机的,成膜过程中由于原子排列的随机性不可避免存在一些缺陷, PL 谱中 392 nm (3.2 eV)

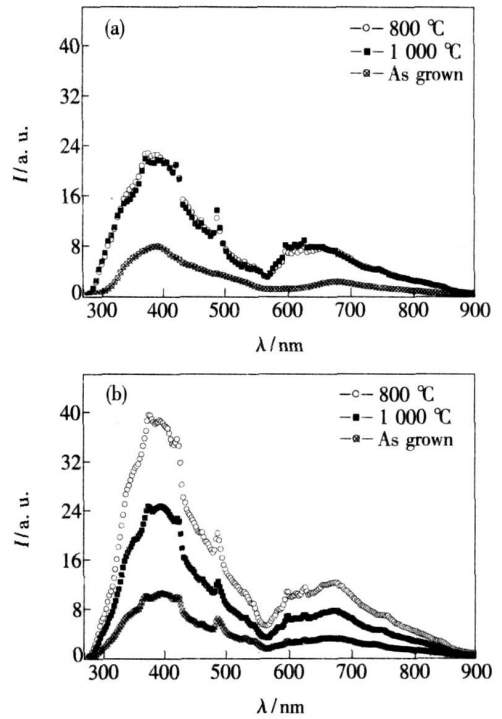


图 1 光致发光 (PL) 谱, 激发波长为 260 nm (a) $Si(6.3\text{ nm})/SiN_x(3.5\text{ nm})/SiO_2(0.3\text{ nm})$ 多层膜, (b) $Si(6.3\text{ nm})/SiN_x(3.5\text{ nm})/SiO_2(1.5\text{ nm})$ 多层膜
Fig 1 Photo-luminescence spectra (PL) of (a) $Si(6.3\text{ nm})/SiN_x(3.5\text{ nm})/SiO_2(0.3\text{ nm})$ multi-layers (b) $Si(6.3\text{ nm})/SiN_x(3.5\text{ nm})/SiO_2(1.5\text{ nm})$ multi-layers excited by 260 nm

和 670 nm (1.9 eV) 两发射峰应该分别来自于缺陷态 Si^\cdot 到价带顶和从导带底到缺陷态 Si^\cdot 的辐射跃迁。我们对样品进行了高温退火处理,从图 1(a) 可以看出 800 °C 高温退火后,样品发光强度相对退火前显著地增强,但更高温度的退火并没有进一步提高发光效率。从图中我们可以看出 $Si(6.3\text{ nm})/SiN_x(3.5\text{ nm})/SiO_2(0.3\text{ nm})$ 多层膜 800、1000 °C 退火后样品的 PL 谱线基本重合。Yi 等^[17]研究了退火前后超晶格中亚层厚度对发光的影响,我们增大 SiO_2 层的厚度,制得 $Si(6.3\text{ nm})/SiN_x(3.5\text{ nm})/SiO_2(1.5\text{ nm})$ 多层膜,如图 1(b) 所示,总体来说退火前后峰形基本不变,且与图 1(a) 所示退火后的峰形相同;相比较来说, SiO_2 层厚度较大则发光强度较强,最强发光出现在 800 °C 退火后,但更高温度的退火导致发光强度明显减弱。

为了解释薄膜的发光机制,我们对样品在 400~4000 cm^{-1} 范围内用傅立叶红外 (FTIR) 光谱对薄膜进行了表征。如图 2(a) 所示不同温度

退火样品的 FTIR 谱基本重合, 460 cm⁻¹ 峰所对应的 Si-O-Si 摇摆振动模式不受退火温度的影响; 而在退火温度为 800 时出现的 1 056 cm⁻¹ 峰 (对应为 Si-O 伸展振动模式) 在退火温度升高到 1 000 时向高波数方向移动。在图 2 (b) 中出现的这一波段的振动峰也有向高波数移动的趋势, 而对应的图 1 所示的 PL 谱中只有在 370 nm (3.4 eV) 出现的发光峰峰位会受退火温度的影响, 其他波段出现的峰位与退火温度无关, 因此我们推测 370 nm 的发光应该与 Si-O 键伸缩相关。Yang 等把硅氧纳米结构中的 370 nm (3.4 eV) 的紫外光致发光归结为 SiO₃ 结合体, 并认为该波段的发光必不可少地与 FTIR 谱中 1 250 cm⁻¹ 处的红外吸收峰相对应。对于我们的样品, 260 nm 激发的 PL 谱中在 370~420 nm 最强发光波段的峰形与 Yang 等的实验系列样品的发光峰形极其相似, 但是我们的 FTIR 谱中并没有观察到 1 250 cm⁻¹ 处的红外吸收峰。Modreanu 等^[15] 对 Si/SiO₂ 超晶格进行红外光谱分析时指出在各亚层的界面处存在 SiO_x 结构, 这种 SiO_x (x < 2.0) 结构所对的红外光吸收峰峰位与亚氧化的 [O]/[Si] 的比率 x 间存在如下的关系:

$$= 965 + 50x \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

其中是 SiO_x 结构中 Si-O 键伸展振动峰所对应的频率。因此, 我们认为, 370 nm 的光致发光不一定源于 SiO₃, 可能来自低价氧化物 SiO_x (x < 2.0) 结合体, 这种结合体在导带带尾形成定域尾态^[12, 15], 370 nm (3.35 eV) 发光为从 SiO_x 能级到价带顶的电子辐射跃迁。另外图 1 (a) 中未退火的样品没有出现 370 nm 的 PL 峰, 对应的图 2 (a) 中也没有相应的 Si-O 键伸展振动峰, 而其他出现 370 nm 的 PL 峰的样品都对应出现了 Si-O 键伸展振动峰, 进一步说明, 370 nm 的光致发光与低价氧化物 SiO_x (x < 2.0) 结合体有密不可分的关系。

图 2 (b) 中最强吸收峰出现在 890 cm⁻¹ 处, 对应为 SH₂ 的弯曲振动模式, 退火后该峰消失, 除了产生图 2 (a) 中同样出现的在 1 056 cm⁻¹ 左右吸收峰外, 在 920 cm⁻¹ 附近出现 Si-N 振动模式吸收峰, 这说明退火后形成了 Si-N 网络, 同时不同温度退火样品的此吸收峰强度的变化说明 SN_x 结构受到退火温度的影响。我们用同样条件制得 Si(6.3 nm)/SiO₂(0.3 nm) 和 SN_x(7.0 nm)/SiO₂

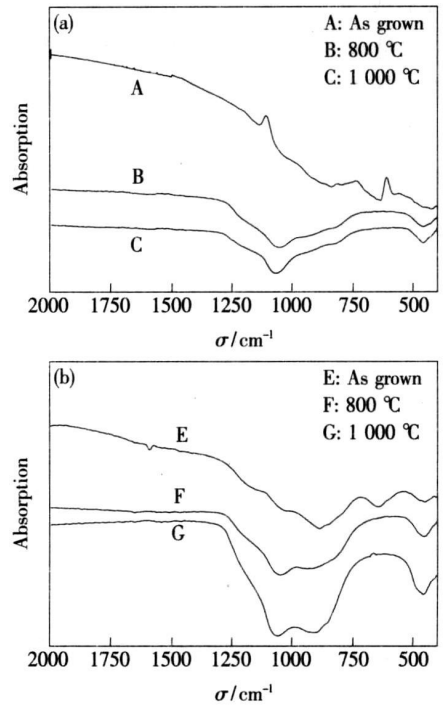


图 2 傅立叶红外吸收 (FTIR) 谱 (a) Si(6.3 nm)/SN_x(3.5 nm)/SiO₂(0.3 nm) 多层膜; (b) Si(6.3 nm)/SN_x(3.5 nm)/SiO₂(1.5 nm) 多层膜

Fig 2 Fourier transform infrared absorption (FTIR) spectra of (a) Si(6.3 nm)/SN_x(3.5 nm)/SiO₂(0.3 nm) multilayers (b) Si(6.3 nm)/SN_x(3.5 nm)/SiO₂(1.5 nm) multilayers

(0.3 nm) 多层膜, 得到的 PL 波形与图 1 (b) 所示的 Si(6.3 nm)/SN_x(3.5 nm)/SiO₂(1.5 nm) 多层膜的 PL 波形差别不大, 而得到的 FTIR 谱中在 800~960 cm⁻¹ 波段的吸收谱存在差异, 如图 3 (a) 所示。退火前 SN_x(7.0 nm)/SiO₂(0.3 nm) 样品的 Si-N 键振动模式对应的峰位出现在 914 cm⁻¹ 处, 退火后该峰消失同时产生 812 cm⁻¹ 对应的 Si-O-Si 键弯曲振动模式。图 3 (b) 所示 Si(6.3 nm)/SiO₂(0.3 nm) 样品退火后产生 836 cm⁻¹ 对应的 Si-O-Si 键弯曲振动模式, 而且在 890 cm⁻¹ 处存在 SH₂ 的弯曲振动模式肩峰。比较这三类样品, 我们可以看出样品中的 N 组份在退火前后的变化: 首先, 在 SN_x/SiO₂ 多层膜中 Si-N 键在高温退火后断裂并伴有 Si⁻ 等悬挂键产生, 部分 Si 与 O 结合增加了 Si-O 键的浓度, 而 Si-N 键的浓度降低。其次, 在 Si/SiO₂ 多层膜中, Si-H 摇摆模、伸缩模和 SH₂ 的弯曲振动模退火后断裂, 一部分形成悬挂键, 另一部分与 O 结合形成 Si-O 键, 还有一小部分与环境中的

N 结合形成 Si-N 键, 这种结构中退火后形成的 Si-N 键是很少的。最后, 在 Si/SiN_x/SiO₂ 多层膜中富含更多的 Si-Si-N 键发生断裂后, 高温下的 N 又会重新与富含的 Si 结合形成 Si-N 键, 随 SiO₂ 层厚度增大, 这种结合效果越明显, 说明 Si/SiN_x/SiO₂ 结构更有利于 Si-N 网络的形成, 能够增加样品的发光效率。

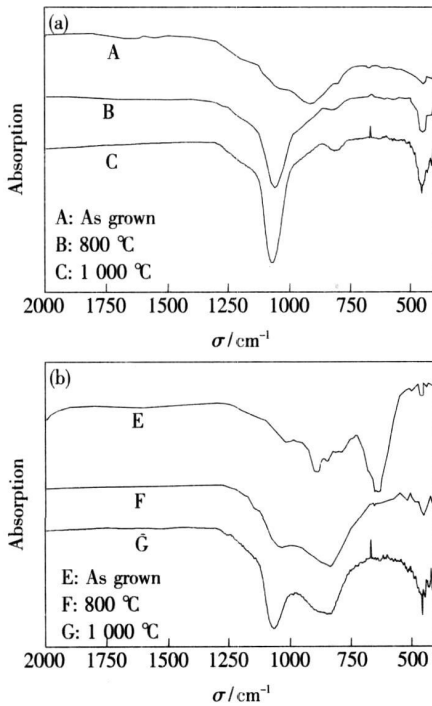


图 3 傅立叶红外吸收 (FTIR) 谱 (a) SiN_x (7.0 nm) / SiO₂ (0.3 nm) 多层膜; (b) Si (6.3 nm) / SiO₂ (0.3 nm) 多层膜

Fig 3 Fourier transform infrared absorption (FTIR) spectra of (a) SiN_x (7.0 nm) / SiO₂ (0.3 nm) multilayers (b) Si (6.3 nm) / SiO₂ (0.3 nm) multilayers

对于氮化硅材料的发光机制有一些不同的观点, 比如局部化学成分起伏形成的量子限制效应^[29]; 包埋纳米硅颗粒的量子限制效应^[30]; 高浓度缺陷态荧光发射等^[31]。Qin 等^[32]提出的量子限制-发光中心模型能很好地解释了一些发光现象, 模型认为: 在纳米硅/氧化硅系统中存在两个竞争过程, 量子限制过程和量子限制-发光中心过程, 当纳米硅大小比临界尺寸小时, 量子限制过程在光致发光中占主导; 当纳米硅大小比临界尺寸大时, 量子限制-发光中心过程在光致发光中占主导。该模型与 Canham^[1]的量子限制模型不同的是光激发都发生在纳米硅中, 不同的是量子限制模型的光辐射发生在纳米硅中, 而量子限制-发光

中心模型中光辐射发生在纳米硅二氧化硅界面的发光中心。对于我们的样品, 我们认为, 光生载流子在纳米硅中激发后, 由界面处的与 Si-O 相关的缺陷发光中心产生辐射复合发光。Brodsky^[33]很早就对 a-Si:H 提出了量子阱模型, 并用两相结构成功地解释了一些实验现象。依照该模型, 在我们的实验中, Si/SiO₂ 多层结构中沉积得到的 Si 层被宽带隙的绝缘 SiO₂ 层包围, 处在阱区; Si/SiN_x/SiO₂ 多层结构中引入了带隙介于 Si (1.1 eV) 和 SiO₂ (8.8 eV) 之间的 SiN_x (5.0 eV) 层, 相当于增加了一个台阶; 阱区的 Si 被 SiN_x 包围, 外层又被更高势垒的 SiO₂ 层包围。光生载流子从纳米硅中激发后, 弛豫到与 SiO₂ 相邻的界面处并在相应发光中心复合发光。由于引入的氮化硅有良好的界面特性, 有利于载流子通过并注入到氮化硅和二氧化硅界面处的发光中心。该结构有更多的界面和发光中心, 因此能够观察到更有高效的发光。

高温退火后样品的发光强度都相应增强, 这与退火后的钝化有关。一方面大量非辐射中心被钝化后, 增加了载流子的复合几率, SiO₂ 和 SiN_x 都能起到钝化的作用; 另一方面退火会使各层的厚度发生变化, 相应的 Si 层厚度越小, 量子限制效应越大, 同时高温退火会引入更多的与氧相关的发光中心, 因此薄膜在 800 °C 退火后相应的发光强度都会增强。Ma 等^[34]用等离子体增强化学气相沉积法制得硅嵌入 SiN_x 薄膜, 并研究了其光致发光特性, 发现高效发光所对应的硅微粒尺寸存在临界值。当我们的退火温度为 T = 800 °C 时, 膜中存在的 Si 核会因高温退火而减小, 量子限制效应越明显。更高温度 (T = 800 °C) 退火会进一步的减小 Si 核的大小, 当 Si 核的尺寸小于某临界值时, 可能是合并为大的硅微粒或被包裹它的 SiN_x 膜吞并, 因此提高退火温度反而使发光强度减小, 最高效的发光发生在退火温度为 800 °C 时。

图 4 给出了薄膜用 325 nm 光激发得到的 PL 谱, 得到的发射峰分别位于 356 nm (3.5 eV), 398 nm (3.1 eV), 420 nm (3.0 eV), 435 nm (2.9 eV), 485 nm (2.6 eV), 530 nm (2.3 eV), 650 nm (1.9 eV), 708 nm (1.8 eV)。Robertson^[35]对 CVD 非晶 Si₃N₄ 的缺陷态能级计算表明其能隙为 4.5~5.5 eV, 氮化硅中的 Si-H、N-H、Si-O-Si 缺陷态不形成带隙态, 硅悬挂键 Si 呈现出两

个缺陷态能级, 较低的 Si⁰施主态(俘获空穴), 较高的 Si⁻受主态(俘获电子), Si⁰位于能隙中价带以上 3.1 eV 处, Si⁻位于导带下 1.9 eV 处。Si-Si 和氮悬挂键 N⁻ 在价带尾形成定域尾态, N⁻ 能隙态位于价带之上 0.8 eV 处, Si-Si 的键态位于价带之上 0.1 eV 处。结合我们前面对 260 nm 光激发得到的 PL 谱的讨论, 我们认为薄膜不可避免会受氧的影响而产生 N-Si-O 和 Si-O-Si 缺陷态能级, 其能级分别为 0.2 eV 和 0.4 eV, 考虑到成膜过程的随机性引起氮化硅能隙变化和各缺陷态能级移动, 我们提出能隙态模型, 如图 5 所示。PL 谱中 435 nm (2.9 eV) 为 Si⁻-N-Si-O 的电子辐射跃迁, 485 nm (2.6 eV) 可归结为 Si⁰-Si-O-Si 的电子辐射跃迁, 这与 Huo^[26] 报道的 α-Si₃N₄ 的 434 nm (2.9 eV), 492 nm (2.5 eV) 的发光并归结为 Si⁰-N-Si-O 和 Si⁰-Si-O-Si 跃迁略有不同。392 nm (3.2 eV) 和 650 nm (1.9 eV) 来自于缺陷态 Si⁻ 到价带顶和从导带底到缺陷态 Si⁻

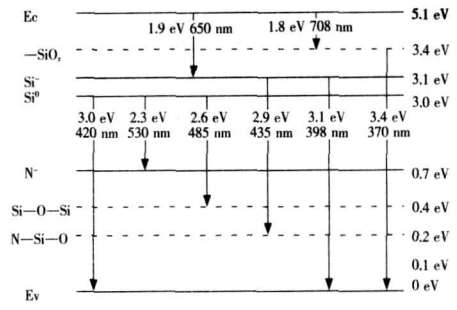


图 5 Si/SiN_x/SiO₂ 多层膜的能隙态模型

Fig 5 Energy gap state model of Si/SiN_x/SiO₂ multilayers

的辐射跃迁, 420 nm (3.0 eV) 为 Si⁰ 到价带顶的电子辐射跃迁, 530 nm (2.3 eV) 为 Si⁰-N⁻ 缺陷的电子辐射跃迁, 370 nm (3.4 eV) 和 708 nm (1.8 eV) 分别为 SiO_x 到价带顶和导带底到 SiO_x 的电子辐射跃迁, 另外 356 nm (3.5 eV) 的发光机制还需进一步讨论。结合 PL 谱可以看出, 界面处的硅悬挂键 Si 和氮悬挂键 N 的存在对发光起主导作用, Si-O 键和 Si-N 键起到钝化和提供发光中心的作用。

4 结 论

采用射频磁控溅射法, 制备了纳米 Si/SiN_x/SiO₂ 多层膜, 得到强的可见光致发光, 利用傅立叶红外吸收 (FTIR) 谱, 光致发光 (PL) 谱对其发光特性进行了研究。用 260 nm 光激发得到的 PL 谱中观察到高强度的 392 nm (3.2 eV) 和 670 nm (1.9 eV) 光致发光峰, 认为分别来自于缺陷态 Si⁻ 到价带顶和从导带底到缺陷态 Si⁻ 的辐射跃迁而产生的光致激发辐射复合发光。傅立叶红外 (FTIR) 光谱表明: 1 056 cm⁻¹ 峰所对应的 Si-O 伸展振动模式在退火温度增加时向高波数方向移动, 对应的 PL 谱中只有在 370 nm (3.4 eV) 出现的发光峰峰位会受退火温度的影响, 我们认为 370 nm 发光与低价氧化物 SiO_x (x < 2.0) 结合体有密不可分的关系。在 Si/SiN_x/SiO₂ 多层膜中, 由于样品富含更多的 Si, 高温下退火 Si-N 键发生断裂后, N 又会重新与富含的 Si 结合形成 Si-N 键, 当 SiO₂ 层的厚度增大时, 这种结合效果越明显, 表现在发光强度增强, 800 °C 退火后出现最强发光, 我们认为具有较大 SiO₂ 层厚度的 Si/SiN_x/SiO₂ 结构多层膜更有利于退火后形成 Si-N 网络, 能够得到更高效的光致发光。当退火

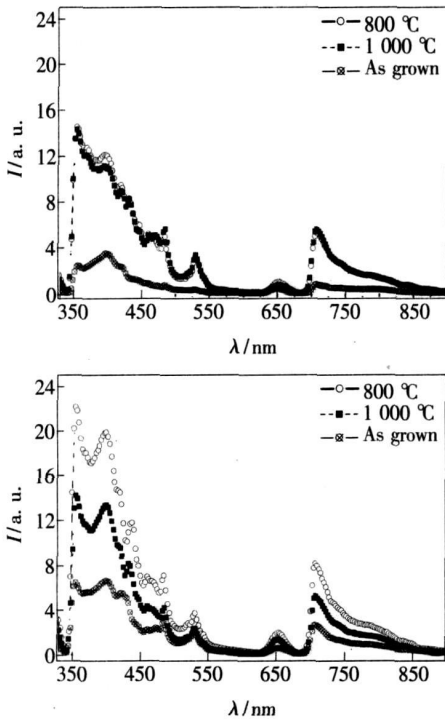


图 4 光致发光 (PL) 谱, 激发波长为 325 nm (a) Si(6.3 nm)/SiN_x(3.5 nm)/SiO₂(0.3 nm) 多层膜; (b) Si(6.3 nm)/SiN_x(3.5 nm)/SiO₂(1.5 nm) 多层膜

Fig 4 Photoluminescence spectra (PL) of (a) Si(6.3 nm)/SiN_x(3.5 nm)/SiO₂(0.3 nm) multilayers (b) Si(6.3 nm)/SiN_x(3.5 nm)/SiO₂(1.5 nm) multilayers excited by 325 nm

温度为 $T = 800$ 时,氮化硅颗粒形成的网络变大,相反膜中存在的 S 核会因高温退火而减小,量子限制效应越明显,800 退火后出现最强发

光,更高温的退火会导致发光强度减小。用量子限制-发光中心 (QCLC)模型解释了可能的发光机制,建立了发光的能隙态 (EGS)模型。

参 考 文 献:

- [1] Canhan L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl Phys Lett*, 1990, **57**(10): 1046-1048
- [2] Lin K C, Lee S C. The structural and optical properties of a-SiN_x H prepared by plasma enhanced chemical-vapor deposition [J]. *J. Appl Phys*, 1992, **72**(11): 5475-5482
- [3] Iwayama T S, Nakao S, Saitoh K. Visible photoluminescence in Si⁺-implanted thermal oxide films on crystalline Si [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **65**(14): 1814-1816
- [4] Lu ZH, Lockwood D J, Barbeau JM. Quantum confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices [J]. *Nature* (London), 1995, **378**(6554): 258-260
- [5] Xu M, Xu S, Huang S Y, et al. Growth and visible photoluminescence of SiC_xN_y/AlN nanoparticle superlattices [J]. *Physica E*, 2006, **35**: 81-87.
- [6] Masuda A, Itoh K, Matsuda K, et al. Nitrogen-doping effects on electrical, optical and structural properties in hydrogenated amorphous silicon [J]. *J. Appl Phys*, 1997, **81**(10): 6729-6737.
- [7] Shi Mingji, Li Qingshan, Kong Xiangui. Structural and optical characteristics of nano-crystalline silicon films fabricated by pulsed laser deposition [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2006, **27**(6): 681-686 (in Chinese).
- [8] Chen Chao, Liu Yuzhen, Zhang Guobin, et al. Photoluminescence of SiCN thin films prepared by C⁺ implantation into amorphous SiN_x H [J]. *Chin. J. Lum in.* (发光学报), 2007, **28**(4): 579-584 (in Chinese).
- [9] Hirschman K D, Tsybeskov L, Dutttagupta S P, et al. Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits [J]. *Nature* (London), 1996, **384**(6607): 338-341.
- [10] Pavesi L, Negro L D, Mazzoleni C, et al. Optical gain in silicon nanocrystals [J]. *Nature* (London), 2000, **408**(6811): 440-444
- [11] Serincan U, Kulakci M, Turan R, et al. Variation of photoluminescence from Si nanostructures in SiO₂ matrix with Si⁺ post implantation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, **254**(1): 87-92
- [12] Augustine B H, Hu Y Z, Irene E A, et al. An annealing study of luminescent amorphous silicon-rich silicon oxynitride thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, **67**(25): 3694-3696
- [13] Mchedlize T, Arguirov T, Kittle M, et al. Structural and optical properties of Si/SiO₂ multi-quantum wells [J]. *Physica E*, 2007, **38**(1-2): 152-155.
- [14] Chen K J, Ma Z Y, Huang X F, et al. Comparison between light emission from Si/SiN_x and Si/SiO₂ multilayers: role of interface states [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2004, **338-340**: 448-451.
- [15] Modreanu M, Gartner M, Apenahitis E, et al. Investigation on preparation and physical properties of nanocrystalline Si/SiO₂ superlattices for Si-based light-emitting devices [J]. *Physica E*, 2003, **16**(3-4): 461-466
- [16] Nihonyanagi S, Nishimoto K, Kanemitsu Y. Visible photoluminescence and quantum confinement effects in amorphous Si/SiO₂ multilayer structures [J]. *J. Non-Crystalline Solids* Part 2, 2002, **299-302**: 1095-1099.
- [17] Yi L X, Scholz R, Zacharias M. Size and density control of Si-nanocrystals realized by SiO_x/SiO₂ superlattice [J]. *J. Lum in.*, 2007, **122-123**: 750-752
- [18] Xu M, Xu S, Ee Y C, et al. Visible photoluminescence from the annealed TEOS SiO₂ [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, **128**(1-3): 89-92
- [19] Xu M, Xu S, Chai J W, et al. Enhancement of visible photoluminescence in the SiN_x films by SiO₂ buffer and annealing [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **89**(25): 251904-1-3
- [20] Aydn H A, Sepengfize I A, Vardar D. Visible photoluminescence from low temperature deposited hydrogenated amorphous silicon nitride [J]. *Solid State Communications*, 1996, **98**(4): 273-274

- [21] John G C, Singh V A. Theory of the photoluminescence spectra of porous silicon [J]. *Phys Rev. B*, 1994, **50**(8): 5329-5334
- [22] Lockwood D J, Lu Z H, Barbeau J M. Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, **76**(3): 539-541.
- [23] Cullis A G, Canham L T, Calcott P D J. The structural and luminescence properties of porous silicon [J]. *J. Appl Phys*, 1997, **82**(3): 909-965.
- [24] Kanemitsu Y, Okamoto S. Resonantly excited photoluminescence from porous silicon: Effects of surface oxidation on resonant luminescence spectra [J]. *Phys Rev B*, 1997, **56**(4): R1696-R1699.
- [25] Guha S, Pace M D, Dunn D N, *et al*. Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing [J]. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(10): 1207-1209.
- [26] Huo K, Ma Y, Hu Y, *et al*. Synthesis of single-crystalline α-Si₃N₄ nanobelts by extended vapour-liquid-solid growth [J]. *Nanotechnology*, 2005, **16**(10): 2282-2287.
- [27] Zeng Youhua, Guo Hengqun, Wang Q in g. Preparation and photoluminescent properties of Si-rich silicon nitride thin films [J]. *Semiconductor Optoelectronics* (半导体光电), 2007, **28**(2): 209-212 (in Chinese).
- [28] Yang X, Wu X L, Li S H, *et al*. Origin of the 370-nm luminescence in Si oxide nanostructures [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, **86**(20): 201906-1-3.
- [29] Gritsenko V A, Zhuavlev K S, Mibv A D, *et al*. Silicon dots/clusters in silicon: photoluminescence and electron spin resonance [J]. *Thin Solid Films*, 1999, **353**(1-2): 20-24.
- [30] Kin T W, Cho C H, Kin B H, *et al*. Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using SH₄ and NH₃ [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**(12): 123102-1-3.
- [31] Mo C, Zhang L, Xie C, *et al*. Luminescence of nanometer-sized amorphous silicon nitride solids [J]. *J. Appl Phys*, 1993, **73**(10): 5185-5188.
- [32] Qin G G, Li Y J. Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale silicon-particle-embedded silicon oxide [J]. *Phys Rev B*, 2003, **68**(8): 085309-1-7.
- [33] Brodsky M H. Quantum well model of hydrogenated amorphous silicon [J]. *Solid State Commun.*, 1980, **36**(1): 55-59.
- [34] Ma L B, Song R, Miao Y M, *et al*. Blue-violet photoluminescence from amorphous Si-in-SiN_x thin films with external quantum efficiency in percentages [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, **88**(9): 093102-1-3.
- [35] Robertson J. Electronic structure of silicon nitride [J]. *Philos Mag. B*, 1991, **63**(1): 47-77.

Photoluminescence of Si/SiN_x/SiO₂ Multilayers

CHEN Qing-yun¹, DUAN Man-yi¹, ZHOU Haoping¹, DONG Cheng-jun¹, WEI Yi¹,
JI Hong-xuan¹, HUANG Jir-song¹, CHEN Weidong¹, XU Ming^{1,2}

(1. Laboratory for Low-dimensional Structure Physics, Institute of Solid State Physics,
School of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China;

2. College of Electronic Engineering, Chongqing University of Posts and
Telecommunications, Chongqing 400065, China)

Abstract Si/SiN_x/SiO₂ multilayers are prepared on Si(100) at room temperature by radio-frequency (RF) magnetron sputtering. The optical properties of these films have been investigated using Fourier Transform Infrared (FTIR) absorption and photoluminescence (PL) spectra. The origins of emission bands in PL spectra are discussed in detail. Strong photoluminescence at 392 nm (3.2 eV) and 670 nm (1.9 eV) is observed, which are caused by the electronic transitions of Si⁻ E_v (the valence band top) and E_c (the conduction band bottom) Si⁻. It is found that the stretching vibration peak of the Si-O bonds around 1056 cm⁻¹ in FTIR spectra shifts toward to the lower wave numbers at a high annealing temperature. Accordingly, the PL

peak at 370 nm depends upon the annealing temperature. It was suggested that the peak appeared at 370 nm can be related to the SiO_x ($x < 2.0$) defect states level. The $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ multilayers are Si-rich, in which Si-N bonds are broken under high temperature environment; then the Si-N bonds will form again in the Si-rich environment. When the thickness of SiO_2 increases, the PL intensity of $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ multilayers increases. After annealing at 800 °C, the strongest PL intensity appears. It was suggested that the bigger thickness of SiO_2 in $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ multilayers, the more beneficial of forming Si-N net in film, and the more effectively PL. The strong PL is relevant with the content of silicon dangling bond (Si nitrile dangling bond $\equiv\text{N}$), and oxygen-related defects. The quantum confinement luminescence center (QCLC) model was adopted to interpret the PL results. The gap state model was built in order to explain the PL phenomenon.

Key words $\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{SiO}_2$ multilayers; Fourier transform infrared absorption; photoluminescence

Received date: 2007-07-11

中国光学与应用光学 征订启事

中国光学与应用光学 原名 中国光学与应用光学文摘, 是由中国科学院主管, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办的学术技术类期刊, 双月刊, A4开本, 国内外公开发行人。

中国光学与应用光学 以反映国内外光学与应用光学领域的最新动态、高新成果和前沿技术, 提供主流技术研究、战略策划、综合评述, 跟踪光学领域的最新科技水平和发展动向, 为国内外相关学科领域的科研人员提供学术交流和学术积累的平台, 促进光学和应用光学学科的发展为办刊宗旨。

中国光学与应用光学 以光学研究和光学技术为主体, 动态设置当期栏目, 主要涉及的专题内容有: 基础光学、光度学、色度学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术及器件、信息光学、新型光学材料、现代光学仪器与光学测试、光学工艺、光学在其他领域的应用等。

中国光学与应用光学 主要报道光学与应用光学领域学术价值显著、实验数据完整的原创性论文; 研究前景广阔, 具有实用、推广价值的技术报告; 有创新意识, 能够反映当前先进水平的阶段性研究成果; 对当前学科领域的研究热点和前沿问题的综合评述, 以及国内外光学产业的发展动态及走向等。

中国光学与应用光学 同时欢迎社会各界洽谈广告业务, 合作组织技术交流和信息发布活动等。

投稿地址: opticsdb@ciomp.ac.cn 或 gxyygx2007@126.com, 或: 吉林省长春市东南湖大路 16号 中国光学与应用光学 编辑部 (130033); 国内邮发代号: 12-14Q 国外发行代号 BM 6782 定价: 20.00元/册; 联系电话: 0431-86176852 传真: 0431-85682346

中国光学与应用光学 编辑部