

文章编号: 1000-7032(2009)02-0243-04

溅射气氛和退火方式对硅纳米晶的形成及发光特性的影响

胡 峰, 衣立新*, 王申伟, 高 华, 何 桢

(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: 利用磁控溅射技术溅射硅靶, 通过调节溅射气氛在硅衬底上生长了 SiO/SiO₂ 超晶格, 热退火处理后超晶格中的 SiO 发生相分离得到硅纳米晶。通过比较不同退火方式对于硅纳米晶的形成的影响发现, 管式炉退火处理的样品给出非常强的室温光致发光, 其发光峰的峰位随着硅纳米晶尺寸的增大而红移, 且管式炉退火比快速热退火更有利于硅纳米晶的形成。

关键词: 硅纳米晶; 超晶格; 磁控溅射; 热退火

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55Mb

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

硅是非常重要的半导体材料, 室温下多孔硅红色光致发光(PL)的发现引发了人们对半导体纳米颗粒, 特别是多孔硅和硅纳米晶(nc-Si)发光特性研究的兴趣^[1-4]。20世纪90年代初 Canham^[5]在多孔硅中发现了由于量子限域效应引起的室温可见光波段的 PL。Lockwood 等^[6]在用分子束外延(MBE)和紫外臭氧处理方法制备的 a-Si/SiO₂ 超晶格中观察到带隙的蓝移和室温下的 PL。Pavesi 等^[7]报道了采用离子注入法在 SiO₂ 基质中注入 Si⁺ 可以形成纳米硅的有序分布, 在此结构中观察到近红外(~800 nm)的 PL。研究表明, 实现硅基材料的稳定高效的室温可见发光, 关键在于精确控制纳米硅的尺寸分布和表面结构, 而且获得尺寸可控、高密度的 nc-Si 结构对于研究硅基材料发光机理非常重要。德国的科研工作者已经发现了一种新的制备硅纳米晶的方法^[8], 该方法旨在通过 SiO/SiO₂ 超晶格结构薄膜的制备来达到对硅纳米晶的尺寸、尺寸分布、位置和密度进行独立控制。目前, 通过离子注入^[9]、热蒸发^[10] 和等离子体增强化学气相淀积(PECVD)^[11] 等方法可以得到 nc-Si 粒, 但利用磁控溅射制备硅纳米晶的方法还有待进一步研究。

本文利用磁控溅射法制备了 SiO/SiO₂ 超晶

格, 通过高温退火从该超晶格得到 nc-Si, 并借助于红外吸收(FTIR)和 PL 等手段, 对制备条件对硅纳米晶的形成及发光特性的影响进行了探讨。

2 实 验

利用 Line 420 型磁控溅射仪溅射高纯 Si 靶(99.99%), 在溅射功率(100 W)相同的情况下, 通过改变溅射气氛中 Ar 与 O₂ 的流速比(Ar/O)分别制备了 SiO 薄膜和 SiO₂ 薄膜, 并交替生长得到了 SiO/SiO₂ 超晶格样品 A(膜厚 SiO/SiO₂ 为 2 nm/4 nm)和样品 B(膜厚 SiO/SiO₂ 为 4 nm/4 nm)。随后样品在 N₂ 环境中分别于 1 000 °C 高温下在管式炉中退火 1 h 或利用快速热退火(RTP)退火 1 min。退火后的样品在 325 nm 氙灯光源的激发下测量了其室温下的 PL 光谱, 同时对部分样品的 FTIR 光谱进行了分析。

3 结果与讨论

3.1 nc-Si 的制备

在恒定溅射功率的情况下, 改变溅射过程中的 Ar/O 来沉积 Si/O 不同的体材料 SiO_x 薄膜, 并借助 FTIR 光谱的检测分别找出适合沉积 SiO 和 SiO₂ 膜的溅射气氛。

图 1 为 3 种不同 Ar/O 情况下所沉积的 SiO_x 薄膜样品的 FTIR 光谱图。从图中可以看到, 当

收稿日期: 2008-10-25; 修订日期: 2008-12-03

基金项目: 国家自然科学基金(60577022)资助项目

作者简介: 胡峰(1982-), 男, 山东人, 主要从事硅基半导体纳米材料及器件的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: lxyi@bjtu.edu.cn

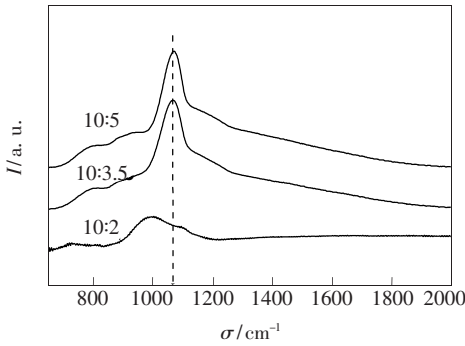


图 1 不同 Ar/O 溅射气氛中所沉积 SiO_x 薄膜的红外吸收光谱

Fig. 1 FTIR spectra of SiO_x films deposited with different Ar/O proportion

Ar/O 为 10:2 时,吸收峰位在 980 cm⁻¹ 左右;而 Ar/O 为 10:5 时,吸收峰位在 1 080 cm⁻¹ 左右。据文献报道^[10],1 080 cm⁻¹ 吸收峰对应于 SiO₂ 的吸收峰,980 cm⁻¹ 峰为 SiO 的吸收峰。由此可以推断:在 Ar/O 为 10:2 时,所沉积的薄膜为 SiO;而在 Ar/O 为 10:5 时,所沉积的薄膜为 SiO₂。于是,我们就得到了制备 SiO/SiO₂ 超晶格结构所需的实验参数,并在此基础上制备了前述的超晶格样品 A(2 nm/4 nm)和 B(4 nm/4 nm)。

在 N₂ 保护下,经 1 000 °C 高温退火后超晶格样品 A 和样品 B 的 PL 光谱,如图 2 所示。图中样品 B 的峰位在 730 nm 左右,而样品 A 的峰位蓝移到 690 nm 左右。由于 A、B 样品中的 nc-Si 均来自于超晶格中 SiO 层的相分离,唯一不同的是两者的膜厚不一样,根据限制性生长的原理^[8],样品 A 中的 nc-Si 尺寸约为 2 nm,而样品 B 的则约为 4 nm。

理论上,体材料硅是一种间接带隙半导体材

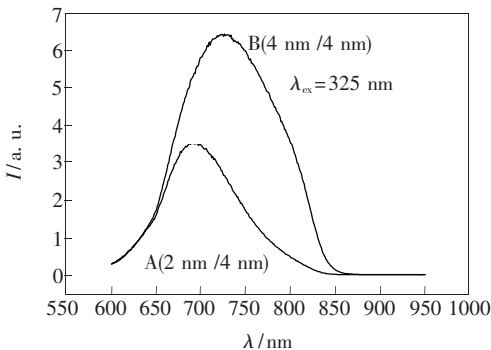


图 2 室温下,退火后超晶格样品 A 和 B 的光致发光光谱

Fig. 2 PL spectra of superlattice sample A and B after pipe furnace annealing

料,发光效率极低。但当硅晶粒尺寸减小到 5 nm 或更小时,由于量子限域效应,其能带结构发生了变化,由间接带向准直接带转变,而且带边向高能态迁移,从而使禁带宽度增大,因此可以观察到近红外甚至可见光发射。本文制备的样品中 nc-Si 的尺寸均小于 5 nm,其室温下给出强烈的可见光发射,且随着 nc-Si 尺寸的减小,其相应的荧光光谱也发生蓝移。这些实验现象很好地证实了上述的理论分析。

3.2 退火方式对 nc-Si 的形成及其发光特性的影响

在 nc-Si 的制备过程中,退火方式也是一个重要的因素,从而直接影响其发光特性。图 3 给出了样品 B 分别经过 RTP 退火与管式炉退火后的室温 PL 光谱。由图可见,RTP 退火样品发射光谱的峰位相对于管式炉退火样品发射光谱的峰位,有明显的蓝移。这说明了相对于管式炉退火,RTP 退火形成的 nc-Si 的尺寸更小^[8]。同时我们还注意到,RTP 退火样品的发光强度明显弱于管式炉退火样品的发光强度(RTP 退火样品的发光强度放大 100 倍以后才能和管式炉退火的进行比较)。这可能是由于 RTP 退火过程中,退火时间较短,从而形成 nc-Si 的数量较少的缘故。

为了分析退火方式对 nc-Si 发光特性的影响的原因,我们对样品 B 分别进行了 RTP 退火、管式炉退火和未退火样品 FTIR 光谱的比较。如图 4 所示,相对于未退火样品,经过 RTP 退火与管式炉退火样品的 FTIR 光谱峰位(RTP 退火为 1 050 cm⁻¹,管式炉退火为 1 080 cm⁻¹)均发生了明显的红移,而且其红外吸收强度逐渐增强、吸收峰的

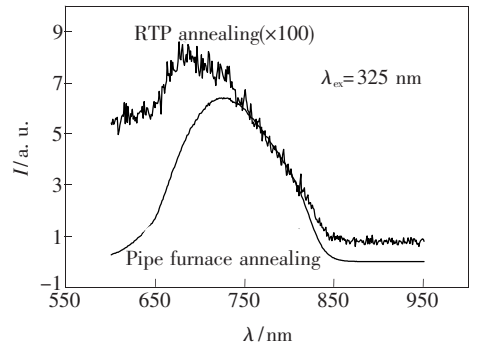


图 3 管式炉退火和 RTP 退火处理对样品 B 室温光致发光影响的比较

Fig. 3 PL spectra of superlattice sample B after pipe furnace annealing and RTP annealing

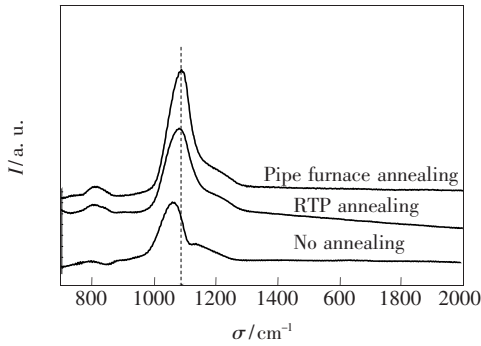


图4 管式炉退火和RTP退火处理对超晶格样品B红外吸收光谱的影响

Fig.4 FTIR spectra of superlattice sample B without annealing, after pipe furnace annealing or after RTP annealing respectively

光谱波形越来越尖锐。由于 SiO_2 的红外吸收恰好在 1080 cm^{-1} ,这说明对于SiO相分离制备nc-Si的过程而言,管式炉退火效果更好。这一结果与图3中的光谱结果是相一致的。

4 结 论

采用磁控溅射的方法制备了非晶态 SiO/SiO_2 超晶格,并分别使用管式炉退火和RTP退火处理得到了nc-Si。通过对其FTIR和PL光谱分析发现,最终所得的nc-Si的尺寸是由 SiO/SiO_2 超晶格中SiO层的厚度决定的。同时对nc-Si制备过程中退火方式的影响进行比较分析发现,管式炉退火相对于RTP退火更有利于nc-Si的形成。

参 考 文 献:

- [1] Zhao Yue, Zhao Jie, Li Dongsheng, *et al.* Relationship between minority carrier life and morphology with luminescent properties of porous silicon [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):131-134 (in Chinese).
- [2] Wu Keyue, Huang Weiqi, Xu Li. Preparation of porous SiGe and emission enhancement in near-infrared area [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(4):585-588 (in Chinese).
- [3] Ni Mengying, Li Qingshan, Xu Jindong. The optical characteristic of organic dye embedded in annealed porous silicon [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):131-134 (in Chinese).
- [4] Li Hongliang, Zhai Jiang, Wan Yong, *et al.* Preparation of the oxidized porous silicon with stable surface composition and intense photoluminescence [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(5):879-884 (in Chinese).
- [5] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10):1046-1048.
- [6] Lockwood D J, Lu Z H, Baribeau J M. Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(3):539-541.
- [7] Pavesi L, Dal Negro L, Mazzoleni C. Optical gain in silicon nanocrystals [J]. *Nature*, 2000, **408**(6811):440-444.
- [8] Zacharias M, Heitmann J, Scholz R. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals; A SiO/SiO₂ superlattice approach [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(4):661-663.
- [9] Shimizu-Iwayama Tsutomu, Hole David E, Townsend Peter D. Light emission from ion beam induced silicon nanoclusters in silicon dioxide: Role of cluster-cluster interactions via a thin oxide [J]. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 1999, **148**(1-4):980-985.
- [10] Yi L X, Heitmann J, Scholz R, *et al.* Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals-different states of ultrathin SiO_x layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(22):4248-4250.
- [11] Sui Yanping, Ma Zhongyuan, Chen Kunji, *et al.* The fabrication of nc-Si/SiO₂ multilayers and blue-light emission [J]. *Acta. Phys. Sin.* (物理学报), 2003, **52**(4):989-992 (in Chinese).

Influence of Sputtering Ar/O Proportion and Annealing Method on the Preparation and Photoluminescent Properties of Silicon Nanocrystals

HU Feng, YI Li-xin, WANG Shen-wei, GAO Hua, HE Zhen

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

Abstract: Because of the importance of controllable preparation of silicon nanocrystals (nc-Si), to obtain efficient and steady visible light-emitting at room temperature, we presented a preparation method of silicon nanocrystals based on amorphous SiO/SiO₂ superlattices in this paper. The samples were characterized by means of photoluminescence (PL) spectrum and Fourier transform infrared spectrum (FTIR) at room temperature to show the photoluminescent properties and structures. The SiO/SiO₂ superlattices were deposited on Si substrates by magnetron sputtering technology through varying the sputtering Ar/O proportion, as to deposit SiO layers and SiO₂ layers respectively. The silicon nanocrystals was prepared because of the phase separation of the thin SiO layers in the SiO/SiO₂ superlattices by a thermal annealing treatment at high temperature in N₂ atmosphere and the size of silicon nanocrystals depends on the thickness of the SiO layers. Then photoluminescence is observed at room temperature and a obvious red-shifts was observed in the photoluminescence spectra with the grain size increasing of the silicon nanocrystals. Combining infrared absorption and photoluminescence spectra, it is also found that the pipe furnace thermal annealing is more advantageous to the form of silicon nanocrystals than a rapid thermal annealing treatment.

Key words: silicon nanocrystals; superlattice; magnetron sputtering; thermal annealing

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

Document Code: A