

周期性梯度富硅 SiN_x 薄膜的微结构与发光特性

陈小波^{1,2}, 杨 雯¹, 段良飞¹, 张力元¹, 杨培志¹

(1. 云南师范大学 太阳能研究所, 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 昆明 650092; 2. 四川文理学院 物理与机电工程学院, 达州 635000)

摘 要: 采用磁控共溅射结合快速光热退火技术在单晶硅和石英衬底上制备了含硅量子点的周期性梯度富硅 SiN_x 薄膜(梯度薄膜)和单层富硅 SiN_x 薄膜(单层薄膜)。采用 Raman 光谱、掠入射 X 射线衍射(GIXRD)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外(FTIR)光谱和光致发光(PL)光谱分析了薄膜的结构特性、键合特性和发光特性。Raman 光谱、GIXRD 和 TEM 结果表明, 梯度薄膜和单层薄膜中的硅量子点晶化率分别为 41.7%和 39.2%; 梯度薄膜的硅量子点密度是单层薄膜的 5.4 倍。FTIR 光谱结果显示两种薄膜均为富硅氮化硅薄膜, 梯度薄膜的硅含量小于单层薄膜。PL 光谱结果表明梯度薄膜中的辐射复合缺陷少于单层薄膜。

关 键 词: Si 量子点; 氮化硅薄膜; 快速光热退火; 光致发光

中图分类号: O484 文献标识码: A

Microstructure and Luminous Property of Periodical Gradient Si-rich SiN_x Thin Films

CHEN Xiao-Bo^{1,2}, YANG Wen¹, DUAN Liang-Fei¹, ZHANG Li-Yuan¹, YANG Pei-Zhi¹

(1. Key Laboratory of Education Ministry for Advance Technique and Preparation of Renewable Energy Materials, Institute of Solar Energy, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China; 2. School of Physics and Mech-tronic Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China)

Abstract: Periodic gradient Si-rich SiN_x (G-SRSN) thin films and single-layer Si-rich SiN_x (S-SRSN) thin films were deposited on monocrystalline silicon wafers and quartz substrates by combination of magnetron co-sputtering and rapid photo-thermal annealing. Raman spectroscopy, grazing incident X-ray diffraction (GIXRD), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and photoluminescence (PL) were used to analyze the structure, bonding configurations and luminescence of the films. Raman, GIXRD and TEM results show that the crystalline fractions of G-SRSN and S-SRSN thin films are 41.7% and 39.2%, respectively. Quantum dots density of G-SRSN thin film is 4.4 times higher than that of S-SRSN thin film. The FTIR spectra demonstrate that both G-SRSN and S-SRSN films are Si-rich SiN_x , but Si content of the former is lower than that of the later. PL spectra suggest that the G-SRSN thin films possess a lower radiative recombination defect density than the S-SRSN thin films.

Key words: silicon quantum dots; silicon nitride film; rapid photo-thermal annealing; photoluminescence

基于量子限域效应^[1-2], 硅量子点薄膜材料具有带隙可调的特性, 可应用于全硅高效叠层太阳电

池^[2]。要将硅量子点薄膜材料应用于硅量子点叠层太阳能电池中, 在材料性能上有多方面的要求, 包括

收稿日期: 2014-03-13; 收到修改稿日期: 2014-06-16

基金项目: 国家自然科学基金(51362031, U1037604) National Natural Science Foundation of China (51362031, U1037604)

作者简介: 陈小波(1982-), 男, 博士研究生. E-mail: chenxbok@126.com

通讯作者: 杨培志, 研究员. E-mail: pzhyang@hotmail.com

硅量子点要尺寸均匀、密度高、具有良好的载流子输运特性等^[3-4]。为了获得高密度的硅量子点薄膜材料, Kuo 等^[5]提出了梯度富硅 SiO_x 多层结构, 即富余硅(excess silicon)含量梯度变化的梯度富硅 SiO_x 薄膜。该结构是通过溅射功率进行周期性调制而获得。经过传统管式炉 1100°C 退火处理后, 形成了高量子点密度($\sim 3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)的氧化硅基硅量子点薄膜, 其载流子输运特性明显改善。相比氧化硅, 氮化硅具有更低的隧穿势垒, 可以增加载流子的隧穿几率, 载流子输运效率更高, 更适合作为应用于太阳电池的硅量子点薄膜的基质材料^[6]。因此, 有必要寻找制备高密度的氮化硅基硅量子点薄膜材料的方法。上述 Kuo 等^[5]报道的周期性梯度多层结构是一种较有前途的结构, 但尚不能直接将其用于制备高密度的氮化硅基硅量子点薄膜材料, 不能为高效硅量子点叠层太阳电池的制备提供基础。

本研究采用双极脉冲和射频磁控共溅射沉积法并结合快速光热退火, 制备了含硅量子点的周期性梯度富硅 SiN_x 薄膜(梯度薄膜)。研究了薄膜的微结构和发光特性, 并将其与单层富硅 SiN_x 薄膜(单层薄膜)进行比较。证实了周期性梯度多层结构用于制备高密度的氮化硅基硅量子点薄膜材料的可行性。

1 实验方法

1.1 薄膜的制备

在 JCP-450 型磁控溅射系统中采用磁控共溅射技术在 n 型单晶硅 Si (100) 和石英片上生长富硅 SiN_x 薄膜。石英衬底用于测量薄膜的 Raman 光谱, 单晶硅衬底用于测量 GIXRD、FTIR 光谱和 PL 光谱。镀膜前, 先将溅射腔室的真空度抽至 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下。通入高纯 Ar 至工作气压 0.29 Pa , Si 靶和 Si_3N_4 靶分别接双极脉冲电源和射频电源。在溅射过程中, 衬底温度为 400°C , 溅射时间为 50 min 。本实验制备单层薄膜(Sample 1)和梯度薄膜(Sample 2)样品时, 连接在 Si 靶和 Si_3N_4 靶上的电源功率参数如图 1 所示。在制备单层薄膜时, 连接 Si 靶和 Si_3N_4 靶的电源功率分别固定在 30 W 和 80 W ; 在制备梯度薄膜时, 连接 Si 靶的电源功率固定为 80 W , 而连接 Si_3N_4 靶的电源功率在 30 W 到 70 W 范围内以梯形波规律变化。从功率的变化可以推断, 梯度薄膜中的富余硅含量成周期性变化; 单层薄膜中总的硅含量比梯度薄膜的高。在每一个周期中, 富余硅含量先增加再保持不变然后再减少。图 2 为共 10 周期的梯度薄膜的结构示意图。每一周期均为两层富余硅含量渐变层包夹了一层高富余硅含量层的三明治结

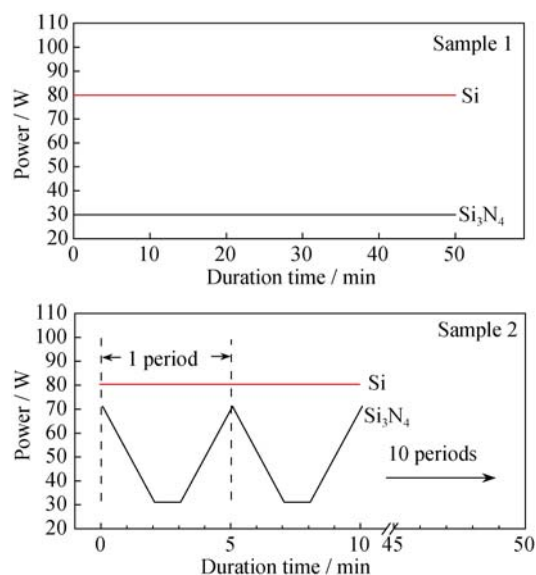


图 1 制备薄膜时溅射的功率变化

Fig. 1 Variation of the sputtering powers during film preparation. Sample 1, Single layer film; Sample 2, gradient-layer film

构。溅射完成后, 所有样品均采用 RTP-500 型快速光热退火设备, 在氮气中, 于 1050°C 进行退火处理 3 min 。

1.2 结构表征与性能测试

采用 DXR 显微拉曼光谱仪测量样品的 Raman 谱, 其激发源波长为 532 nm 。采用型号为 χ' Pert PRO (Cu $\text{K}\alpha$ radiation) X 射线衍射仪进行掠入射 X 射线衍射测试, 入射角为 1° , 2θ 范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。用型号为 JEM-2010 的透射电子显微镜观察样品形貌和微观结构。采用岛津 FTIR-8400S 型傅里叶变换红外光谱仪测量了不同样品中各键合作用。样品的室温 PL 光谱采用型号为 inVia-Reflex 的激光显微共聚焦拉曼光谱仪, 功率为 10 mW 、波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发光源。在各样品的光谱检测过程中, 同种光谱计的设置参数相同。

2 结果与讨论

2.1 薄膜晶体结构分析

为了检测样品中是否存在硅量子点, 实验测量了样品的 Raman 光谱。图 3 给出了单层薄膜和梯度

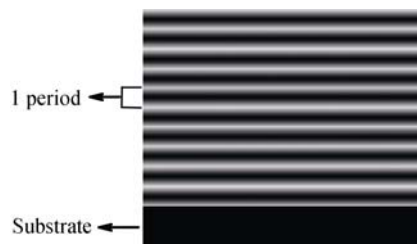


图 2 梯度薄膜的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the gradient-layer film structures

薄膜的拉曼光谱。从图中可以看出,在 520 cm^{-1} (体硅的拉曼峰位)附近尖锐的峰,对应于硅纳米晶的 Si-Si 振动横光学模;在 $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ 处有较弱的峰,对应于非晶硅的一级横声学模声子散射^[7]。表明薄膜中既有硅纳米晶也有非晶硅颗粒。此外,梯度薄膜的晶硅拉曼峰强度约是单层薄膜的 1.8 倍。Li 等^[8]在研究不同硅含量的氮化硅基硅量子点薄膜时发现,Raman 光谱强度越大者其量子点密度越高。据此可以判断梯度薄膜的量子点密度较单层薄膜的高。为了进一步研究样品的结晶情况,对 Raman 谱进行了最佳高斯分峰拟合,包含有峰位 ~ 476 , ~ 505 和 $\sim 516\text{ cm}^{-1}$, 分别对应非晶硅、中间相硅和硅纳米晶的 Si-Si 振动横光学模^[8]。薄膜样品晶化率 X_c 可由公式 $X_c = (I_c + I_i)/(I_c + I_i + I_a)$ 计算^[9]。其中, I_c , I_i 和 I_a 分别为晶硅、中间相硅和非晶硅高斯峰的积分强度。利用 Raman 散射谱中晶态峰位与单晶峰位之差,并结合公式 $\Delta\omega = \beta(a/d)^\gamma$ 可以估算出平均晶粒的大小^[10]。这里 $\Delta\omega$ 是直径为 d 的纳米晶粒子的拉曼峰波数与标准单晶硅拉曼峰波数 520 cm^{-1} 的差值, a 为 Si 的晶格常数(0.453 nm),由键极化(BP)模型^[11]拟合参数 β 和 γ 分别为 47.41 cm^{-1} 和 1.44。根据 Mercaldo 等^[12]的研究,当硅纳米晶尺寸很小时,由 BP 模型算出的平均尺寸和用透射电镜(TEM)测试结果接近。表 1 列出的拟合结果显示,梯度富硅 SiN_x 薄膜样品的晶硅相峰位和硅纳米晶的平均尺寸与单层富硅 SiN_x 薄膜的相同;梯度薄膜的晶硅高斯峰的积分强度和晶化率均比单层薄膜的高。以上结果表明,尽管梯度薄膜的硅含量少于单层薄膜,但其硅量子点的数量和晶化率反而更高。这说明利用周期性梯度富硅 SiN_x 薄膜结构可以得到更多数量的硅量子点和更高的晶化率。因此,这种周期性梯度富硅

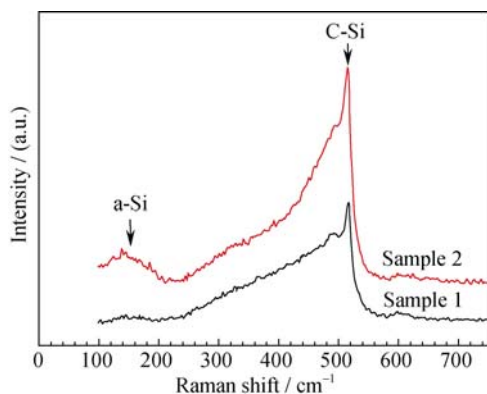


图 3 单层薄膜(样品 1)和梯度薄膜(样品 2)的拉曼光谱图
Fig. 3 Raman spectra of single-layer film (Sample 1) and gradient-layer film (Sample 2)

表 1 单层薄膜和梯度薄膜样品的拉曼光谱的曲线拟合结果
Table 1 Curve-fitting results from Raman spectra of single-layer film and gradient-layer film

Sample	TO mode of nc-Si phase			Si crystal volume fraction, X_c
	Peak position / cm^{-1}	Integrated Intensity, I_c / (a.u.)	Average size / nm	
1	516.4	2146.4	2.7	39.2%
2	516.4	4349.4	2.7	41.7%

SiN_x 薄膜结构更有利于硅量子点的形成。

图 4 为单层富硅 SiN_x 薄膜和梯度富硅 SiN_x 薄膜的 GIXRD 结果。从图中可以看出,梯度薄膜中出现了两个明显的晶硅衍射峰,峰的中心位置为 28.4° 和 56.2° , 分别对应 Si (111) 和 Si (311), 而单层薄膜没有呈现出明显的信号,表明梯度薄膜中的硅量子点数量更多^[8],即量子点间的间距更小。若应用于硅量子点叠层太阳能电池,更有利于光生载流子的隧穿输运。

图 5(a)和(b)为单层薄膜和梯度薄膜的横截面 TEM 照片。可以看到镶嵌在氮化硅基质中的硅量子点,测得的晶面间距约为 0.31 nm , 对应于 Si (111) 晶面。经统计计算得到:两种薄膜的量子点尺寸为 $(2.7 \pm 0.1)\text{ nm}$, 与 Raman 结果一致;梯度薄膜的量子点数量密度约为 $1.3 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$, 是单层薄膜($\sim 2.4 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$)的 5.4 倍。

2.2 薄膜中的键合作用

图 6 给出了两种薄膜样品的 FTIR 图谱。不同的峰位对应着薄膜中各种红外活性振动模式吸收,可以从获悉样品的化学键结构和薄膜成分信息。从测得的 FTIR 图谱可以看出,这两种薄膜样品具有氮化硅薄膜的典型特征。两种薄膜均有位于 480 cm^{-1} 附近的吸收峰,对应于 Si-N 键的对称伸缩振动模式;单层薄膜和梯度薄膜分别有中心在 825 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 的吸收带,为 Si-N 键的非对称伸缩振动模式;在 1070 cm^{-1} 和 970 cm^{-1} 附近的肩峰归结于 Si-O-Si 伸缩振动,可能来自退火系统中残余氧的影响。以上光谱分布

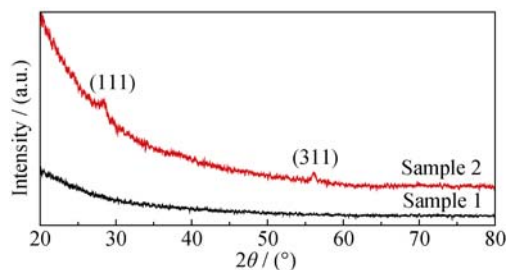


图 4 单层薄膜(样品 1)和梯度薄膜(样品 2)的 GIXRD 结果
Fig. 4 GIXRD results for single-layer film (Sample 1) and gradient-layer film (Sample 2)

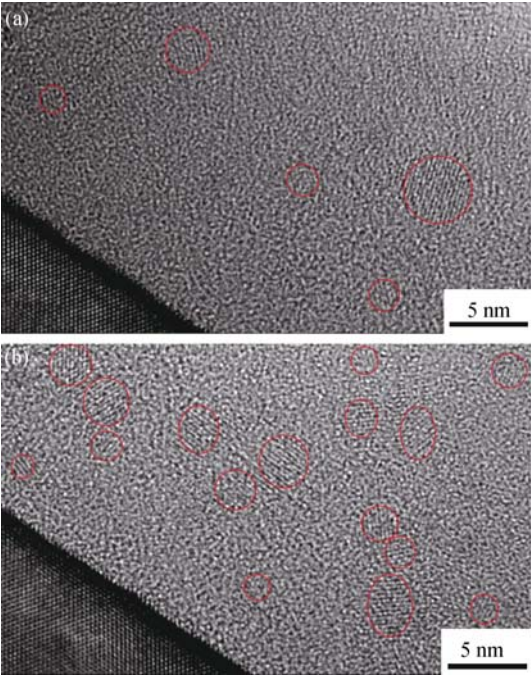


图 5 单层薄膜(a)和梯度薄膜(b)的横截面 TEM 照片(硅量子点的晶体结构用红色圆圈标注)
Fig. 5 Cross-sectional TEM images of single-layer film (a) and gradient-layer film (b).
The crystalline structure of Si quantum dots is circled by red circles

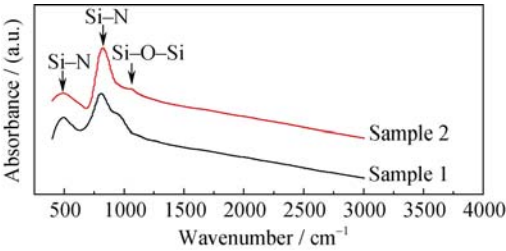


图 6 单层薄膜(样品 1)和梯度薄膜(样品 2)的 FTIR 结果
Fig. 6 FTIR results for single-layer film (Sample 1) and gradient-layer film (Sample 2)

同文献[8, 13]中的结果一致。

根据改进的随机键模型(modified random bonding model)^[14], 位于不同位置 825 cm⁻¹ 和 810 cm⁻¹ 的峰显示了 Si-N 键周围不同的化学环境。Lucobsky 等^[15]指出 Si₃-N 键的频率范围在 790~890 cm⁻¹ 之间, 这一范围主要与富硅 Si-N 键相联系。根据文献[16], 两种 Si-N 键的非对称伸缩振动模式的峰位差异可归结为 N 含量的不同, 825 cm⁻¹ 对应着更高的 N 含量, 即梯度薄膜中的氮含量更高(硅含量更低)。这与根据溅射电源功率判断的结果一致。

2.3 薄膜的光致发光特性

含硅量子点的氮化硅薄膜的发光特性已被广泛研究^[17-19]。经过退火处理后得到的含纳米晶硅量子

点的氮化硅薄膜, 其发光主要源于量子点的量子限域效应, 同时可能伴随有量子点与氮化硅基质间的界面缺陷以及氮化硅基质内的缺陷形成的辐射复合中心^[17-18, 20]。为了研究单层薄膜和梯度薄膜内的缺陷和硅量子点生长情况, 对样品进行了 PL 光谱测试, 如图 7 所示。对每个 PL 谱进行最佳 3 峰高斯拟合, 各峰位均为可见荧光峰。单层薄膜和梯度薄膜的第一个峰位 P1 分别为 2.1 eV 和 2.0 eV, 第二个峰位 P2 分别为 2.3 eV 和 2.4 eV, 第三个峰位 P3 均为 2.7 eV。各峰的积分强度如表 2 所示。

Delerue 等^[21]基于量子限域模型, 通过计算推出了尺寸 $d \leq 4.5$ nm 的硅纳米晶光致发光峰的能量 $E_{PL}(d)$ 和尺寸之间关系式:

$$E_{PL}(d) = E_0 + (3.73 / d^{1.39}) \tag{1}$$

其中 $E_0 = 1.17$ eV。Huiskens 等^[22]研究尺寸在 2.5~20 nm 的硅纳米晶薄膜光致发光时, 发现其结果与(1)式很好地符合。本实验制备的两种硅纳米晶样品的尺寸约为 2.7 nm。由公式(1), 其对应的光致发光峰位能量为 2.1 eV。所以将 P1 峰(2.1 eV、2.0 eV)归因于硅量子点的量子限域效应, 0.1 eV 的差异归因于计算量子点平均尺寸时的误差。由于梯度薄膜样品中的硅量

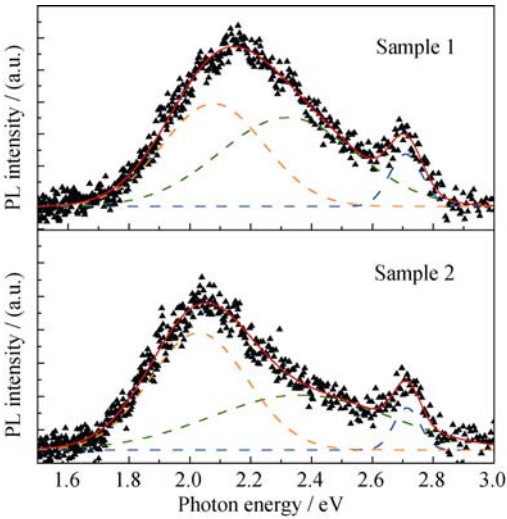


图 7 单层薄膜和梯度薄膜在室温下的 PL 谱
Fig. 7 PL spectra of single-layer film (Sample 1) and gradient-layer film (Sample 2) under room-temperature

表 2 单层薄膜和梯度薄膜样品的 PL 谱的各峰积分强度
Table 2 Integrated intensity from PL spectra of single-layer film and gradient-layer film

Sample	Integrated intensity/(a.u.)		
	P1	P2	P3
Single-layer film	13.4	15.5	2.2
Gradient-layer film	14.1	12.1	1.4

子点数量要高于单层薄膜, 因此梯度薄膜的量子点发光 P1 峰的积分强度略高, 如表 2 所示。根据 Roberston 理论^[23]计算的能隙分布, P3 峰(2.7 eV)归因于界面态跃迁, 即 $\equiv \text{Si} \rightarrow \text{N}^-$; P2 峰(2.3、2.4 eV), 归因于 $\equiv \text{Si}^0$ 缺陷到氮化硅的价带的跃迁^[24]。梯度薄膜的 P2 峰和 P3 峰的积分强度均比单层薄膜低, 表明在梯度薄膜内辐射复合缺陷更少。若应用于硅量子点叠层太阳能电池, 这是有利的特点。

3 结论

采用磁控共溅射与快速光热退火相结合的技术, 通过对连接于氮化硅靶的射频电源进行周期性调制制备了含硅量子点的梯度薄膜。在溅射电源功率固定的条件下制备了单层薄膜。通过 Raman 光谱、GIXRD、TEM、FTIR 和 PL 谱分析表明两种薄膜中均存在尺寸较小的晶硅量子点和非晶硅量子点, 但梯度薄膜中的硅量子点的密度和晶化率均高于单层薄膜, 并且梯度薄膜中的辐射复合缺陷更少。结果表明梯度薄膜在硅量子点叠层太阳能电池方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] PARK N M, CHOI C J, SEONG T Y, *et al.* Quantum confinement in amorphous silicon quantum dots embedded in silicon nitride. *Physical Review Letters*, 2001, **86**(7): 1355–1357.
- [2] 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.
- [3] HUANG S, CONIBEER G. Sputter-grown Si quantum dot nanostructures for tandem solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, **46**(2): 024003–1–8.
- [4] LUO J W, STRADINS P, ZUNGER A. Matrix-embedded silicon quantum dots for photovoltaic applications: a theoretical study of critical factors. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(7): 2546–2557.
- [5] KUO K Y, HUANG P R, LEE P T. Super-high density Si quantum dot thin film utilizing a gradient Si-rich oxide multilayer structure. *Nanotechnology*, 2013, **24**(19): 195701–1–7.
- [6] JIANG C W, GREEN M A. Silicon quantum dot superlattices: Modeling of energy bands, densities of states, and mobilities for silicon tandem solar cell applications. *Journal of Applied Physics*, 2006, **99**(11): 114902–1–7.
- [7] HA R, KIM S, KIM H J, *et al.* Crystallization behavior of silicon-quantum dots in a silicon nitride matrix. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, **12**(2): 1448–1452.
- [8] LI P L, GAU C, LIU C W. Correlation between photo response and nanostructures of silicon quantum dots in annealed Si-rich nitride films. *Thin Solid Films*, 2013, **529**: 185–189.
- [9] JANA M, DAS D, BARUA A K. Promotion of microcrystallization by argon in moderately hydrogen diluted silane plasma. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, **74**(1): 407–413.
- [10] ZI J, BÜSCHER H, FALTER C, *et al.* Raman shifts in Si nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 1996, **69**(2): 200–202.
- [11] PAILLARD V, PUECH P, LAGUNA M A, *et al.* Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 1999, **86**(4): 1921–1924.
- [12] MERCALDO L V, ESPOSITO E M, VENERI P D, *et al.* First and second-order Raman scattering in Si nanostructures within silicon nitride. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(15): 153112–1–3.
- [13] SCARDERA G, PUZZER T, CONIBEER G, *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy of annealed silicon-rich silicon nitride thin films. *Journal of Applied Physics*, 2008, **104**(10): 104310–1–7.
- [14] HASEGAWA S, HE L, AMANO Y, *et al.* Analysis of SiH and SiN vibrational absorption in amorphous SiN_x: H films in terms of a charge-transfer model. *Physical review B*, 1993, **48**(8): 5315–5325.
- [15] LUCOBSKY G, YANG J, CHAO S S, *et al.* Nitrogen-bonding environments in glow-discharge-deposited a-Si: H films. *Physical Review B*, 1983, **28**(6): 3234–3240.
- [16] HASEGAWA S, ANBUTSU H, KURATA Y. Connection between Si–N and Si–H vibrational properties in amorphous SiN_x: H films. *Philosophical Magazine B*, 1989, **59**(3): 365–375.
- [17] SO Y H, HUANG S, CONIBEER G, *et al.* Formation and photoluminescence of Si nanocrystals in controlled multilayer structure comprising of Si-rich nitride and ultrathin silicon nitride barrier layers. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(16): 5408–5412.
- [18] WANG M, LI D, YUAN Z, *et al.* Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: defect-related states and silicon nanoclusters. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(13): 131903–1–3.
- [19] JIANG L H, ZHENG X B, ZHANG X, *et al.* Fabrication and characterization of silicon nanoparticles embedded in SiN_x films. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(8): 802–806.
- [20] DELACHAT F, CARRADA M, FERBLANTIER G, *et al.* Properties of silicon nanoparticles embedded in SiN_x deposited by microwave-PECVD. *Nanotechnology*, 2009, **20**(41): 415608–1–5.
- [21] DELERUE C, ALLAN G, LANNON M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Physical Review B*, 1993, **48**(15): 11024–11036.
- [22] HUISKEN F, LEDOUX G, GUILLOIS O, *et al.* Light-emitting silicon nanocrystals from laser pyrolysis. *Advanced Materials*, 2002, **14**(24): 1861–1865.
- [23] ROBERTSON J, POWELL M J. Gap states in silicon nitride. *Applied Physics Letters*, 1984, **44**(4): 415–417.
- [24] WANG M, LI D, YUAN Z, *et al.* Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: Defect-related states and silicon nanoclusters. *Applied Physics Letters*, 2007, **90**(13): 131903–1–3.