

文章编号: 1000-7032(2012)07-0780-05

# 退火温度对富硅氮化硅薄膜发光特性和结构的影响

谢正芳, 单文光, 吴小山\*, 张凤鸣

(南京大学光伏工程中心, 南京大学物理学院, 江苏 南京 210093)

**摘要:** 采用直流等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法在(100)单晶硅片表面生长富硅氮化硅薄膜, 研究了不同的退火温度对氮化硅薄膜发光性质和结构的影响。研究发现, 随着退火温度的升高, 氮化硅薄膜的发光强度逐渐减弱, 发光是由缺陷能级引起的, 在900℃时荧光基本消失。XPS测试表明, 在N<sub>2</sub>氛围900℃下退火, 氮化硅薄膜中未有硅相析出, 故未表现出硅量子点的发光。FTIR测试也为PL结论提供了一定的证据。

**关键词:** 氮化硅; PECVD; 光致发光; 硅悬挂键; 硅纳米团簇

中图分类号: O484.4; TN15 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123307.0780

## Effect of Annealing Temperature on Photoluminescence Performance and Structure of Si-rich Silicon Nitride

XIE Zheng-fang, SHAN Wen-guang, WU Xiao-shan\*, ZHANG Feng-ming

(Photovoltaic Engineer Center, Department of physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

\* Corresponding Author, E-mail: sxwu@nju.edu.cn

**Abstract:** Silicon-rich silicon nitride film was deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) on (100)-oriented monocrystalline silicon, according to silicon solar cell process. Photoluminescence (PL) performance of the films at annealing temperatures in N<sub>2</sub> ambient was studied, showing that temperatures had great effect on the characteristics. Excited by 325 nm line, PL from defect-related states was only observed in the film and Si clusters has not been formed at annealing temperature 900 °C. After annealed at different temperature, PL intensity decreased with increasing temperature. PL peak originated from defect energy Si dangling bond (K center). In this work, At 900 °C, disappearance of PL peak was attributed to increasing non-radiation recombination and silicon clusters has not been formed. Structure of silicon nitride has been measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showing binding energy at 101.8 eV and indicated that silicon phase has not been separated from silicon nitride. Infrared (FTIR) measurement provided a good confirm to PL analysis.

**Key words:** silicon nitride; PECVD; photoluminescence; silicon dangling bond; silicon clusters

收稿日期: 2012-04-09; 修订日期: 2012-05-11

基金项目: 江苏科技厅工业支撑项目(BE2008125)资助

作者简介: 谢正芳(1984-), 女, 山西朔州人, 主要从事太阳能电池中氮化硅性质的研究。

E-mail: xzf011@yahoo.com.cn, Tel: (025)83621409

# 1 引言

氮化硅是一种多功能材料,在许多领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。由于具有良好的绝缘性能及抗水汽渗透能力,并能有效阻止 B、P、Na 等杂质的扩散,因此在微电子工业中,氮化硅薄膜通常被用作绝缘层、机械保护层和扩散阻挡层。

在氧化硅体系中,硅量子点(Si-QD)的发光由于受到 Si=O 表面态的影响,通常被限制在 700~950 nm<sup>[2]</sup>。自从将纳米硅镶嵌在氮化硅薄膜中,硅基发光受到了很大的关注并取得了重要的进展<sup>[3-4]</sup>。在氮化硅中,由于改变了界面状况,使得 Si-QD 的发光在整个可见光范围内连续可调,因此在固态照明器件中有潜在的应用价值<sup>[5]</sup>。制备方法有低压化学气相沉积(LPCVD)<sup>[6]</sup>、PECVD<sup>[7-8]</sup>、射频磁控溅射法<sup>[9]</sup>等。这些方法制备的氮化硅薄膜均在室温下有较强的可见光光致发光,其中一些发光来源于氮化硅薄膜中的缺陷态<sup>[10]</sup>,也有一些源于镶嵌在氮化硅中的硅发光。在富硅氮化硅中很容易形成高密度的硅纳米团簇<sup>[11]</sup>。在硅太阳能电池中氮化硅薄膜起着减反和钝化的双重作用<sup>[12-14]</sup>。如果还可以在光照下使氮化硅薄膜发光,则可以进一步提高太阳光的利用率,使氮化硅在太阳能电池中起到三重作用。

本文采用 PECVD 方法制备了氮化硅薄膜,对其结构和光学特性进行了研究,通过 PL 谱、FTIR 谱及 XPS 谱分析了不同退火温度对氮化硅薄膜的发光性质和成分的影响。

# 2 实验

## 2.1 薄膜制备及退火

实验所使用的生长氮化硅薄膜的设备为 OTB 1500,是直流间接板式的 PECVD 设备。首先对 200 μm 厚的(100)硅片进行丙酮、酒精、超声波清洗。然后将清洗好的硅片放入 OTB 1500 PECVD 设备中,SiH<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub> 作为反应源,Ar 为等离子体源,工作真空度为 21 Pa,电流为 90 A,调好衬底温度、气体流量等工艺参数,沉积 85~90 nm 的氮化硅薄膜,薄膜的折射率为 2.01~2.03。在 N<sub>2</sub> 氛围中,将氮化硅薄膜分别在 500,600,700,800,900 °C 下退火 30 min,研究其成分及发光性能。

## 2.2 氮化硅薄膜的性能测试

利用 KIMMON He-Cd laser (325 nm) PL 仪测试氮化硅薄膜的发光光谱,Bruker tensor 27 FTIR 测试氮化硅薄膜的红外吸收谱,PHI 5000 VersaProbe 测试氮化硅薄膜的成分及结构。

# 3 结果与讨论

## 3.1 氮化硅薄膜的光致发光分析

氮化硅薄膜的发光一方面来源于硅量子点的限域效应,另一方面来源于氮化硅的带尾态和禁带内由硅悬挂键引起的缺陷态。图 1 为氮化硅薄膜的缺陷态发光的能级跃迁图。由于无规网络结构的束缚性引起的断键会随着共价键数目的增加而增加,因此 ≡Si 的数目远远超过 ≡N。经过计算,Robertson 得到了各种缺陷态在禁带中的分布。由于带尾态具有较大的宽度,因此荧光谱线总是覆盖一定的波长范围,带尾态越宽对应的荧光谱线越宽<sup>[15]</sup>。

由图 2 的 PL 谱可知,当退火温度为 500~700 °C 时,氮化硅薄膜的发光强度随温度的升高迅速下降;700 °C 和 800 °C 退火的氮化硅薄膜的

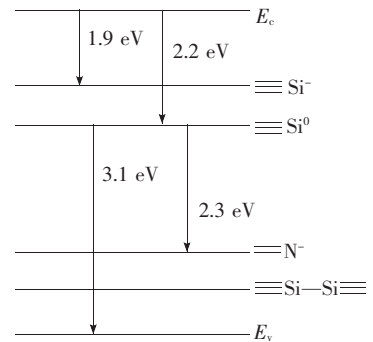


图 1 氮化硅薄膜缺陷能级和可能的电子跃迁图  
Fig. 1 The model of the energy gap state of the silicon nitride thin film

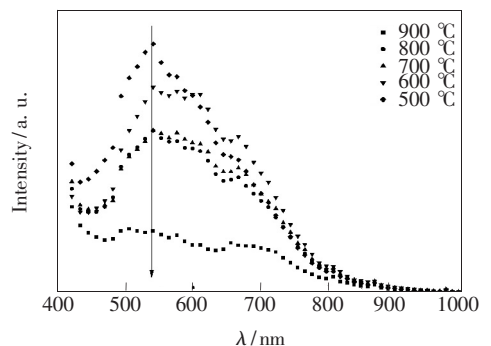


图 2 不同退火温度下硅基氮化硅薄膜的室温发光图  
Fig. 2 PL spectra of different annealing temperature

发光强度基本维持在同一量级;退火温度为 800 ~ 900 °C 时,发光强度再次迅速下降。图 3 为氮化硅薄膜的荧光强度随退火温度的变化曲线。氮化硅薄膜的发光峰位置在 566 nm 附近,可能来自于  $\text{SiN}_x$  中的悬挂键发光中心,其中最有可能的是导带到较低能量的  $\equiv \text{Si}^0$  施主能级的跃迁,因为其能级位于氮化硅的禁带中心位置,所对应的光子能量为 2.2 eV。随着退火温度的升高,发光强度减弱,原因可能是由于 500 °C 是 Si—H 键断裂的温度,在温度升高的过程中 Si—H、N—H 键断裂, H 原子从氮化硅薄膜中溢出扩散到硅内或空气内,非辐射复合中心增加,从而使发光强度减弱。因此,薄膜的荧光强度先是在 500 ~ 700 °C 急剧下降;800 °C 以后的第二次荧光衰减与非晶硅区域晶化,生成间接带隙的 Si 晶体有关,并且 Si 晶体的尺寸大,其发光效率低于非晶硅薄膜。随着退火温度的升高,氮化硅薄膜的荧光峰出现一定程度的红移与展宽。红移在很大程度上是由于非晶硅薄膜的键长和键角调整,向结晶态过渡,导致禁带宽度减小所致。室温下,非晶硅的禁带宽度为 1.7 eV,而结晶态硅的禁带宽度为 1.1 eV<sup>[16]</sup>。退火温度为 600 ~ 800 °C 时,荧光峰随温度的升高而逐渐展宽。这可能是由于高温下发光中心在薄膜中的分布更为分散均匀,带尾态在高温下扩展的更为显著,从而导致发光峰的展宽。在本文中未出现硅团簇的发光峰,可能是由于在 325 nm 光激发下,缺陷发光强度远强于硅团簇发光强度,所以谱图中未出现硅团簇的发光峰<sup>[10]</sup>,或者是在 900 °C 的退火温度下仍未出现硅团簇。

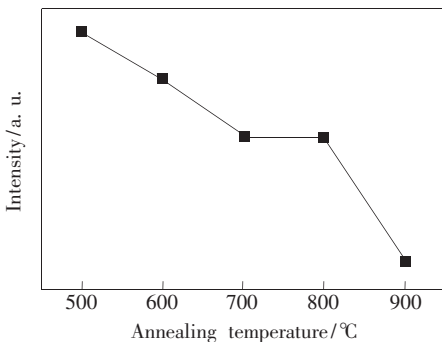


图 3 荧光强度随退火温度的变化

Fig. 3 PL intensity as a function of annealing temperature

### 3.2 氮化硅薄膜的红外吸收分析

PECVD 沉积的非晶氮化硅薄膜中含有大量的 H。由图 4 FTIR 谱图可知,在 818  $\text{cm}^{-1}$  处附近

较强的峰为 Si—N 伸缩振动吸收峰。对于纯的氮化硅, Si—N 吸收峰在 870  $\text{cm}^{-1}$  处;由于低负电性的 Si、H 原子的影响,含氢氮化硅薄膜的 Si—N 键长变长,峰位向低波数方向移动。2 000 ~ 2 300  $\text{cm}^{-1}$  范围内的峰为 Si—H 伸缩振动吸收峰,峰位较非晶硅中 Si—H 的 2 000  $\text{cm}^{-1}$  向更高的波数移动,是由于负电性较高的 N 的影响,使 Si—H 电子云分布的振动能量也随着发生相应的变化。3 300  $\text{cm}^{-1}$  附近为 SiN—H 伸缩振动吸收峰, 1 100  $\text{cm}^{-1}$  为 SiN—H 弯曲振动吸收峰, 1 550  $\text{cm}^{-1}$  处为 SiN—H<sub>2</sub> 弯曲振动吸收峰。另外,在 2 900  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可能是环境中的水引起的。

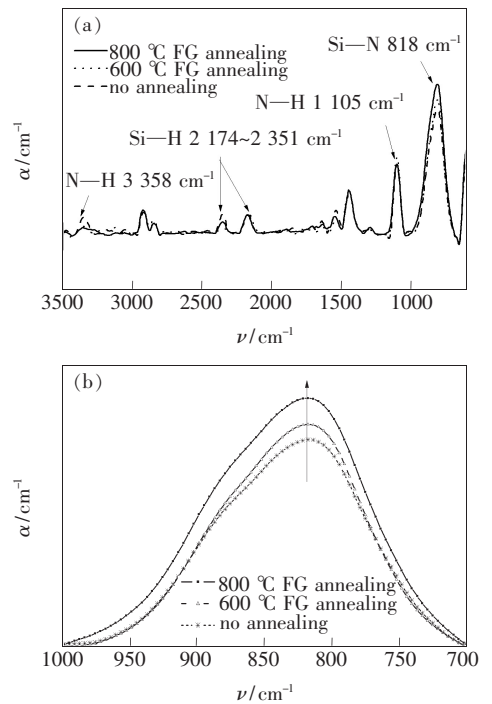


图 4 不同退火温度下氮化硅薄膜的 FTIR 谱图。(a) 氮化硅薄膜吸收峰;(b) Si—N 伸缩振动吸收峰。

Fig. 4 FTIR spectra of sample annealed at different annealing temperature. (a) Absorption of silicon nitride thin film; (b) absorption peak of Si—N stretching mode.

随着退火温度的升高, N—H 减少, Si—N 增加, Si—H 键先降低后增加,这与文献<sup>[16]</sup>的情况不同。其原因可能是在富硅的氮化硅薄膜中, Si 悬挂键的数目多于 N 悬挂键,当所有 N 悬挂键键合后,空洞周围仍旧存在 Si 悬挂键。随着退火温度升高, Si 悬挂键会俘获 H,从而使 Si—H 含量再次升高。随着热处理温度的升高, Si—N 含量增

加,同时吸收峰展宽。这是由于  $\text{SiN}_x$  会倾向于向热力学稳定的方向发展,即氮化硅相和硅相的分离<sup>[9,16]</sup>,相分离的结果导致了 Si—N 峰的展宽。这也为晶化导致荧光猝灭的结论提供了一定的支持。

### 3.3 氮化硅薄膜的成分分析

图5为氮化硅薄膜 Si2p 能级的光电子能谱,经过仪器腔内 C1s 峰位 284.6 eV 进行校准。测试到所制备的氮化硅薄膜的氮硅比为 1.03 ~ 1.04,

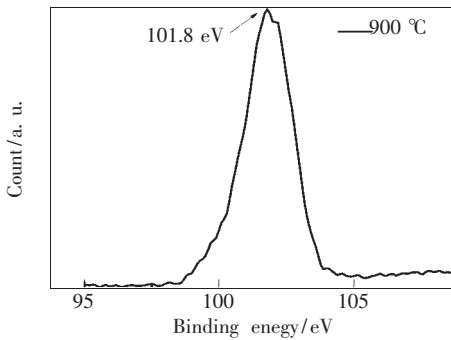


图5 900 °C退火温度下的 Si2p XPS 谱图

Fig. 5 Si2p XPS spectrum of silicon nitride thin film at 900 °C annealing temperature in  $\text{N}_2$  ambient. The peak at 101.8 eV is related to silicon nitride.

表现为富硅状态。退火温度为 900 °C 时, Si2p 峰在 101.5 eV 处,但没有出现硅相对应的  $(99.5 \pm 0.1)$  eV 处的峰,即没有形成硅相。不同的制备方法及不同的薄膜组分会不同的结晶温度,在本工作中 900 °C 仍未形成硅量子点<sup>[10,17]</sup>,这证实了 PL 谱中只有缺陷能级发光的结果。

## 4 结 论

采用 PECVD 方法沉积了氮化硅薄膜,并在 500 ~ 900 °C 范围内对薄膜进行了退火。在 500 ~ 600 °C 范围内,由于 Si—H、N—H 键的断裂,产生了很多的非辐射复合中心,使氮化硅的发光强度减弱。H 的溢出或内扩散会影响钝化效果,同时由于 Si 含量较高的氮化硅薄膜中有硅相的析出,可能会存在硅纳米团簇的发光。当退火温度为 700 °C 及以上时,氮化硅中的硅聚集发生局域晶化,发光效率低于非晶态的硅团簇。退火温度达 900 °C 时,荧光基本消失。氮化硅薄膜在太阳能电池中主要起减反和钝化的作用。在适当的工艺条件下,通过退火使氮化硅薄膜吸收的紫外光转化为硅太阳能电池可以利用的可见光,从而一定程度上提高硅太阳能电池的效率。

## 参 考 文 献:

- [1] Wang Y Y, Guan X D, Ma J R. *Introduction to Integrated Circuit Process* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1991: 253-267 (in Chinese).
- [2] Yang C S, Lin C J, K P, *et al.* Quantum size effects on photoluminescence from Si nanocrystals in PECVD silicon-rich-oxide [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1997, (113/114):116-120.
- [3] Aydinli A, Serpengüzel A, Vardar D. Visible photoluminescence from low temperature deposited hydrogenated amorphous silicon nitride [J]. *Soli. Stat. Comm.*, 1996, 98(4):273-277.
- [4] Molinari M, Rinnert H, Vergnat M. Visible photoluminescence in amorphous  $\text{SiN}_x$  thin films prepared by reactive evaporation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(22):3499-3501.
- [5] Park N M, Choi C J, Seong T Y, *et al.* Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86(7):1355-1357.
- [6] Gritsenko V A, Zhuravlev K S, Milov A D, *et al.* Silicon dots/clusters in silicon: Photoluminescence and electron spin resonance [J]. *Thin Solid Films*, 1999, (353):20-24.
- [7] Wang Y, Shen D Z, Zhang J Y, *et al.* Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of Si-rich silicon nitride films[J]. *Chin. J. Liquid Crystal and Display* (液晶与显示), 2005, 20(1):18-21 (in Chinese).
- [8] Kim T W, Cho Ch H, Kim B H, *et al.* Quantum confinement effect in crystalline silicon quantum dots in silicon nitride grown using  $\text{SiH}_4$  and  $\text{NH}_3$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(12):123102-1-3.
- [9] Ma K, Feng J Y, Zhang Z J. Improved photoluminescence of silicon nanocrystals in silicon nitride prepared by ammonia sputtering [J]. *Nanotechnology*, 2006, (17):4650-4653.
- [10] Wang M H, Li D S, Yuan Z Z, *et al.* Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: Defect-related states and silicon nanoclusters [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(13):131903-1-3.

- [11] Wang Y Q, Wang Y G, Cao L, *et al.* High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(17):3474-4376.
- [12] Schmidt J, Aberle A G. Accurate method for the determination of bulk minority-carrier lifetimes of mono- and multicrystalline silicon wafers [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(9):6186-6199.
- [13] Kerr M J, Schmid J, Cuevas A, *et al.* Surface recombination velocity of phosphorus-diffused silicon solar cell emitters passivated with plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride and thermal silicon oxide [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, 89(7):3821-3826.
- [14] Sopori B. Silicon nitride processing for control of optical and electronic properties of silicon solar cells [J]. *J. Electronic Materials*, 2003, 32(10):1034-1042.
- [15] Zeng Y H, Guo H Q, Wang Q M. 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).
- [16] Wang M H. Light-emitting thin films and devices based on silicon-rich nitride and nano-silicon multi-quantum-well structures [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009:49-51, 83-105 (in Chinese).
- [17] Yue R F, Wang Y. XPS studies of micro-structures of As-deposited furnace-annealed a-SiN<sub>x</sub>:H films [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology* (真空科学与技术), 2000, 20(6):425-429 (in Chinese).