第 48 卷第 6 期
2020 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 6
June，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190539

# 非晶 $SiC_xO_y$ 薄膜的光致白光发射

宋 捷，林圳旭，张 毅，黄 锐

(韩山师范学院材料科学与工程学院，广东 潮州 521041)

**摘 要**：利用甚高频等离子体化学气相沉积技术制备不同 C 组分比例的非晶 $SiC_xO_y$ 薄膜，研究了其光致发射特性。结果表明：薄膜呈现强白光发射，随着薄膜中 C 组分比例由 23%增加至 34%，发光强度增强近 30 倍。薄膜的主要发光峰位均不依赖于激发波长，薄膜的相结构以非晶富 C–$SiC_xO_y$ 相为主。结合薄膜的光致发光谱、X 射线光电子能谱和红外吸收光谱分析，认为强白光发射主要源于薄膜中 Si–C 键相关的缺陷态和 C 相关氧空位缺陷发光中心，薄膜的光发射增强与薄膜中 C 相关化学键合结构的变化密切相关。

**关键词**：光致发光；碳氧化硅；白光发射；等离子体增强化学气相沉积
**中图分类号**：O469；O471.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)06–0903–05
**网络出版时间**：2020–03–23



## Intense White Light Emission from Amorphous Silicon Oxycarbide Film

*SONG Jie*, *LIN Zhenxu*, *ZHANG Yi*, *HUANG Rui*
(School of Materials Science and Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, Guangdong, China)

**Abstract:** Luminescent amorphous silicon oxycarbide ($\alpha$-$SiC_xO_y$) films with different C concentrations were prepared *via* a high-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition system. The fabricated $\alpha$-$SiC_xO_y$ films have an intense white photoluminescence (PL). It is indicated that the increase of C concentrations in the films from 23% to 34% increases the PL intensity by more than 30 times. The PL peak positions are independent of the excitation wavelengths. Based on the Raman spectra and Si 2*p* XPS spectra, the films are amorphous carbon-rich $SiC_xO_y$ phase. According to the PL results and the analysis of the bonding configuration of the films, the enhanced PL is related to the reconstruction of C-related chemical bonds in the films.

**Keywords:** photoluminescence, silicon oxycarbide, white light emission, plasma enhanced chemical vapor deposition

与现有集成电路工艺相兼容的高效率硅基发光材料的获取仍是实现硅基光互连的重要课题。近十年来，研究人员通过构建不同体系硅基发光材料(如 $SiO_x$、$SiN_x$ 和 $SiN_xO_y$ 等体系)，特别是利用硅基低维结构、掺杂工程等途径，有效提高了硅基材料的发光效率，并且观测到了光增益[1–7]。然而，较低的器件发光效率仍限制其进一步的实际应用。$SiC_xO_y$ 薄膜由于具有超低介电常数和强白光发射特性而备受关注[7–13]。此外，稀土离子(如 Tb、Eu 离子等)在 $SiC_xO_y$ 基质的固溶度比 $SiO_x$ 基质高，被认为是一种较为理想的稀土掺杂硅基介质材料[14–16]。近年来，在白光发射的 $SiC_xO_y$ 薄膜研究中，Ding 等实现了非晶 $SiC_xO_y$ 薄膜的光致和电致强白光发射[9–12]。Gallis 等认为电子–空穴对在 Si−O−C/Si−C 键相关带尾态的辐射复合是 $SiC_xO_y$ 薄膜白光发射的主要原因[10–13]。目前，对白光发射的 $SiC_xO_y$ 薄膜的研究主要集中在低碳的 $SiC_{x(x<0.5)}O_y$ 体系，而对于富 C 的 $SiC_{x(x>0.5)}O_y$ 薄膜的光致白光发射特性的研究仍较少。

在前期研究工作中，构建了基于 $SiC_xO_y$ 薄膜的

收稿日期：2019–07–26。　修订日期：2019–09–26。
基金项目：国家自然科学基金(61274140)；广东省普通高校青年创新人才项目(2017KQNCX129)资助。
第一作者：宋 捷(1980—)，男，硕士，讲师。
通信作者：黄 锐(1978—)，男，博士，教授。

**Received date:** 2019–07–26.　**Revised date:** 2019–09–26.
**First author:** SONG Jie (1980–), male, Master, Lecturer.
**E-mail:** songjie@hstc.edu.cn
**Correspondent author:** HUANG Rui (1978–), male, Ph.D., Professor.
**E-mail:** rhuang@hstc.edu.cn

可调强光发射，并观察到其光增益特性[17–19]。在此基础上，利用甚高频等离子体化学气相沉积技术，制备不同 C 组分比例的 $SiC_xO_y$ 薄膜，研究其白光发射特性。白光发射强度随着薄膜中 C 组分比例的提高迅速增强，在室温下肉眼可以观察到薄膜很强的白光发射。白光发射增强与薄膜中 C 相关化学键合结构的变化密切相关。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

利用甚高频等离子体化学气相沉积技术，以 $SiH_4$、$CH_4$ 和 $O_2$ 为反应源气体，在双抛本征 Si 单晶和石英衬底上沉积厚度为 450 nm 的 $SiC_xO_y$ 薄膜。$CH_4$ 和 $O_2$ 的流量分别保持在 10 和 1.2 sccm，$SiH_4$ 的流量分别为 5、3.5 和 2.5 sccm，对应薄膜编号为样品 F1、样品 F2 和样品 F3。在制备过程中，射频功率、反应气压和基底温度分别保持在 30 W，30 Pa 和 250 ℃。

### 1.2 样品表征

在室温下利用 Jobin Yvon fluorolog–3 型荧光光谱仪测试薄膜的发光光谱，并通过 Edinburgh FLS1000 型稳态瞬态荧光光谱仪对薄膜的荧光衰减曲线进行测量分析。利用 Shimadzu UV–3600 型分光光度计测量薄膜的透射光谱用以计算其光学带隙。利用 Thermo–VG Scientific ESCALAB 250 型 X 射线光子能谱仪(XPS)和 Shimadzu IRAffinity–1S 型 Fourier 变换红外吸收光谱仪(FTIR)对薄膜的 Si、C 和 O 组分和键合结构进行分析。利用 HORIBA LabRAM HR Evolution 型 Raman 光谱仪对薄膜的微结构进行表征。利用 XPS 能谱和 Raman 光谱对 $SiC_xO_y$ 薄膜的元素组分和微结构进行分析。

## 2 结果与讨论

表 1 为甚高频等离子体化学气相沉积技术制备的 $SiC_xO_y$ 薄膜中的 Si、C 和 O 组分比随 $SiH_4$ 流量的变化关系曲线。由表 1 可知，随着 $SiH_4$ 流量由 5 sccm 减少至 2.5 sccm，薄膜中 Si 和 O 组分比例由 40%和 37%分别减少至 31%和 34%，相反地，C 组分比例由 23%增加至 35%。

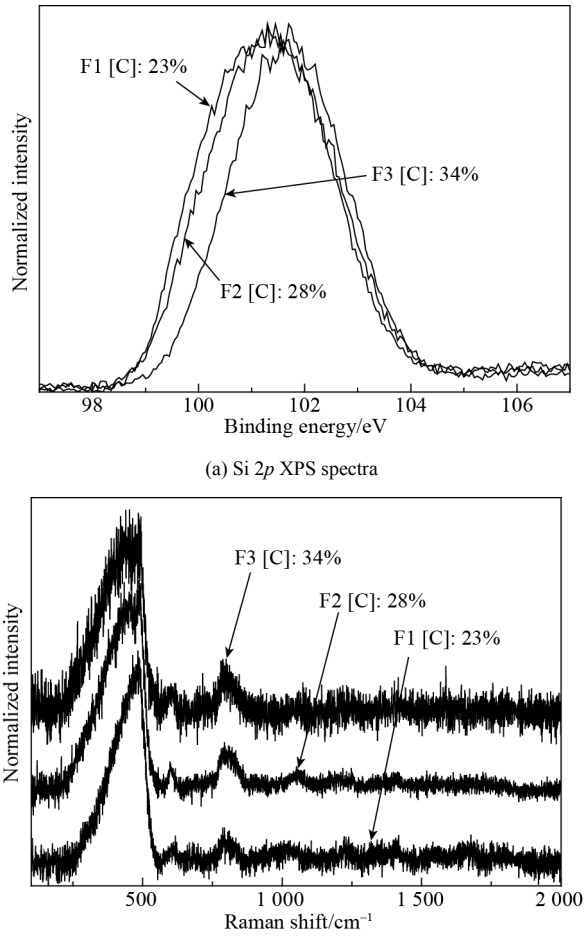
图 1a 为不同 C 组分比例 $SiC_xO_y$ 薄膜的 Si 2*p* 能级 XPS 能谱。由图 1a 可知，所有薄膜的 Si 2*p* 能级的特征峰峰位在 101.5 eV 附近，该峰处于 SiC 相(100.8 eV)和 $SiO_2$ 相(103.2 eV)之间，表明所制备的薄膜的相结构以富 C–$SiC_xO_y$ 相为主[20]。由图 1b 可以看出，$SiC_xO_y$ 薄膜在波数 475 $cm^{-1}$ 附近可以观察到展宽的 Raman 特征峰[21]，该峰对应于非晶硅团簇的横向光学振动模，其峰宽反映材料中 Si–$Si_4$ 网络的近程有序度。随着薄膜中 C 组分比例变大，该峰逐渐变宽。此外，在波数 600 和 800 $cm^{-1}$ 附近存在与非晶碳化硅相类同的弱 Raman 特征峰[22]。制备的 $SiC_xO_y$ 薄膜的结构主要以非晶结构为主，且 C 组分比例的增大会加剧薄膜的无序化。薄膜的 Raman 光谱中并未出现与无定形碳相关的特征峰，说明薄膜中不存在碳量子点。

**表 1 $SiC_xO_y$ 薄膜中 Si、C 和 O 组分比例变化**

**Table 1 Elemental atomic concentrations of $SiC_xO_y$ films**

| Sample No. | Flow rate of $SiH_4$/sccm | *x*(Si)/% | *x*(C)/% | *x*(O)/% |
|---|---|---|---|---|
| F1 | 5.0 | 40 | 23 | 37 |
| F2 | 3.5 | 36 | 28 | 36 |
| F3 | 2.5 | 31 | 34 | 35 |

*x*—Mole fraction.



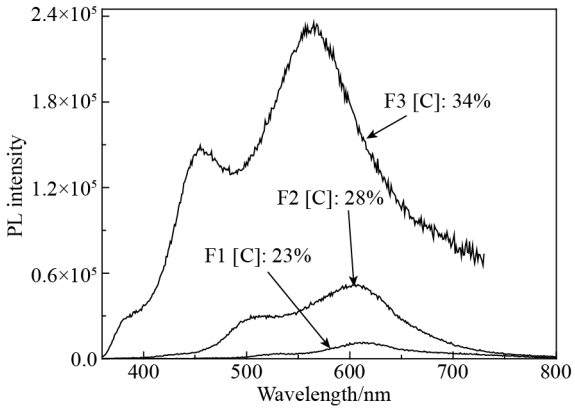

(a) Si 2*p* XPS spectra

(b) Raman spectra

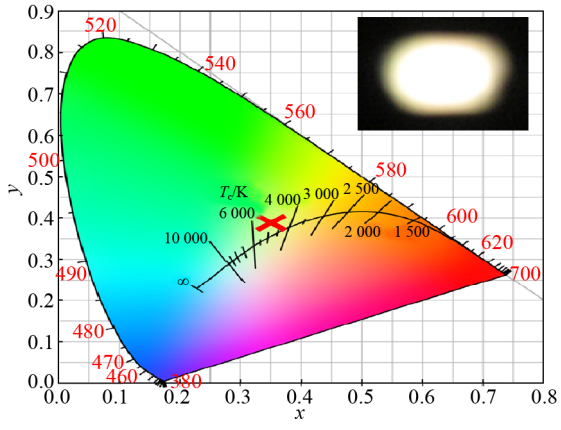
图 1 $SiC_xO_y$ 薄膜的 Si 2*p* 能级 XPS 能谱和不同 C 组分比例的 $SiC_xO_y$ 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 1 Si 2*p* XPS spectra and Raman spectra of the $SiC_xO_y$ films with different C concentrations

图 2 为不同 C 组分比例的 $SiC_xO_y$ 薄膜在氙灯 325 nm 波长激发下的光致发光光谱。从图 2a 可以看到，$SiC_xO_y$ 薄膜样品 F1 在可见光波段 450~800 nm 表现出较强的光致发光特性，其中心峰位在 ~610 nm；随着薄膜中 C 组分比例逐渐增加，其发光强度迅速增强，且发光谱中心峰位逐渐蓝移。当薄膜中 C 组分比例提高至 35%，其发光强度增强近 30 倍。通过计算，薄膜的色坐标为(0.35, 0.39)，其色温为 4 500 K 左右，位于色度图中白光区域。在 Xe 灯 325 nm 激发下，肉眼可以观察到薄膜很强的白光发射，如图 2b 中插图所示。结合薄膜的元素组分分析，认为白光发射的显著增强与 C 组分有着密切的联系。




(a) PL spectra




(b) Chromaticity coordinates

Inset shows the light-emitting photos of the F3 sample under an excitation wavelength of 325 nm from Xe lamp.

图 2　不同 C 组分比例的 $SiC_xO_y$ 薄膜的光致发光光谱和样品 F3 的 CIE 1931 色度图

Fig. 2　PL spectra of the $SiC_xO_y$ films with different C concentrations and CIE 1931 chromaticity coordinates of the F3 sample

图 3a 为 $SiC_xO_y$ 薄膜的光学带隙 $E_{opt}$ 随薄膜中 C 组分比例的变化。光学带隙由 Tauc 方程$(\alpha h\nu)^{1/2}$=B($h\nu$–$E_{opt}$)计算得到，其中：$h\nu$ 和 $\alpha$ 分别为光子能量和与吸收谱相关的系数[23]。计算结果表明，随着薄膜中 C 组分比例的逐渐提高，$SiC_xO_y$ 薄膜的光学带隙 $E_{opt}$ 由 2.45 eV 增大至 3.03 eV，在 $SiC_x$ 体系中也观察到类似的现象，这主要是由于薄膜中 Si–C 键含量的增加造成其光学带隙展宽[24]。同时，也发现薄膜的中心发光峰位能量值明显小于其光学带隙 $E_{opt}$，这说明薄膜的白光发射不是源于带带间电子–空穴对的辐射复合。

图 3b~图 3d 为薄膜在不同波长激发下的光致发光谱。由图 3b~图 3d 可知，所有 $SiC_xO_y$ 薄膜的发光谱形及主要发光峰位均不依赖于激发波长，即不随激发波长的变化而发生变化。这个特性与带尾态发光模型完全不同，带尾态发光模型中发光谱的半高宽随着激发波长的减小而逐渐增大[25]。

图 4 为不同 C 组分比例的 $SiC_xO_y$ 薄膜的荧光衰减曲线，利用双指数函数模型对曲线进行拟合得到薄膜的荧光寿命，拟合的方程式为：

$$I(t) = A_1 \exp(\frac{-t}{\tau_1}) + A_2 \exp(\frac{-t}{\tau_2})$$

其中：$I_0$ 为背底常数；$\tau_1$ 和 $\tau_2$ 为 2 个衰减过程的荧光寿命；$A_1$ 和 $A_2$ 为 2 个衰减过程所占的比重[26]。经过拟合计算可知，薄膜的平均荧光寿命均在 1 ns 左右，该寿命与文献[18]报道的 $SiC_xO_y$ 薄膜缺陷态发光的光子寿命相一致。结合以上对 $SiC_xO_y$ 薄膜的微结构分析，认为薄膜的白光发射可能来源于内部的缺陷态发光中心。

为研究 $SiC_xO_y$ 薄膜的白光发射来源，利用 FTIR 光谱分析薄膜的化学键合结构。图 5 为不同 C 组分比例的 $SiC_xO_y$ 薄膜的 FTIR 光谱。由图 5 可知，$SiC_xO_y$ 薄膜样品 F1 在波数~785、~1 030 和~2 120 $cm^{-1}$ 附近存在 3 个明显的吸收特征峰信号，分别对应 Si–C 键、Si–O–Si 键和 Si–H 键伸缩振动吸收峰[26–27]。此外，薄膜在~1 250 和~2 800–3 010 $cm^{-1}$ 之间存在 2 个分别对应于 $Si–CH_3$ 键和 C–H 键的伸缩振动吸收峰[27–28]。随着薄膜中 C 组分比例的逐渐提高，Si–C 键伸缩振动吸收峰强度逐渐增强，相反地，Si–H 键伸缩振动吸收峰强度显著减弱，这主要是由于 Si–C 键结合能大于 Si–H 键。通过比较图 2 和图 5 可以发现，薄膜的白光发射强度和 Si–C 键伸缩振动吸收峰强度均随薄膜中 C 组分比例的提高而增大，这种相同的演变趋势说明薄膜发光增强与薄膜中 C 相关化学键合结构的变化有着密切的关系。在前期研究中，也观察到类似

结果，认为富 C–$SiC_xO_y$ 薄膜的发光谱中的黄绿光发射主要来自于薄膜中 Si–C 键相关的缺陷态发光中心[17]，其峰位的蓝移源于薄膜中 Si–C 键含量的增加而造成其光学带隙变大所致。此外，由于 O 组分比例较小，富 C–$SiC_xO_y$ 薄膜的组分偏离标准化学配比，薄膜中易形成氧空位缺陷。Gallis 等认为非晶 $SiC_xO_y$ 薄膜的蓝光发射主要源于 C 相关氧空位缺陷发光中心[29]，从而解释了富 C–$SiC_xO_y$ 薄膜的蓝光发光强度随着 C 组分比例的提高而显著增强。

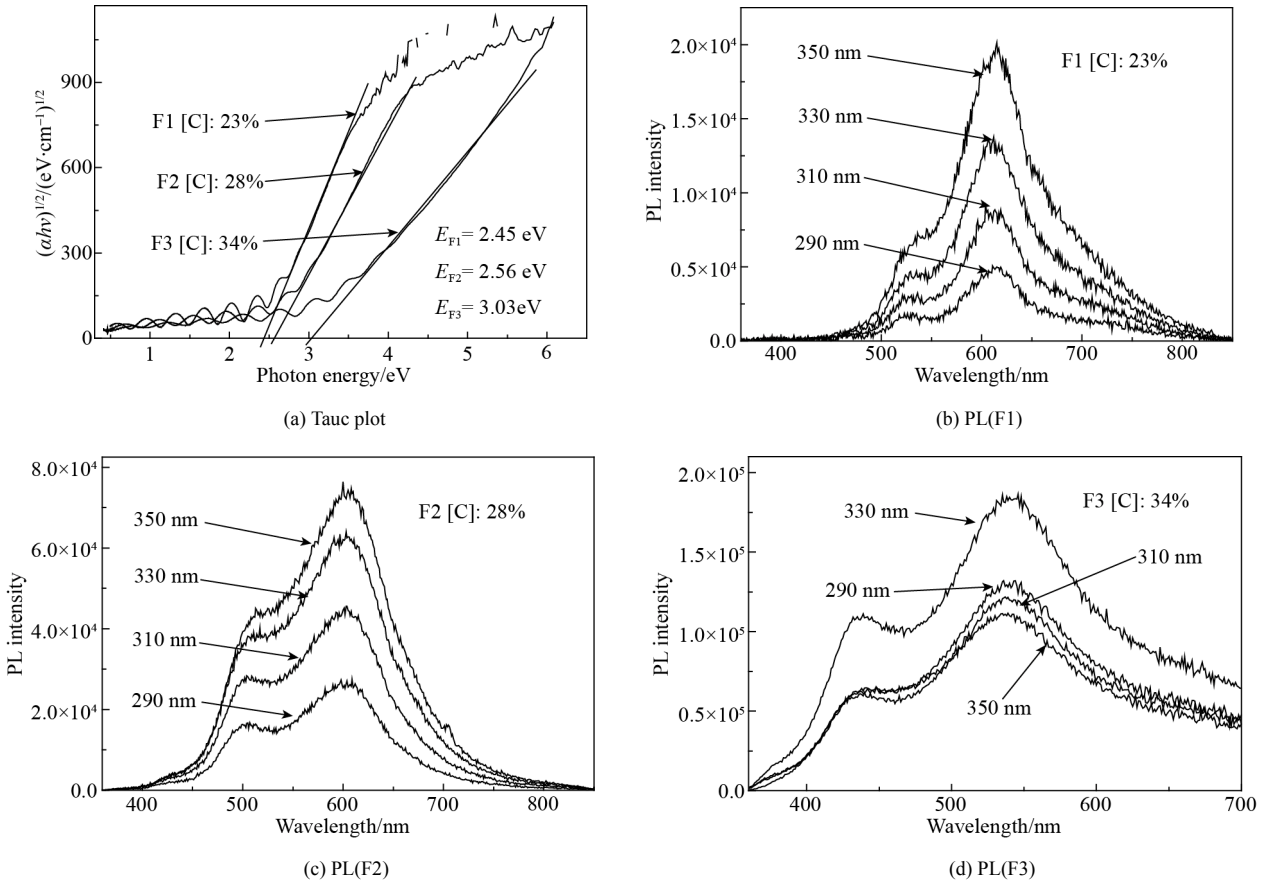



图 3 $SiC_xO_y$ 薄膜的 Tauc 关系与光学带隙 $E_{opt}$ 和不同激发波长激发下不同 $SiC_xO_y$ 薄膜的发光光谱

Fig. 3 Tauc plot of the $SiC_xO_y$ films with different C concentrations and PL peak energy versus the excitation wavelength for different $SiC_xO_y$ films

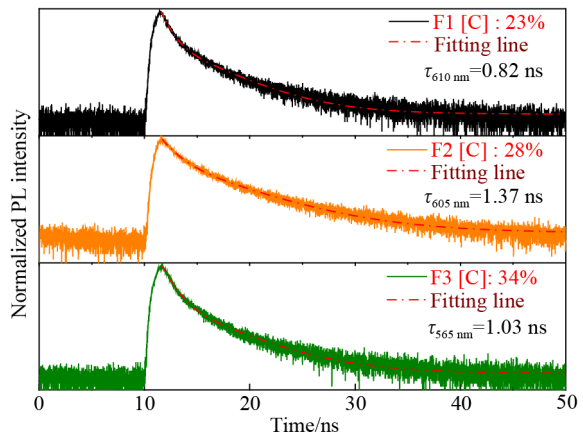



图 4 不同 C 组分比例的 $SiC_xO_y$ 薄膜的荧光衰减曲线

Fig. 4 PL decay traces of the $SiC_xO_y$ films with different C concentrations

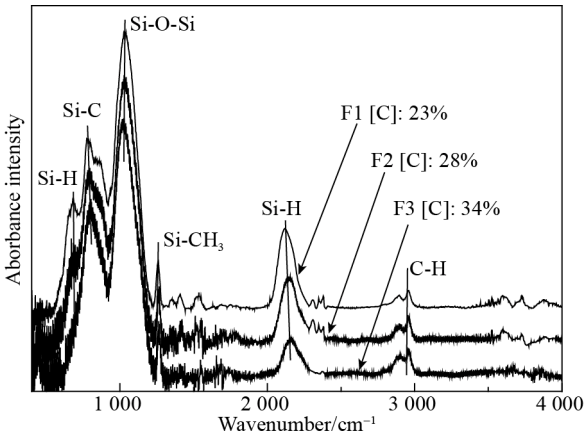



图 5 不同 C 组分比例的 $SiC_xO_y$ 薄膜的 FTIR 光谱

Fig. 5 FTIR spectra of the $SiC_xO_y$ films with different C concentrations

## 3　结论

利用甚高频等离子体化学气相沉积技术在 250 ℃下制备不同 C 组分比例的非晶富 C–$SiC_xO_y$ 薄膜。

随着薄膜中 C 组分比例由 23%提高 34%，其发光强度增强 30 倍，在室温下肉眼可以观察到薄膜很强的白光发射。结合薄膜的光致发光光谱、XPS 能谱和 FTIR 光谱结果分析，认为其强白光发射主要源于薄膜中 Si–C 键相关的缺陷态和 C 相关氧空位缺陷发光中心，薄膜的光发射增强与薄膜中 C 相关化学键合结构的变化密切相关。

**参考文献**:


[1] PAVESI L, NEGRO L D, MAZZOLENI C, et al. Optical gain in silicon nanocrystals[J]. Nature, 2000, 408(6811): 440–444.

[2] WU C L, LIN G R. Power gain modeling of Si quantum dots embedded in a $SiO_x$ waveguide amplifier with inhomogeneous broadened spontaneous emission[J]. IEEE J Sel Top Quant, 2013, 19(5): 1–9.

[3] XU L, JIN L, LI D, et al. Sensitization of $Er^{3+}$ ions in silicon rich oxynitride films: effect of thermal treatments [J]. Opt Express, 2014, 22(11): 13022–13028.

[4] HUANG R, LIN Z W, LIN Z X, et al. Suppression of hole overflow and enhancement of light emission efficiency in Si quantum dots based silicon nitride light emitting diodes[J]. IEEE J Sel Top Quant, 2014, 20(4): 212–217.

[5] LIN S, ZHANG X, ZHANG P, et al. High-efficiency near-infrared emission from bismuth-doped $SiO_{0.73}$ thin films fabricated by ion implantation technology[J]. Opt Lett, 2016, 41(3): 630–633.

[6] LIN Z, CHEN K, ZHANG P, et al. Improved power efficiency in phosphorus doped *n*α–$SiN_xO_y$/*p*–Si heterojunction light emitting diode[J]. Appl Phys Lett, 2017, 110(8): 081109.

[7] OUYANG Z, YANG Y, SUN J, et al. Near-infrared electroluminescence from atomic layer doped $Al_2O_3$: Yb nanolaminate films on silicon[J]. Scripta Mater, 2018, 151: 1–5.

[8] KIM C Y, NAVAMATHAVAN R, Lee H S, et al. Ultraviolet irradiation effect on the properties of leakage current and dielectric breakdown of low-dielectric-constant SiOC (H) films using comb capacitor structure[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(20): 6732–6736.

[9] DING Y, SHIRAI H. White light emission from silicon oxycarbide films prepared by using atmospheric pressure microplasma Jet[J]. J Appl Phys， 2009, 105(4): 043515.

[10] NIKAS V, GALLIS S, HUANG M, et al. The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(6): 061906.

[11] RAMOS–SERRANO J R, MATSUMOTO Y, MENDEZ–BLAS A, et al. Luminescent silicon oxycarbide thin films obtained with monomethyl-silane by hot-wire chemical vapor deposition[J]. J Alloys Compd, 2019, 780: 341–346.

[12] DING Y, SHIRAI H, HE D. White light emission and electrical properties of silicon oxycarbide-based metal-oxide-semiconductor diode[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(8): 2513–2515.

[13] TABASSUM N, NIKAS V, FORD B, et al. Time-resolved analysis of the white photoluminescence from chemically synthesized $SiC_xO_y$ thin films and nanowires[J]. Appl Phys Lett, 2016, 109(4): 043104.

[14] JEONG H, SEO S Y, SHIN J H. Excitation mechanism of visible, $Tb^{3+}$ photoluminescence from Tb-doped silicon oxynitride[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(16): 161910.

[15] GALLIS S, HUANG M, KALOYEROS A E. Efficient energy transfer from silicon oxycarbide matrix to Er ions via indirect excitation mechanisms[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(16): 161914.

[16] BELLOCCHI G, IACONA F, MIRITELLO M, et al. SiOC thin films: an efficient light source and an ideal host matrix for $Eu^{2+}$ ions[J]. Opt Express, 2013, 21(17): 20280.

[17] LIN Z X, GUO Y Q, SONG C, et al. Influence of the oxygen content in obtaining tunable and strong photoluminescence from low-temperature grown silicon oxycarbide films[J]. J Alloys Compd, 2015, 633: 153–156.

[18] LIN Z X, GUO Y Q, SONG J, et al. Effect of thermal annealing on the blue luminescence of amorphous silicon oxycarbide films[J] J Non-Cryst Solids, 2015, 428: 184−188.

[19] LIN Z X, LI H F, HUANG R, et al. Defect Emission and Optical Gain in $SiC_xO_y$: H Films[J]. ACS Appl Mat Interfaces, 2017, 9(27): 22725–22731.

[20] CHEN Z, WANG Y, ZOU Y, et al. Origin of the blue photoluminescence from $SiO_2$(SiC)/SiC on Si substrate[J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(14): 141913.

[21] SONG D, CHO E C, CHO Y H, et al. Evolution of Si (and SiC) nanocrystal precipitation in SiC matrix[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(12): 3824–3830.

[22] ZHANG H, XU Z. Structural and optical properties of four–hexagonal polytype nanocrystalline silicon carbide films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition technique[J]. Thin Solid Films, 2004, 446(1): 99–105.

[23] 赵颖, 汤洋. 铟掺杂调控氧化锌纳米柱的密度与光学带隙[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1439–1445.
ZHAO Ying, TANG Yang. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(10): 1439–1445.

[24] TAVSANOGLU T, ZAYIM E O, AGIRSEVEN O, et al. Optical, electrical and microstructural properties of SiC thin films deposited by reactive dc magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2019, 674: 1–6.

[25] ZHANG P, CHEN K, LIN Z, et al. The role of N–Si–O bonding configurations in tunable photoluminescence of oxygenated amorphous silicon nitride films[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(23): 231103.

[26] 谢会东, 郭韬, 苏彬彬, 等. $La_{2-x-y}MgTiO_6$:$xBi^{3+}$,$yEu^{3+}$荧光粉的性能和能量传递[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(8): 1160–1166.
XIE Huidong, GUO Tao, SU Binbin, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(8): 1160–1166.

[27] SONG C, RUI Y, WANG Q, et al. Structural and electronic properties of Si nanocrystals embedded in amorphous SiC matrix[J]. J Alloys Compd, 2011, 509(9): 3963–3966.

[28] GRILL A. Plasma enhanced chemical vapor deposited SiCOH dielectrics: from low-K to extreme low-K interconnect materials[J]. J Appl Phys, 2003, 93(3): 1785–1790.

[29] GALLIS S, NIKAS V, SUHAG H, et al. White light emission from amorphous silicon oxycarbide (α-$SiC_xO_y$) thin films: Role of composition and postdeposition annealing[J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(8): 081905.