

## SiN<sub>x</sub> 薄膜中硅纳米粒子的制备及表征

姜礼华, 曾祥斌, 张 笑, 曾 瑜

(华中科技大学 电子科学与技术系, 武汉 430074)

**摘 要:** 通过等离子增强化学气相沉积(PECVD)法, 以氨气和硅烷为反应气体, P 型单晶硅和石英为衬底, 低温下(200℃)制备了含硅纳米粒子的非化学计量比氮化硅(SiN<sub>x</sub>)薄膜. 经高温(范围 500~950℃)退火处理优化了薄膜结构. 室温下测试了不同温度退火后含硅纳米粒子 SiN<sub>x</sub> 薄膜的拉曼(Raman)光谱、光致发光(PL)光谱及傅立叶变换红外吸收(FTIR)光谱, 对薄膜材料的结构特性、发光特性及其键合特性进行了分析. Raman 光谱表明, SiN<sub>x</sub> 薄膜内的硅纳米粒子为非晶结构. PL 光谱显示两条与硅纳米粒子相关的光谱带, 随退火温度的升高此两光谱带峰位移动方向相同. 当退火温度低于 800℃时, PL 光谱峰位随退火温度的升高而蓝移. 当退火温度高于 800℃时, PL 光谱峰位随退火温度的升高而红移. 通过 SiN<sub>x</sub> 薄膜的三种光谱分析发现薄膜的光致发光源于硅纳米粒子的量子限制效应. 这些结果对硅纳米粒子制备工艺优化和硅纳米粒子光电器件的应用有重要意义.

**关 键 词:** 硅纳米粒子; SiN<sub>x</sub> 薄膜; 量子限制效应

中图分类号: TN205

文献标识码: A

## Fabrication and Characterization of Silicon Nanoparticles Embedded in SiN<sub>x</sub> Films

JIANG Li-Hua, ZENG Xiang-Bin, ZHANG Xiao, ZENG Yu

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Nonstoichiometric silicon nitride (SiN<sub>x</sub>) thin films with silicon nanoparticles were deposited on p-type crystalline silicon and quartz substrates at low temperature (200℃) using ammonia and silane mixtures by plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD). The thin films structure was improved by high-temperature (range 500–950℃) annealing. The photoluminescence (PL) spectroscopy, Raman spectra and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of the SiN<sub>x</sub> thin films annealed at different temperatures were investigated at room temperature. The structure, luminescence and bonding configurations of the thin films were analyzed. Raman spectra showed that the silicon nanoparticles embedded in SiN<sub>x</sub> thin films were amorphous structure. Two PL spectra bands related to silicon nanoparticles were observed from PL spectra and their peak shifts were the same with increase of annealing temperature. For samples annealed below 800℃, the PL peaks show a blue-shift with increasing annealing temperature, while for the samples annealed over 800℃, an obvious red-shift of PL peaks is observed. Three kind of spectral analyses of the films show that photoluminescence of the thin films was attributed to quantum confinement effect of silicon nanoparticles. These results have valuable implications for the optimization of silicon nanoparticles fabrication process and silicon nanoparticles photoelectric device applications.

**Key words:** silicon nanoparticles; SiN<sub>x</sub> thin films; quantum confinement effect

收稿日期: 2010-10-21; 收到修改稿日期: 2010-12-18

基金项目: 华中科技大学研究生创新基金(HF07022010185); 中央高校基础科研基金(2010MS054)

Huazhong University of Science and Technology Graduates' Innovation Fund (HF07022010185); National University Fund of Fundamental Scientific Research(2010MS054)

作者简介: 姜礼华(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: jlihua107@sohu.com

通讯作者: 曾祥斌, 教授. E-mail: eexbzeng@163.com

硅纳米粒子具有量子限制效应, 能大大提高硅发光效率和硅基太阳能电池光电转换效率, 并且它的光学带隙随粒子尺寸减小而增大, 具备带隙可调性<sup>[1]</sup>, 因此在光电器件中有很大的应用前景. 近年来, 很多技术用来制备硅纳米粒子, 例如, 磁控溅射技术、激光化学气相沉积技术、离子注入技术、等离子增强化学气相沉积技术和分子束外延技术等. 通过以上技术, 沉积富硅的硅氧化物、氮化物或碳化物, 再经退火获得镶嵌在上述基质中的硅纳米粒子<sup>[2-6]</sup>. 由于硅氧化物具有较高势垒不利于电子隧穿, 硅碳化物中硅原子缺乏活性也不利于硅纳米粒子形成<sup>[7]</sup>. 与硅氧化物相比, 含硅纳米粒子的硅氮化物在短波长范围具有更高的发光效率, 在全彩色发光器件领域有优势<sup>[8-9]</sup>, 所以目前研究较多的是含硅纳米粒子的硅氮化物体系. 沉积条件在硅纳米粒子制作过程中非常重要, 它不仅影响含硅纳米粒子薄膜的选择性刻蚀、化学刻蚀和热动力等生长过程, 而且, 还影响硅纳米粒子在光电器件中的应用前景. 采用低温 PECVD 法制备硅纳米粒子不仅能同传统硅半导体器件工艺相兼容、降低能源消耗, 还可扩大硅纳米粒子的应用领域. 因此, 本工作采用 PECVD 法低温制备非化学计量比的氮化硅薄膜, 再通过退火获得硅纳米粒子.

表征硅纳米粒子存在的技术通常有高分辨透射电镜技术(HRTEM)、光吸收谱技术、Raman 技术以及光致发光(PL)技术等<sup>[10]</sup>. 而最近研究发现 Raman 光谱技术亦能独立且有效地监测硅纳米粒子的存在<sup>[2]</sup>. 本工作通过 Raman 光谱技术和 FTIR 光谱技术结合 PL 光谱技术表征硅纳米粒子的存在, 试图寻找一种快速简单表征硅纳米粒子的方法.

## 1 实验

在传统平行板电容式 PECVD 系统中, 使用纯度高于 99.999% 的氨气和氢气稀释 10% 的硅烷作为反应气体, 采用频率为 13.56MHz 的功率源激励等离子体辉光放电, 以石英和  $\phi 10\text{cm}$  的 P 型单晶硅晶圆为衬底制备非化学计量比  $\text{SiN}_x$  薄膜, 石英衬底用于薄膜 Raman 光谱测量, 单晶硅衬底用于 PL 和 FTIR 光谱测量. 衬底温度为  $200^\circ\text{C}$ , 硅烷和氨气流量分别保持在 60 和 50sccm 左右, 反应腔体内的压强维持在 106Pa 左右, 镀膜过程中射频功率控制在 80W 左右. 镀膜完成后, 硅晶片被切割成若干小片以保证每片小样品退火前处于相同状态. 样品置于充满氮气的退火炉内, 在  $500\sim 950^\circ\text{C}$  范围内进行退火

处理, 退火方式是每片样品从室温自然升温至最高温度并保持 10 min, 之后, 再自然冷却至室温.

采用型号为 VERTEX 70、分辨率为  $4\text{cm}^{-1}$  的傅立叶变换显微红外光谱仪测量薄膜样品退火处理前后的红外吸收光谱以监测样品化学键结构变化. 采用型号为 FP-6500 荧光光谱仪测量薄膜样品的 PL 光谱以获得样品光致发光情况和存在硅纳米粒子的相关信息. PL 光谱的激发源波长设置为 325nm, Raman 光谱激发源波长为 514nm. 在样品光谱检测过程中, 三种光谱计的设置参数对于所有检测样品均相同.

## 2 结果和讨论

### 2.1 Raman 光谱

Raman 光谱测量能显示退火前后  $\text{SiN}_x$  薄膜样品内是否存在硅相及结晶状况. 图 1 是刚沉积和  $950^\circ\text{C}$  退火样品的 Raman 光谱测量结果, 样品 Raman 光谱在  $380\sim 490\text{cm}^{-1}$  范围内显示一个较宽的峰平台. 对于单晶硅相, 一般只在  $520\text{cm}^{-1}$  附近有一半高宽为  $3\text{cm}^{-1}$  左右的峰<sup>[11]</sup>; 对于结晶硅纳米粒子, 其 Raman 光谱峰一般在  $500\sim 520\text{cm}^{-1}$  之间<sup>[12-13]</sup>;  $380$ 、 $385$ 、 $400$ 、 $470$ 、 $480\sim 498\text{cm}^{-1}$  为非晶硅纳米粒子的 Raman 光谱峰<sup>[13-16]</sup>. 由于样品内可能存在尺寸不一的硅纳米粒子引起样品出现多个非晶硅纳米粒子的 Raman 光谱峰, 以及样品 Raman 光谱可能含有 Si-N 键( $420\sim 440\text{cm}^{-1}$ )振动模式<sup>[17]</sup>, 从而导致 Raman 光谱在  $380\sim 490\text{cm}^{-1}$  范围内显示一个较宽的峰平台. 因此, 可以判断样品退火前后存在硅纳米粒子且为非晶结构. 高温退火下非晶硅纳米粒子未结晶的现象, Wang 等<sup>[18]</sup>亦有报道. 他们以氮气做保护气体, 在

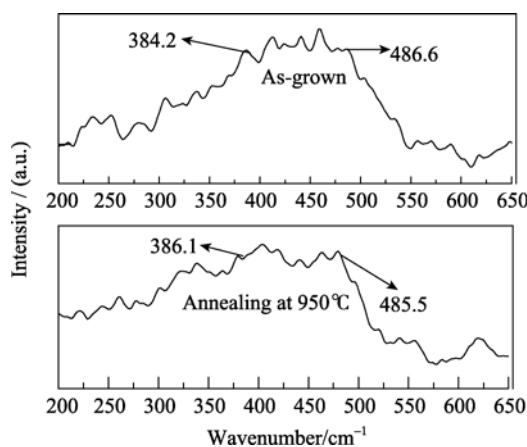


图 1 未退火和  $950^\circ\text{C}$  退火样品的 Raman 光谱图

Fig. 1 Raman spectra of the as-grown sample and the corresponding sample annealed at  $950^\circ\text{C}$

1100℃ 高温下对  $\text{SiN}_x$  薄膜进行 60min 的退火处理, 通过高分辨透射电镜和拉曼光谱发现硅纳米粒子仍为非晶结构. 样品内存在非晶硅纳米粒子还可从下面 PL 和 FTIR 光谱分析中进一步得到论证.

## 2.2 PL 光谱

PL 光谱发射技术经常用于发现非化学计量比  $\text{SiN}_x$  样品内是否存在硅纳米粒子<sup>[19]</sup>. 实验中共观测到与硅纳米粒子相关的两条 PL 发射光谱带. 两 PL 光谱带的峰位分别居于 490~540nm 和 550~600nm 之间, 如图 2(谱带 1)和图 3(谱带 2)所示. 谱带 1 显示刚沉积样品的 PL 光谱峰位于 533.3nm, 500℃ 和 650℃ 退火处理后此 PL 峰蓝移至 510nm, 随退火温度继续升高到 800℃ 这个峰蓝移至 498.5nm. 然而, 当退火温度升高到 950℃ 时此峰却红移至 517.8nm. 随退火温度升高谱带 2 的 PL 峰位变化方向与谱带 1 的 PL 峰位变化方向相同, 这说明二者可能源于同一发光机制. 一般, 非化学计量比  $\text{SiN}_x$  基质内的硅纳米粒子 PL 发射光谱峰位同二氧化硅基质内的硅纳米粒子 PL 发射光谱峰位相比处于 450~700nm 范围内的短波长区域<sup>[9,20]</sup>, 谱带 1 和谱带 2 的 PL 光谱峰位正处于此短波长区域. 由于 PL 光谱带峰位随退火温度发生变化, 而缺陷能级一般固定不变<sup>[21]</sup>, 故可排除 PL 光谱来源于薄膜内缺陷发光. 研究人员<sup>[8-9, 21-22]</sup>已发现硅纳米粒子的 PL 光谱带的峰位随其尺寸减小而蓝移或随其尺寸增大而红移. 并且本实验 PL 变化趋势同文献<sup>[22]</sup>硅量子点 PL 变化趋势一致. 故这两 PL 光谱带峰位的移动可归因于硅纳米粒子的量子限制效应. PL 光谱峰位的蓝移是由于薄膜内生成了大量的小尺寸硅纳米粒子, 峰位的红移是由于高温退火(950℃)促成硅纳米粒子尺寸长大的缘故. 为验证分析的正确性, 在相同的实验条件下制备样品, 采取同样的退火方式, 对样品进行 1100℃ 高温退火, 并测量了样品的 PL 光谱(如图 4

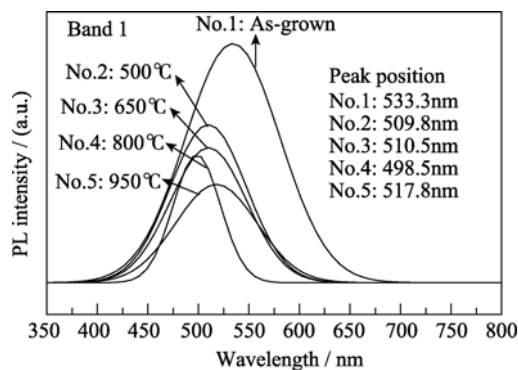


图 2 未退火和不同温度退火样品的 PL 光谱

Fig. 2 PL spectra of the as-grown sample and the corresponding samples annealed at different temperatures

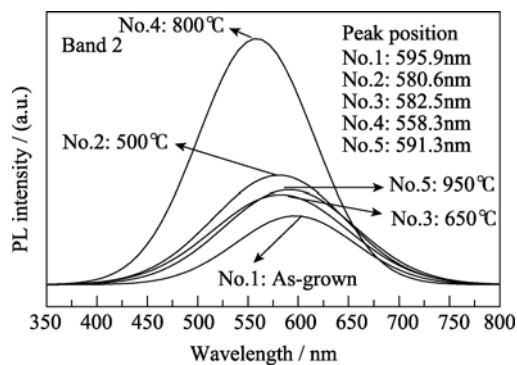


图 3 未退火和不同温度退火后样品的 PL 光谱

Fig. 3 PL spectra of the as-grown sample and the corresponding samples annealed at different temperatures

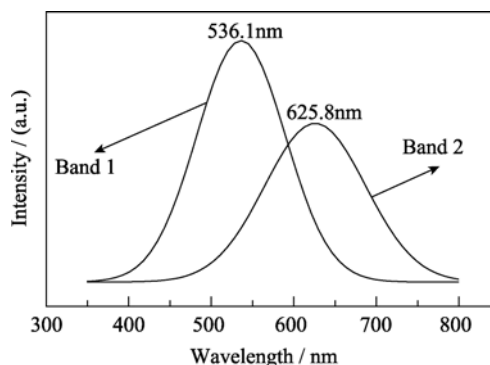


图 4 1100℃ 退火后样品 PL 光谱

Fig. 4 PL spectra of the samples annealed at 1100℃

所示). 从图 4 中可以发现谱带 1 的峰位红移至 536.1nm, 谱带 2 的峰位红移至 625.8nm, 这表明把样品的 PL 光谱归因于硅纳米粒子的量子限制效应是正确的.

## 2.3 FTIR 光谱

测量  $\text{SiN}_x$  样品 FTIR 光谱可获得样品化学键结构信息. 通过样品化学键变化可辅助说明 PL 光谱发射机制, 从而判断在样品内是否存在硅纳米粒子. 图 5 是未退火和不同温度退火后  $\text{SiN}_x$  薄膜的红外吸收光谱. 谱中各峰对应薄膜中各种红外活性振动模式吸收, 470 $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应于 Si-N 键的对称伸缩振动模式, 中心在 840 $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收带为 Si-N 键的非对称伸缩振动模式, 1180 $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰对应于 N-H 键的平面摇摆振动模式, 2180 $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰归结于 Si-H 键的伸缩振动模式, 3350  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰归结于 N-H 键的伸缩振动模式, 以上光谱分布同公认结果<sup>[21-24]</sup>一致. 图 6 是 Si-H 和 N-H 键伸缩振动模式的相对吸收峰强度随退火温度变化曲线. 不同退火温度下 Si-H 和 N-H 键伸缩振动模式的相对吸收峰强度取值为退火后样品的 Si-H 和 N-H 键伸缩振动模式吸收峰强度与未退火样品的 Si-H 键伸缩振动模式吸收峰强度的比值.

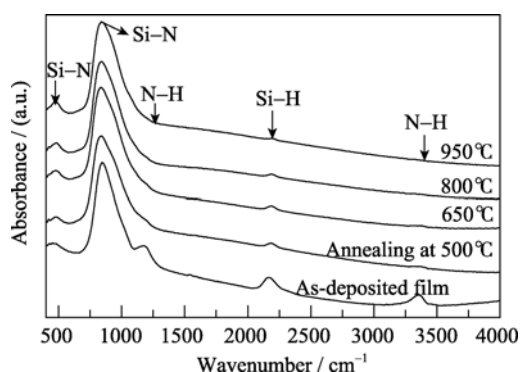


图 5 未退火和各个不同温度退火后样品的 FTIR 图谱  
Fig. 5 FTIR spectra of the as-deposited sample and the corresponding samples annealed at different temperatures

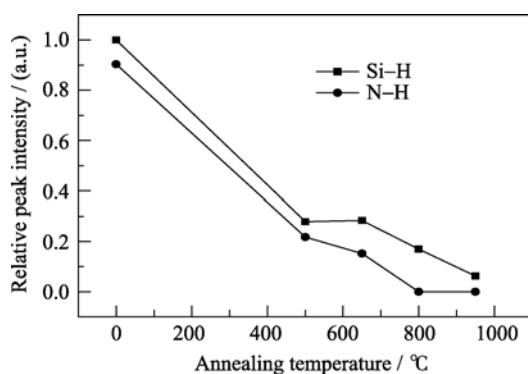


图 6 Si-H 及 N-H 键的伸缩振动模式相对吸收峰强度随退火温度的变化曲线  
Fig. 6 Relative absorption peak intensities of Si-H and N-H stretching modes as a function of annealing temperature

从图 5 和图 6 可发现, 随退火温度的升高, N-H 键的平面摇摆振动模式在 650°C 消失, 同时 Si-H 键和 N-H 键的伸缩振动模式强度降低. 因此, 退火温度促使 Si-H 键和 N-H 键分解, 导致越来越多的硅原子产生悬挂键. 硅原子悬挂键的增加有利于硅纳米粒子凝结核的形成和硅纳米粒子密度的增大, 因此在退火过程中  $\text{SiN}_x$  薄膜内形成大量尺寸较小的硅纳米粒子<sup>[22]</sup>, 从而造成 500°C 退火后 PL 峰发生蓝移. 从图 6 可发现, 在 500°C 和 650°C 退火时, Si-H 键伸缩振动模式强度未发生变化, 说明在这两个温度下退火产生的硅纳米粒子凝结核数目差别很小, 导致  $\text{SiN}_x$  薄膜内的硅纳米粒子尺寸和密度变化不明显, 因此 PL 峰未发生移动. 然而, 经 650°C 退火样品 PL 峰强在谱带 1 和谱带 2 中都比 500°C 退火的低, 这可归因于退火温度的升高引起 H 原子从薄膜内逸出, 导致硅纳米粒子钝化效果变差, 从而产生大量非辐射复合中心<sup>[9]</sup>. 当退火温度升高到 800°C 时, N-H 键的伸缩振动模式完全消失, Si-H 键伸缩振动模式强度持续降低, 更多的硅原子产生悬挂键并形成尺寸更小的硅纳米粒子, 从而引起 PL 峰进一步蓝移. 当

退火温度升高到 950°C 时, Si-H 键伸缩振动模式强度到达最小值. 由于小尺寸硅纳米粒子经高温热处理后开始连接扩张长大, 导致 PL 峰在 950°C 退火时发生红移. 当退火温度升高到 1100°C 时, 硅纳米粒子尺寸继续增大导致 PL 峰进一步红移. 以上结果进一步表明, 样品内确实存在硅纳米粒子, 且 PL 光谱峰的移动来源于其尺寸的变化. 这也说明通过调节退火温度可以控制硅纳米粒子尺寸.

### 3 结论

以氨气和硅烷为工作反应气体, 利用 PECVD 法低温制备了非化学计量比  $\text{SiN}_x$  薄膜, 并在 500~950°C 范围内对样品进行退火处理以优化薄膜结构和凝析出硅纳米粒子. 采用 Raman 光谱技术、PL 光谱技术和 FTIR 光谱技术表征  $\text{SiN}_x$  薄膜中存在硅纳米粒子, 光谱分析表明样品光致发光源于硅纳米粒子的量子限制效应. 通过样品的三种光谱分析发现高温退火处理能有效改变硅纳米粒子尺寸.

### 参考文献:

- [1] Park S, Cho E, Song D, *et al.* n-Type silicon quantum dots and p-type crystalline silicon heteroface solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, 2009, **93**(6/7): 684–690.
- [2] Hernández S, Martínez A, Pellegrino P, *et al.* Silicon nanocluster crystallization in  $\text{SiO}_x$  films studied by Raman scattering. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(4): 044304–1–5.
- [3] Gourbilleau F, Portier X, Temon C, *et al.* Si-rich/ $\text{SiO}_2$  nanostructured multilayers by reactive magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(20): 3058–3060.
- [4] Ma L B, Song R, Miao Y M, *et al.* Blue-violet photoluminescence from amorphous Si-in- $\text{SiN}_x$  thin films with external quantum efficiency in percentages. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(9): 093102–1–3.
- [5] Hao H L, Wu L K, Shen W Z. Controlling the red luminescence from silicon quantum dots in hydrogenated amorphous silicon nitride films. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(12): 121922–1–3.
- [6] Conibeer G, Green M, Cho E C, *et al.* Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(20): 6748–6756.
- [7] Cho E C, Green M A, Conibeer G, *et al.* Silicon quantum dots in a dielectric matrix for all-silicon tandem solar cells. *Advances in Optoelectronics*, 2007: 69578–1–11.
- [8] Wang Y Q, Wang Y G, Cao L, *et al.* High-efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(17): 3474–3476.
- [9] Molinari M, Rinnert H, Vergnat M. Evolution with the annealing treatments of the photoluminescence mechanisms in a- $\text{SiN}_x$ : H alloys prepared by reactive evaporation. *J. Appl. Phys.*, 2007,

- 101(12):** 1235329–1–10.
- [10] Bukowski T J, Simmons J H. Quantum dot research: current state and future prospects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2002, **27(3)**: 119–142.
- [11] Garrido B, Perez-Rodriguez A, Morante J R, *et al.* Structural, optical, and electrical properties of nanocrystalline silicon films deposited by hydrogen plasma sputtering. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1998, **B16(4)**: 1851–1859.
- [12] Cui M, Zhang W J, Wang T M, *et al.* Nanocrystalline silicon films with high conductivity and the application for PIN solar cells. *Vacuum*, 2006, **81(1)**: 126–128.
- [13] Zhao Z X, Cui R Q, Meng F Y, *et al.* Nanocrystalline silicon thin films deposited by high-frequency sputtering at low temperature. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2005, **86(1)**: 135–144.
- [14] Hao H L, Wu L K, Shen W Z, *et al.* Origin of visible luminescence in hydrogenated amorphous silicon nitride. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91(20)**: 201922–1–3.
- [15] Mishra P, Jain K P. Raman, photoluminescence and optical absorption studies on nanocrystalline silicon. *Materials Science and Engineering B*, 2002, **95(3)**: 202–213.
- [16] Gracin D, Etlinger B, Juraic k, *et al.* DC conductivity of amorphous-nanocrystalline silicon thin films. *Vacuum*, 2010, **84(1)**: 243–246.
- [17] Esposito E M, Mercaldo L V, Veneri P D, *et al.* Annealing effects on PECVD-grown Si rich aSiN<sub>x</sub>. *Thin Films. Energy Procedia*, 2010, **2(1)**: 159–164.
- [18] Wang M H, Li D S, Yuan Z Z, *et al.* Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: defect-related states and silicon nanoclusters. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90(13)**: 131903–1–3.
- [19] Delachat F, Carrada M, Ferblantier G, *et al.* Properties of silicon nanoparticles embedded in SiN<sub>x</sub> deposited by microwave-PECVD. *Nanotechnology*, 2009, **20(41)**: 415608–1–5.
- [20] Panchal A K, Solanki C S. Fabrication of silicon quantum dots in SiN<sub>x</sub> multilayer using hot-wire CVD. *Journal of Crystal Growth.*, 2009, **311(9)**: 2659–2663.
- [21] Kim B H, Cho C H, Kim T W, *et al.* Photoluminescence of silicon quantum dots in silicon nitride grown by NH<sub>3</sub> and SiH<sub>4</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86(9)**: 091908–1–3.
- [22] Panchal A K, Solanki C S. Post deposition annealing temperature effect on silicon quantum dots embedded in silicon nitride dielectric multilayer prepared by hot-wire chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*. 2009, **517(2)**: 3488–3491.
- [23] Béchir Rezgui, Abel Sibai, Tetyana Nychyporuk, *et al.* Luminescence mechanisms in Si quantum dots-SiN<sub>x</sub> nanocomposite structures. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2009, **B27**: 2238–2241.
- [24] Bechir Rezgui, Abel Sibai, Tetyana Nychyporuk, *et al.* Photoluminescence and optical absorption properties of silicon quantum dots embedded in Si-rich silicon nitride matrices. *Journal of Luminescence*, 2009, **129(12)**: 1744–1746.