

文章编号 1004-924X(2018)08-1960-07

纳米硅氧多层薄膜低温调控及其发光特性

李 云,张博惠,高东泽,丛日东,于 威*,路万兵*
(河北大学 物理科学与技术学院,河北 保定 071000)

摘要:为了研究硅量子点薄膜在太阳电池中的应用,本文采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术,低温制备了镶嵌有纳米晶硅(nc-Si)的纳米硅氧多层(nc-SiO_x/a-SiO_x)薄膜样品。TEM图显示,通过调整nc-SiO_x层的厚度,实现了薄膜多层结构的低温调控。利用拉曼散射光谱(Raman)、紫外可见透射光谱以及稳/瞬态光致发光(PL)谱等检测手段对薄膜的微观结构、能带特征以及发光特性进行了分析。光吸收谱分析表明,nc-Si粒子尺寸及其a-SiO_x边界层共同影响薄膜的光学带隙。稳/瞬态PL谱分析表明,多层结构发光表现为一个固定于1.19 eV附近的发光峰和一个随nc-SiO_x层厚度增加而发生红移的发光峰,其中固定发光峰归因于非晶SiO_x网络中缺陷发光,发光衰减寿命约在4.6 μs,峰位可调的发光峰为nc-Si量子限制效应-缺陷态复合发光,对应两个发光衰减过程,其中慢发光衰减寿命随nc-SiO_x层厚度增加由9.9 μs增加到16.5 μs,快发光衰减过程基本保持不变。低温PL谱的温度依赖特性进一步表明,薄膜样品的发光主要表现为nc-Si的量子限制效应发光。

关键词:纳米硅氧多层薄膜;微观结构;能带特征;光致发光;量子限制效应;

中图分类号:O484.41 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20182608.1960

Low temperature deposition and photoluminescence properties of silicon oxide multilayer films

LI Yun, ZHANG Bo-hui, GAO Dong-ze, CONG Ri-dong, YU Wei*, LU Wan-bing*

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Bao Ding 071000, China)

* Corresponding author, E-mail: yuwei@hbu.edu.cn; wanbinglu@hbu.edu.cn

Abstract: Nc-SiO_x/a-SiO_x multilayer films were deposited using very-high-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD), to investigate the application of silicon quantum dots in solar cells. Transmission electron microscopy (TEM) images revealed that a multilayer structure was achieved by adjusting the thickness of the nc-SiO_x layer at low temperature. Based on Raman scattering, UV-visible transmission, and steady/transient photoluminescence (PL) spectra, the microstructure, energy band, and photoluminescence properties of the films were characterized, respectively. Absorption spectra analysis indicated that the combination of the nc-Si and a-SiO_x matrices affected the optical band gap of the films. The PL spectra of the multilayer films exhibited two distinct peaks as the thickness of the nc-SiO_x layer was increased: a peak fixed at 1.19 eV, and another red-shifted peak near 1.45 eV. The fixed PL peak originated from radiative defects in the a-SiO_x matrix, which

收稿日期:2017-12-06;**修订日期:**2018-02-09.

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(No. 61504036);河北省自然科学基金青年基金资助项目(No. A2016201087);河北省高等学校科学研究指导项目资助项目(No. Z2015121)

corresponds to a PL decay life of approximately 4.6 μs . The red-shifted PL peak was attributed to a complex quantum confinement effect-defect state luminescence mechanism. This is related to two PL decay processes including a slow PL decay life, which increased from 9.9 to 16.5 μs , and a fast decay life, which was constant. The temperature-dependent PL properties further signified that the origin of the PL of the multilayer films was mainly attributed to quantum confinement effects in nc-Si.

Key words: silicon oxide multilayer films; microstructure; energy band; photoluminescence; quantum confinement effect

1 引 言

近年来,随着第三代高效太阳能电池材料的深入研究,镶嵌有纳米晶硅(nc-Si)的 SiO_x 多层薄膜作为一种新材料被广泛应用到光伏电池器件中^[1-5]。nc-Si 的量子限域效应能够引起光学带隙展宽,改善薄膜内载流子传输^[6]。更重要的是通过调控 nc-Si 尺寸可以实现对太阳光谱全波段的吸收,从而制备出高效太阳能电池器件^[7]。通常来说,采用周期结构生长模式获得的镶嵌在 SiO_x 中的 nc-Si 具有尺寸可调和高效发光特性。

人们大多通过高温热退火工艺利用多层薄膜中 SiO_2 的势垒限制效应实现对纳米硅尺寸及密度的有效控制,而高温退火与现代半导体工艺不兼容,极大地限制了纳米硅在光伏领域的应用。因此,纳米晶硅多层薄膜微观结构的低温调控以及有效减少界面态缺陷密度,对该材料在光伏器件领域的应用研究具有重要意义。

本文采用 VHF-PECVD 技术低温制备了一系列本征 nc- SiO_x /a- SiO_x 多层薄膜样品,通过引入 a- SiO_x 势垒层阻断 nc-Si 生长,以实现多层薄膜结构的控制,并主要分析了不同 nc- SiO_x 层厚度样品的微观结构、能带特征及载流子复合机制,为硅量子点/晶硅异质结太阳能电池的输运特性研究提供了可靠的基础数据。

2 实验条件

2.1 样品制备

实验采用 VHF-PECVD 技术(电源频率为 40 MHz),以 SiH_4 、 H_2 和 CO_2 为反应气体,以双面抛光 p 型 c-Si(100)和石英片作为衬底,制备了所需的薄膜样品。在薄膜沉积过程中,反应压强、衬底温度、馈入功率分别固定为 70 Pa、220 $^\circ\text{C}$ 和

10 W(功率密度为 0.065 W/cm^2)。固定 SiH_4 、 H_2 和 nc- SiO_x 层 CO_2 气体流量分别为 2 sccm (standard cubic centimeter per minute)、90 sccm 和 10 sccm。保持 a- SiO_x 层的 CO_2 流量 ($F(\text{CO}_2) = 30$ sccm)和厚度(生长时间 80 s, 2 nm)不变,通过调整生长时间来控制 nc- SiO_x 层厚度,共制备了 4 组 nc- SiO_x /a- SiO_x 多层结构样品,分别命名为 M1、M2、M3、M4,薄膜总厚度均控制在 200 nm 左右。具体的薄膜厚度如表 1 所示。

表 1 不同 nc- SiO_x 层厚度的 4 组样品的厚度参数

Tab. 1 Thickness parameters of four sets of samples with different nc- SiO_x layer thickness (nm)

| Sample | M1 | M2 | M3 | M4 |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|
| nc- SiO_x 层 | 3.5 | 4.5 | 5.5 | 7 |
| a- SiO_x 层 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 总厚度 | 198 | 202 | 195 | 198 |

2.2 样品检测

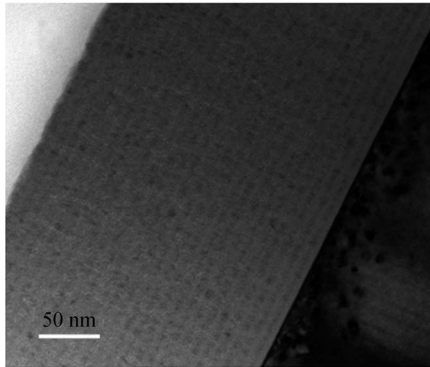
采用 TEM 图谱和拉曼(Raman)散射光谱分析样品的微观结构;采用紫外-可见透射光谱分析薄膜样品的能带特征;采用稳/瞬态光致发光(PL)谱分析薄膜中载流子复合机制。

3 结果与讨论

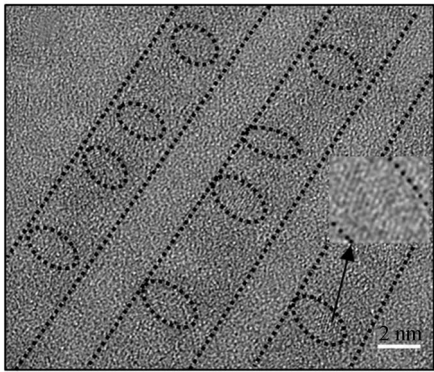
3.1 样品的微观结构分析

图 1(a)给出了样品 M3 的 TEM 图像。从图中可以明显观察到,样品形成了清晰的多层结构,其中深色的区域是 nc- SiO_x 层,而浅色的区域为 a- SiO_x 层。从图中可以看出 nc- SiO_x 和 a- SiO_x 层的厚度分别约为 5.2 nm 和 2.5 nm。图 1(b)的高分辨 TEM 图像中可以明显观察到尺寸均匀的 nc-Si 粒子,粒径约为 3 nm,并以非连续的状态

分散在 nc-SiO_x 层中,表明多层结构实现了对 nc-Si 尺寸的有效控制。



(a) TEM 图像
(a) TEM image



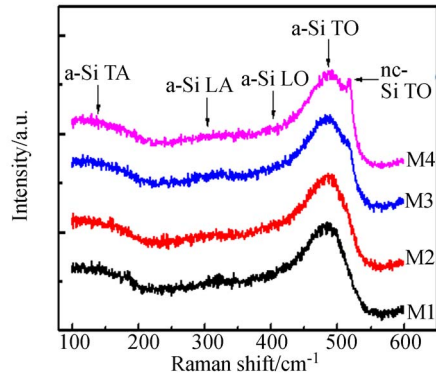
(b) 高分辨 TEM 图像
(b) High resolution TEM image

图 1 样品的微观结构图
Fig.1 Microstructure of sample

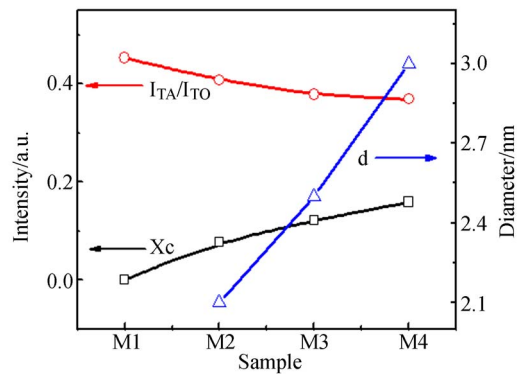
Raman 光谱对晶体结构的变化非常敏感,可以探测到一些可能无法被 TEM 探测到的晶体结构^[8]。图 2(a)给出了不同 nc-Si 层厚度多层薄膜的 Raman 光谱,可以看出:所有样品的 Raman 谱均表现出 a-Si 的 4 个典型特征散射峰:150 cm⁻¹附近的类 TA 模、310 cm⁻¹ 处的类 LA 模、420 cm⁻¹ 处的类 LO 模和 480 cm⁻¹ 处的类 TO 模散射,M2、M3、M4 呈现一定的晶态特征,即类 TO 模在 520 cm⁻¹ 附近出现了小肩峰,该峰强度随着 nc-SiO_x 层厚度的增加逐渐增加,说明多层薄膜中的晶态成分逐渐增多。

为了更好地分析多层薄膜的晶化程度和微结构信息,对不同样品的 Raman 散射谱进行了高斯-洛伦兹多峰拟合。根据 TO 模的三峰拟合积分强度,利用公式计算得出晶化率 X_c、晶粒尺寸

d 和薄膜薄膜中程有序度 I_{TA}/I_{TO}^[9],如图 2(b)所示。度 I_{TA}/I_{TO} 的值越小表明中程有序度越高。可以看出,随着 nc-SiO_x 层厚度的增加,薄膜晶化度增大,晶粒尺寸和中程有序度都呈增加的趋势。上述结果表明,nc-SiO_x 层和 a-SiO_x 层交替生长过程中,由于受到沉积时间的限制当 nc-SiO_x 层的厚度较薄时,nc-Si 刚刚成核或没有完全成核便受到 a-SiO_x 层薄膜的阻碍^[10],因此薄膜表现出了非晶相的结构特征。随着 nc-SiO_x 层厚度的增加,薄膜不再停留在晶粒生长的初始状态,nc-Si 晶粒具有足够的生长时间,尺寸逐渐变大,薄膜中有序结构增多,使得薄膜表现出了晶态特征。



(a) 样品的 Raman 光谱
(a) Raman spectra of the samples



(b) 薄膜晶化度 X_c、晶粒尺寸 d 以及度 I_{TA}/I_{TO} 变化
(b) Films crystallization degree X_c, nc-Si grain size d 和度 I_{TA}/I_{TO} of the samples

图 2 样品的微观结构分析

Fig.2 Microstructure analysis of sample

3.2 样品的能带特性分析

薄膜的能带特性与其微结构紧密相关。为了研究不同 nc-SiO_x 层厚度薄膜样品的能带特性以及带尾无序程度等性质,对样品的 UV-Vis 透射

反射谱采用 $T/(1-R)$ 消干涉法计算得到薄膜的吸收曲线。图 3(a) 给出了不同 nc-SiO_x 层厚度多层薄膜的 $\alpha-h\nu$ 曲线。在吸收谱的幂指数吸收区利用 Tauc 方程计算得到样品的光学带隙 E_g , 在指数吸收区计算得到样品的 Eu 能^[9]。图 3(b) 给出了多层薄膜样品的光学带隙 E_g 及 Eu 能随 nc-SiO_x 层厚度增加的变化趋势。可以看出, 随着 nc-SiO_x 层的厚度增加, 薄膜光学带隙 E_g 逐渐减小, Eu 能显著下降, 该结果可能归因于纳米硅尺寸增大, 薄膜中有序结构增多以及界面应力的变化。

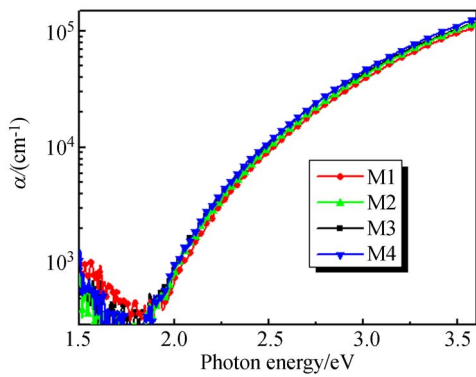
一般来说, 由于量子限域效应的存在, 纳米硅粒子尺寸减小会引起带隙展宽。基于量子限制效应模型, 利用公式(1)可对以上样品的带隙进行计算^[11]:

$$E_g = E_{\text{bulk}} + \frac{c}{d^2}, \quad (1)$$

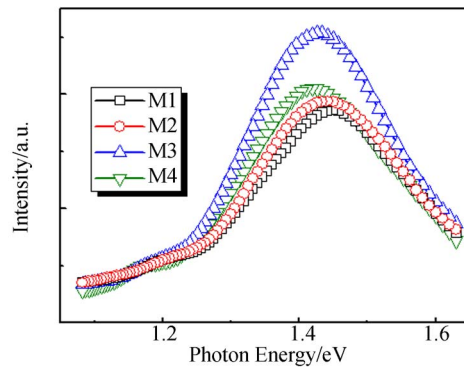
其中: E_{bulk} 为体硅的带隙, d 为 nc-Si 的尺寸, 常数参量 $c=3.73$ 。利用图 2(b) 中给出的 nc-Si 尺寸, 所计算的带隙值示于图 3(b) 中虚线, 可以看出, 计算得到的带隙小于利用 Tauc 方程得到的光学带隙, 说明 nc-Si 尺寸的变化不是影响薄膜光学带隙的唯一因素, 由于 nc-Si 被非晶 SiO_x 壳层结构所包覆, 因此非晶 SiO_x 网络也贡献于薄膜光学带隙的改变。

3.3 样品的光致发光特性分析

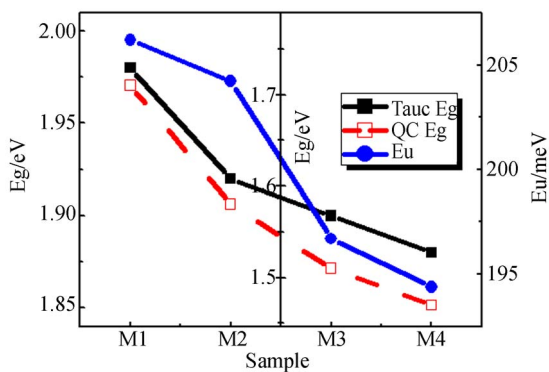
图 4(a) 给出了 c-Si 衬底上样品 M1-M4 的室温 PL 谱, 激发光源为 150 W 氙灯, 激发波长为 350 nm。从图中可以看出, 4 个样品发光谱均由一个位于 1.45 eV 附近的主发光峰和一个位于 1.19 eV 附近的伴峰组成。随 nc-SiO_x 层的厚度增加, 位于 1.19 eV 附近的伴峰强度和峰位基本



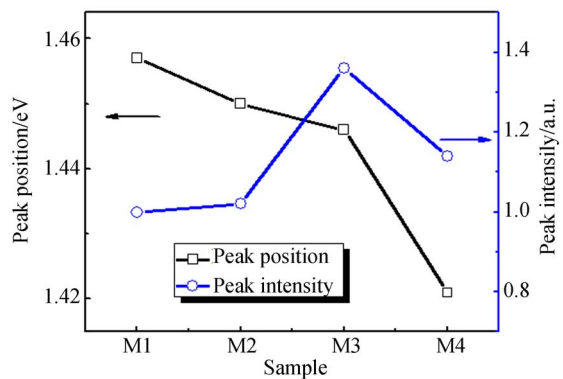
(a) 薄膜的 $\alpha-h\nu$ 吸收谱
(a) $\alpha-h\nu$ curve



(a) 多层薄膜的室温 PL 谱
(a) Room-temperature PL spectra



(b) E_g , Eu 能变化曲线
(b) Optical band gap E_g and the Eu change curve of the samples



(b) 发光峰位及发光强度的变化趋势
(b) PL peaks and intensity change curve of multilayer films samples

图 3 样品的能带特性分析

Fig. 3 Analysis of optical band characteristics

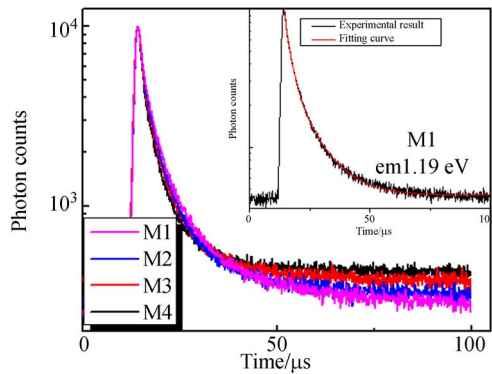
图 4 样品的光致发光特性分析

Fig. 4 Analysis of photoluminescence

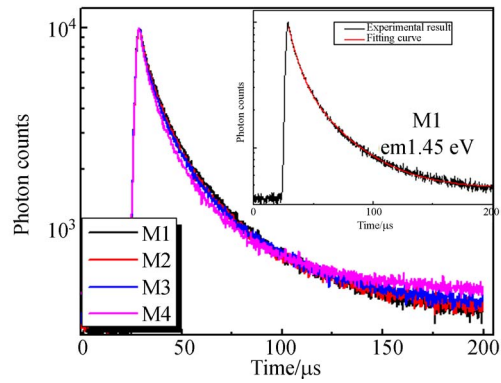
保持不变,归因于非晶 SiO_x 网络缺陷发光^[9],而 1.45 eV 附近的主发光峰峰位不断红移说明该峰可能关联于 nc-Si 的量子限制效应发光。Raman 特征和光吸收谱已经表明,纳米硅镶嵌体系是一种复杂的结构,样品发光不只与其中的纳米硅有关,与包裹纳米硅的环境基质也密切相关^[12]。

图 4(b)给出了 PL 谱强度及峰位随 nc-SiO_x 层厚度变化曲线。结果表明,随着 nc-SiO_x 层厚度的增加,样品整体的发光强度出现先增强后减弱的变化趋势,其中样品 M3 的发光最强。对此可做如下解释:对于样品 M1 和 M2,由于正处在 nc-Si 初始生长阶段,nc-Si 的表面会有较多的悬键缺陷,部分光生载流子会被这些表面的非辐射复合中心捕获,使得样品的整体发光强度不高;随着 nc-Si 颗粒尺寸逐渐增加,比表面积逐渐减小^[2],nc-Si 颗粒表面的非辐射复合中心数量也会相应减小,这就使得样品 M3 的光致发光强度较高;而样品 M4 发光强度突然降低则可能是因为薄膜整体固定的厚度限制了薄膜中界面态的数量,导致 M4 中发光中心数量减小,最终使得样品发光强度降低。

为了阐明样品的发光机制,测量了样品在 1.19 eV 和 1.45 eV 处的瞬态光谱,如图 5 所示。利用扩展指数衰减模型对 1.19 eV 的瞬态光谱进行了很好地拟合,而利用双指数衰减模型则对 1.45 eV 处的瞬态光谱进行了很好地拟合^[12],得到样品的发光寿命如表 2 所示。可以看出,样品在 1.19 eV 峰值处的发光寿命随着 nc-Si 层厚度的增加变化不大,基本在 4.6 μs 左右,而 1.45 eV 峰值处的发光寿命显示存在两个衰减过程,其中慢衰减过程的寿命常数由 9.9 μs 增加到 16.5 μs,快衰减过程的寿命常数则基本不变。一般来



(a) 1.19 eV



(b) 1.45 eV

图 5 不同 nc-Si 层厚度薄膜样品在 1.19 eV 和 1.45 eV 处的瞬态光谱,插图为拟合结果

Fig. 5 Time-resolved PL spectra of multilayer films samples at 1.19 eV and at 1.45 eV; the inset is the fitting result

说,界面态载流子复合比纳米硅内部发光过程要快,结合稳态发光光谱可以推测,慢衰减过程归因于纳米硅量子限制效应相关的发光,快衰减过程应该与界面缺陷中心发光有关^[12]。因此,可以采用量子限制效应-缺陷态复合发光模型来分析样品的发光。

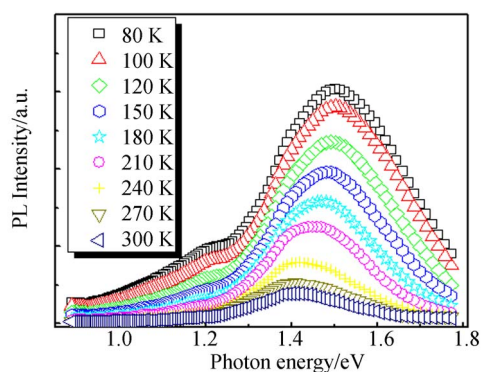
表 2 不同 nc-Si 层厚度薄膜样品在 1.19 eV 和 1.45 eV 处的发光寿命参数

Tab. 2 PL life of samples at 1.19 eV and 1.45 eV (μs)

| Sample | M1 | M2 | M3 | M4 |
|--------------|----------------|------|------|------|
| τ at 1.19 eV | 4.69 | 4.66 | 4.61 | 4.59 |
| τ at 1.45 eV | τ ₁ | 4.9 | 5.1 | 5.3 |
| | τ ₂ | 9.9 | 13.7 | 15.9 |

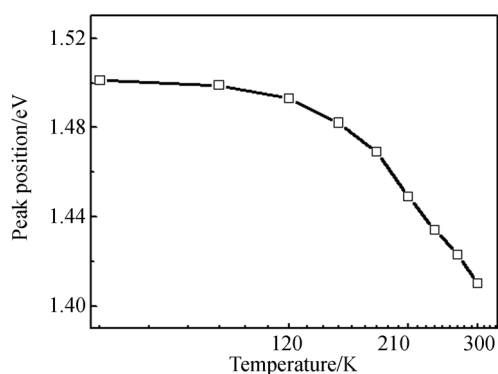
通过研究样品光致发光的温度依赖特性可以进一步确定发光的来源,图 6(a)给出了样品 M3 低温 PL 光谱。可以看出,整体发光强度随着温度的降低而增强。由于低温下,载流子能量较小,热运动相对较弱,随着温度降低,非辐射复合速率明显减小,从而使得辐射复合占有利地位,因此发光强度随温度的降低而升高。

由于热膨胀和电子-声子相互作用,nc-Si 的带隙会随着温度的增加而减小^[13],量子限制效应相关的发光源于 nc-Si 晶粒内的带-带跃迁,其对应的发光也随着测试温度的升高而发生红移。图 6(b)为不同温度下 PL 主峰值位置的变化。从图



(a) 样品 M3 不同温度的稳态发光谱

(a) Low-temperature PL spectra



(b) PL 主峰位置随测试温度的变化趋势

(b) PL peaks change curve with different temperatures of multilayer films samples

图 6 样品光致发光的温度依赖特性

Fig. 6 Temperature dependence of photoluminescence in sample

中可以看出,随着测试温度从 80 K 逐渐升高到 300 K,发光峰位向低能方向移动。峰位变化可以利用 Varshni 方程进行很好地拟合,该方程可以表示为^[14]:

$$E(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad (2)$$

其中 α 和 β 为常数,拟合结果和 nc-Si 量子限制效应发光的温度依赖关系能够很好地吻合,进一步说明样品的发光主要源自于 nc-Si 的量子限制效应发光。

4 结 论

本文采用 VHF-PECVD 技术通过低温调控 nc-SiO_x 层厚度制备了一系列 nc-SiO_x/a-SiO_x 多层薄膜样品,利用 TEM、Raman、紫外可见透射谱以及稳/瞬态的 PL 谱等检测技术对薄膜的微观结构、能带特征以及载流子复合机制进行了分析。结果表明:nc-Si 的量子限制效应及其外部包裹的 a-SiO_x 网络共同影响样品的光学带隙,随 nc-SiO_x 层厚度增加,nc-Si 尺寸增大,薄膜中程有序度增加,带尾无序度减小,该结果与 nc-SiO_x/a-SiO_x 界面晶格网络的应力释放有关;多层薄膜样品的发光机制为 nc-Si 量子限制效应发光和界面缺陷态复合发光,固定伴峰源于非晶 SiO_x 介质中的缺陷发光,发光谱的温度依赖特性进一步表明,多层薄膜发光主要源自于 nc-Si 的量子限制效应发光。

参考文献:

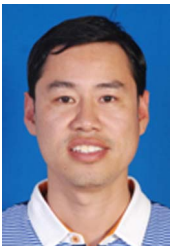
- [1] HAO X J, PODHORODECKI A P, SHEN Y S, *et al.*. Effects of Si-rich oxide layer stoichiometry on the structural and optical properties of Si-QD/SiO₂ multilayer films [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20 (48):485703(1-10).
- [2] HAO X J, CHO E C, FLYNN C, *et al.*. Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dot tandem solar cells[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93 (12): 273-279.
- [3] WATANABE K, TSUCHIYA R, MINE T, *et al.*. Enhanced carrier transport by defect passivation in Si/SiO₂ nanostructure-based solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101 (10): 153902(1-3).
- [4] HONG S, BAEK I B, KWAK G Y, *et al.*. Improved electrical properties of silicon quantum dot layers for photovoltaic applications[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2016, 150 (1): 71-75.
- [5] 莫镜辉, 袁俊宝, 杨培志, 等. Sb 掺杂 Si₃N₄ 基 Si 量子点薄膜的制备与结构[J]. *光子学报*, 2018, 47 (2): 0231003.
- [6] MO J H, YUAN J B, YANG P Z, *et al.*. Preparation and Structural Properties of Sb-doped Si₃N₄-based Si Quantum Dot Thin Films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(2): 0231003. (in Chinese)
- [7] KIM S K, CHO C H, KIM B H, *et al.*. Electrical and optical characteristics of silicon nanocrystal solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95 (14): 143120(1-3).
- [8] CHO E C, PARK S, HAO X J, *et al.*. Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells [J].

- Nanotechnology*, 2008, 19 (24): 245201 (1-5).
- [8] GODEFROO S, HAYNE M, JIVANESCU M, et al. Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals [J]. *Nature nanotechnology*, 2008, 3(3): 174-178.
- [9] 李晓苇, 李云, 郑燕, 等. 相变区纳米硅氧薄膜的微观结构及光学特性[J]. *光学精密工程*, 2017, 25 (4): 850-856.
LI X W, LI Y, ZHENG Y, et al.. Structural and optical properties of nanocrystalline silicon oxide film near the phase transformation[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25 (4): 850-856 (in Chinese)
- [10] GOUADEC G, COLOMBAN P. Raman spectroscopy of nanostructures and nanosized materials[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38 (6): 598-603.
- [11] KANEMITSU Y. Photoluminescence spectrum and dynamics in oxidized silicon nanocrystals: A nanoscopic disorder system[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(20): 13515-13520.
- [12] WANG X ZH, YU W, YU X, et al.. Effects of annealing treatments on the photoluminescence decay properties of Si-rich oxide/SiO₂ multilayer films [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2013, 60: 208-216.
- [13] WANG M H, LI D S, YUAN ZH ZH, et al.. Photoluminescence of Si-rich silicon nitride: Defect-related states and silicon nanoclusters[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90, 131903(1-3).
- [14] VARSHNI Y P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors[J]. *Physica*, 1967, 34(1): 149-154.

作者简介:



李云(1986—),女,河北石家庄人,博士,2014年于河北大学获得硕士学位,现为河北大学物理科学与技术学院光学工程专业博士,主要从事光电功能材料与器件方面的研究. E-mail: yunli_0317@163.com



路万兵(1980—)男,河北保定人,副教授,硕士生导师,2005年、2011年于河北大学分别获得硕士、博士学位,现为河北大学物理科学与技术学院教师,主要从事光电功能材料与器件的研究. E-mail: wanbinglu@hbu.edu.cn.

导师简介:



于威(1965—),男,河北保定人,教授,博士生导师,1992年、2002年于河北大学分别获得硕士、博士学位,现为河北大学物理科学与技术学院教师,主要从事光电功能材料与器件的研究. E-mail: yuwei@hbu.edu.cn.