

# 沉积温度对 PECVD 法制备 $\text{SiN}_x$ 薄膜光致发光峰的影响\*

蒋一祥,苑进社,邹祥云

(重庆师范大学 物理与电子工程学院 光学工程重点实验室,重庆 400047)

**摘要**  $\text{SiN}_x$  薄膜已经被广泛地应用于晶体硅太阳能电池表面作为减反和钝化膜,所以对  $\text{SiN}_x$  薄膜的光学性质研究很有必要。本文采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术,在 p 型单晶硅(111)衬底上成功地制备了不同温度条件下的  $\text{SiN}_x$  薄膜。室温下,在 352 nm 光源激发下,每个样品有 2 个发光位置,所有样品总共观测到了 4 处不同的发光峰位 390、471、545、570 nm,并且发现温度对 390 nm 处的发光峰位置无影响。由于杂质的引入在带间形成了局域化的缺陷能级,缺陷态能级和导带以及价带之间的跃迁是其主要的跃迁机制。因此,可以通过控制薄膜的生长条件来控制各个缺陷态密度,从而可以实现氮化硅薄膜在可见光范围内的可控发光。

**关键词** PECVD  $\text{SiN}_x$  薄膜;光致发光

中图分类号:O47

文献标志码:A

文章编号:1672-669X(2012)02-0077-03

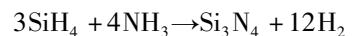
由于  $\text{SiN}_x$  薄膜具有许多优异的性质,已经被广泛地应用于晶体硅太阳能电池表面,作为减反射和钝化膜。由于氮化硅薄膜本身存在缺陷,容易捕获电子,在电池表面形成具有一定势垒的电场,降低载流子在电池表面的复合速率。此外,  $\text{SiN}_x$  薄膜还可以钝化晶体硅表面的悬挂键,减小复合中心的密度,可以对质量较差的硅片起到表面和体内钝化作用,从两方面提高电池的光电转化效率<sup>[1-2]</sup>。 $\text{SiN}_x$  薄膜是一种宽禁带半导体,是一种很好的窗口材料,因此有人把它用作核壳结构太阳能电池的壳并且起到了很好的效果<sup>[3]</sup>。工业上一般采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术来制备所需的  $\text{SiN}_x$  薄膜,因为此方法的沉积温度低,沉积速率快,生产能力高,工艺重复性好,沉积的薄膜均匀,并且薄膜的缺陷密度低<sup>[4]</sup>。 $\text{SiN}_x$  还具有和  $\text{SiO}_2$  接近的临界击穿电场,但它比  $\text{SiO}_2$  具有更小的带隙宽度,为 MIS 器件中电子和空穴的传输提供了较低的界面势垒,从而可以提高器件的输出功率;而且  $\text{SiN}_x$  薄膜和二氧化硅薄膜混合可以形成超晶格结构,这对于形成高功率的全硅串联光电器件具有广阔的应用前景<sup>[5]</sup>。

本文研究了温度对 PECVD 技术制备的  $\text{SiN}_x$  薄膜的光致发光特性的影响,并且对薄膜中可能存在的杂质进行了分析,  $\text{SiN}_x$  薄膜厚度可以通过其反射光谱计算得出<sup>[6]</sup>。

## 1 原理与实验

### 1.1 PECVD 法生长 $\text{SiN}_x$ 薄膜的原理

PECVD 法生长氮化硅薄膜是利用非平衡等离子体提供能量,使得沉积腔内反应气体被激活,并吸附在衬底表面进行化学反应,从而能在低温下生长薄膜。而沉积反应中的副产物则随主流由真空泵抽出反应腔体。由以下反应式生长出氮化硅薄膜



### 1.2 实验过程及生长条件

本实验采用沈阳科学仪器中心生产的 PECVD350 型真空薄膜生长系统沉积薄膜,用单面抛光的 p 型(111)晶向的单晶硅片作为衬底沉积  $\text{SiN}_x$  薄膜。RCA 标准清洗。反应气体体积分数为 5%  $\text{SiH}_4/\text{Ar}$ , 高纯  $\text{NH}_3$ , 流量分别控制为 120、8 ccm, 射频功率为 13.56 MHz, 等离子体功率设为 40 W, 通过对衬底温度调节得到不同温度下的  $\text{SiN}_x$  薄膜。在室温下,用日立的 F-7000 荧光光度计调节出波长为 352 nm 光作为激发光源,并且用 ocean optics 公司生产的光纤光谱仪对光进行收集。

## 2 结果及分析

所有样品的光致发光谱(PL)的测量都是在室

\* 收稿日期 2011-10-16 修回日期 2011-11-23 网络出版时间 2012-03-14 19:27:00

资助项目:重庆高校创新团队(No. 201013)

作者简介:蒋一祥,男,硕士研究生,研究方向为光电材料与器件,通讯作者,苑进社, E-mail: jesseyuan@163.com

网络出版地址: [http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120314.1927.201202.77\\_016.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20120314.1927.201202.77_016.html)

温下进行的,在 $\lambda = 352 \text{ nm}$ 的光源激发下,每片样品都观测到了2个强度不同的发光峰,观察结果如图1所示。所有不同生长温度的样品在 $390 \text{ nm}$ 附近都有个发光峰位,100 °C时生长出的样品在 $570 \text{ nm}$ 处还有一个峰位,300 °C时生长出的样品在 $545 \text{ nm}$ 处还有一个峰位,150、200、250 °C在 $471 \text{ nm}$ 也有一个峰位,350 °C在 $483 \text{ nm}$ 有一个峰位。作者发现位于 $390 \text{ nm}$ 处的发光峰基本不随温度的变化而变化,但是发光强度有所变化。

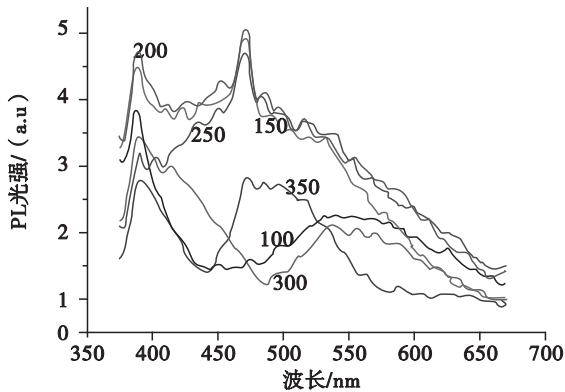
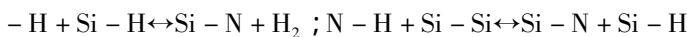


图1 352 nm入射光源激发的PL光谱图

PECVD技术制备 $\text{SiN}_x$ 薄膜,采用 $\text{SiH}_4$ 作为硅源, $\text{NH}_3$ 作为氮源,沉积速度快,且生成的杂质气体少<sup>[7]</sup>,作为常用的制备技术,化学反应为



因此,制备 $\text{SiN}_x$ 薄膜的过程即是各键合作用发生变化的过程,各个化学键变化将会引入悬挂键,使薄膜中出现电子陷阱和空穴陷阱,从而在能带中出现缺陷能级。可见,改变化学反应发生的条件,将会直接影响着薄膜缺陷态的密度,进而影响薄膜的光致发光光谱。

由于 $\text{Si} - \text{H}$ 和 $\text{Si} - \text{Si}$ 及 $\text{N} - \text{H}$ 在反应过程中发生断裂,从而形成硅的悬挂键 $\equiv \text{Si}$ 和氮的悬挂键 $= \text{N}$ 。当 $\equiv \text{Si}$ 作为受主,吸收电子时,形成 $\equiv \text{Si}^-$ ,形成缺陷受主能级;当 $\equiv \text{Si}$ 作为施主,吸收空穴时,形成 $\equiv \text{Si}^0$ ,成为缺陷施主能级;当两个 $\equiv \text{Si}$ 结合时,形成 $\equiv \text{Si} - \text{Si} \equiv$ ,作为 $\text{Si} - \text{Si}$ 能级。此外,对于悬挂键 $= \text{N}$ ,大量研究表明,这种悬挂键对空穴具有很强的捕获能力,当吸收空穴时,成为 $= \text{N}^-$ 形成空穴陷阱<sup>[8]</sup>。

根据紧束缚近似原理,经计算得,化学质量比的禁带宽度为 $5.3 \text{ eV}$ ,能带图<sup>[9]</sup>见图2。

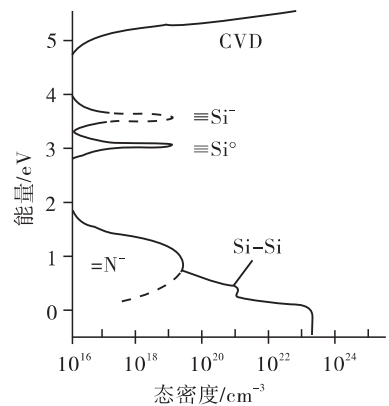


图2 理论计算的能带图

从图2可知, $\equiv \text{Si}^-$ 能级和 $\equiv \text{Si}^0$ 能级靠近导带,而 $= \text{N}^-$ 和 $\text{Si} - \text{Si}$ 能级靠近价带,可知, $\equiv \text{Si}^-$ 是深受主缺陷能级, $\equiv \text{Si}^0$ 浅施主缺陷能级, $= \text{N}^-$ 是深施主缺陷能级<sup>[9]</sup>。取 $E_v = 0 \text{ eV}$ ,则 $\equiv \text{Si}^0$ , $= \text{N}^-$ , $\equiv \text{Si}^-$ 的能级分别为 $3.1$ , $0.8$ 和 $3.4 \text{ eV}$ ,所获得的 $390 \text{ nm}$  ( $3.18 \text{ eV}$ ), $471 \text{ nm}$  ( $2.63 \text{ eV}$ ), $545 \text{ nm}$  ( $2.28 \text{ eV}$ )和 $570 \text{ nm}$  ( $2.17 \text{ eV}$ )这4个PL的发射带可分别由 $\equiv \text{Si}^0 \rightarrow E_c$  ( $3.1 \rightarrow 0 \text{ eV}$ ), $\equiv \text{Si}^- \rightarrow = \text{N}^-$  ( $3.4 \rightarrow 0.8 \text{ eV}$ ), $\equiv \text{Si}^0 \rightarrow = \text{N}^-$  ( $3.1 \rightarrow 0.8 \text{ eV}$ )和 $E_c \rightarrow \equiv \text{Si}^0$  ( $5.3 \rightarrow 3.1 \text{ eV}$ )的电子辐射跃迁而产生。另一方面由于生长前后与空气的接触,不可避免地在样品中引入了氧元素,从而形成了一定含量的 $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , $\text{N} - \text{Si} - \text{O}$ 等结构缺陷,并在能带中引 $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , $\text{N} - \text{Si} - \text{O}$ 等附加能级,其能级分别为 $0.6$ , $0.35 \text{ eV}$ ,荧光谱中波长, $483 \text{ nm}$  ( $2.57 \text{ eV}$ )的发光带可分别归结为 $\equiv \text{Si}^0 \rightarrow \text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  ( $3.1 \rightarrow 0.6 \text{ eV}$ )的电子辐射跃迁。

基于上述理论和计算下的能带图可知,导带、价带以及各施主能级、受主能级之间都可能存在跃迁,所以可以得到在氮化硅中可能存在的跃迁如图3所示。可以推测出氮化硅中可能存在5种带间跃迁,而且都是缺陷态参与的跃迁,对应于5种跃迁发光光谱,分别为 $400$ 、 $476$ 、 $496$ 、 $539$ 、 $563 \text{ nm}$ 均在可见光范围内。实验结果观测到 $390$ 、 $471$ 、 $545$ 、 $570 \text{ nm}$ 附近的峰位,并且发现 $390 \text{ nm}$ 的发光,温度对此峰位无影响,和理论分析符合。因此,作者可以通过控制薄膜的生长条件以及杂质的含量来控制各个缺陷态能级密度,从而可以实现氮化硅薄膜在可见光范围内的可控发光。此外在一定条件下也可能形成硅晶体纳米颗粒镶嵌在氮化硅薄膜中,形成分立的量子化能级,产生量子限域效应,且随着反应条件的改变,可能影响 $\text{Si} - \text{Si}$ 成核所形成的硅颗粒的尺寸大小,进而影响分立能级在带间所处的位置,辐射跃迁光子的能量将随之改变,也可能影响 $\text{SiN}_x$ 薄膜光致发光光谱。

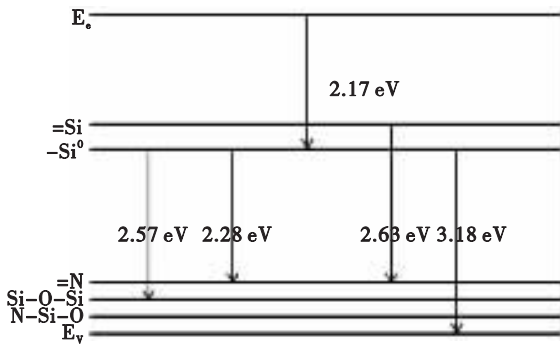


图3 理论计算下可能的跃迁

### 3 结论

本文研究了温度对 PECVD 技术制备  $\text{SiN}_x$  薄膜的光致发光特性的影响,并且对薄膜中可能存在的杂质进行了分析。由于薄膜中杂质的引入使得带间形成局域化的缺陷能级,而缺陷态能级和导带以及价带之间的跃迁是其主要的跃迁机制。不同的生长条件对应有不同的发光峰位置。因此,可以通过控制生长条件以及杂质的含量来控制各个缺陷态的密度,从而可以实现氮化硅薄膜在可见光范围内的可控发光。此外,量子限域效应也可能是薄膜光致发光光谱的另一种跃迁机制。以上结果也表明,用 PECVD 法可以制备出纯度较高结构优良的氮化硅发光材料,对进一步研究光发射器件具有重要的意义。

#### 参考文献:

[ 1 ] Daoa V A , Heoa J , Kima Y , et al. Optimized surface passivation of N and P type silicon wafers using hydrogenated

$\text{SiN}_x$  layers[ J ]. Journal of Non-Crystalline Solids ,2010 , 356 2880-2883.

- [ 2 ] Legujt C , Lolgen P J , Eikelboom A , et al. Low temperature surface passivation for silicon solar cells[ J ]. Solar Energy Materials and Solar Cells ,1996 ,40 :297-345.
- [ 3 ] Adachi M ,Anantram M ,Karim K. Optical Properties of crystalline-amorphous cor-Shell silicon nanowires[ J ]. Nano Lett 2010 ,10 :4093-4098.
- [ 4 ] Kim B ,Cho C , Kim T , et al. Photoluminescence of silicon quantum dots in silicon nitride grown by  $\text{NH}_3$  and  $\text{SiH}_4$ [ J ]. Applied Physics Letter 2005 ,86 :09108.
- [ 5 ] Di D ,Wurfl P ,Ma G. Formation and photoluminescence of Si quantum dots in  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sub( 3 )/N sub( 4 ) hybrid matrix for all-Si tandem solar cells[ J ]. Solar Energy Materials and Solar Cells 2010 ,94 2238-2243.
- [ 6 ] 刘颖丹 ,苑进社 ,潘德芳.基于反射光谱的半导体薄膜厚度测量[ J ].重庆师范大学学报 :自然科学版 ,2009 ,26 :98-100.
- [ 7 ] Jung S ,Gong D ,Yi J. The effects of the band gap and defects in silicon nitride on the carrier lifetime and the transmittance in C - Si solar cells[ J ]. Solar Energy Materials and Solar Cells ,2011 ,95 :546-550.
- [ 8 ] Fujita S ,Toyoshima H , Ohishi T , et al. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of fluorinated silicon nitride[ J ]. Japanese Journal of Applied Physics ,1984 ,23 :144-146.
- [ 9 ] Chimei M ,Zhang L ,Xie C , et al. Luminescence of nanometer-sized amorphous silicon nitride solids[ J ]. Journal of Applied physics ,1993 ,73 :5185-5188.

## Effect of Temperature on Photoluminescence of $\text{SiN}_x$ Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

JIANG Yi-xiang , YUAN Jin-she , ZOU Xiang-yun

( College of Physics and Electronic Engineering , Key Laboratory of Optical Engineering , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China )

**Abstract :**  $\text{SiN}_x$  film has widely been used in the surface of crystalline silicon solar cells as antireflection and passivation film. Therefore , research on the optical properties of  $\text{SiN}_x$  film is very important. In this paper , under different growth temperature , silicon nitride (  $\text{SiN}_x$  ) thin films were deposited successfully on Si ( 111 ) substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition ( PECVD ). Photoluminescence ( PL ) spectra was measured at room temperature under 352 nm light. We observed 390 nm , 471 nm , 545 nm and 570 nm peaks and found that temperature had no effect on the peak position of 390 nm light. The impurities existed in the film possible formed localized defect energy levels in the band gap and the transition between the conduction band and the valence band became the main transition. Therefore , we can control the film growth conditions to control the density of each defects state level , which can be achieved to control the silicon nitride film photoluminescence in the visible light range.

**Key words :** plasma enhanced chemical vapor deposition ;  $\text{SiN}_x$  thin films ; photoluminescence

( 责任编辑 欧红叶 )