

纳米非晶硅薄膜的界面发光特性*

傅广生[†] 张江勇 丁文革 吕雪芹 于 威

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

摘要: 采用螺旋波等离子体增强化学气相沉积(HWP-CVD)技术沉积了不同氢稀释比的富硅氢化非晶氮化硅($a\text{-SiN}_x\text{:H}$)薄膜,并利用光致发光(PL)和光致发光激发(PLE)谱技术对其发光特性进行了研究.结果显示,所有样品发光均表现为两个带的叠加:一个发光带随氢稀释比增大而发生蓝移,另一个发光带则固定在2.9eV左右.前者关联于镶嵌在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 基质内非晶纳米硅颗粒的界面发光,后者来源于 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 基质相关的局域态中电子和空穴对的辐射复合.并结合所沉积薄膜的吸收特性,分析了缺陷态和界面态对薄膜中非晶纳米硅界面发光特性的影响.

关键词: 纳米非晶硅; PL; PLE; 吸收谱; 界面发光

PACC: 6146; 7855; 7865

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0091-04

1 引言

1990年Canham^[1]观测到多孔硅的强室温可见光发射,1992年Koshida和Koyama^[2]成功实现了多孔硅室温电致可见发光,极大地激发和鼓舞了人们探索低维纳米硅基发光材料与器件以实现全硅光电子集成的兴趣和信心^[1~4].因此,采用不同结构和制备方法制备具有高发光效率且与现代成熟的半导体工艺兼容的硅基发光材料已成为人们研究的热点,其中以氮化硅为镶嵌基质的硅基纳米结构因其较好的界面特性、高的发光效率以及有利于电致发光器件实现的较低隧穿势垒,近年来已受到人们的广泛关注.目前,通过调整纳米硅结构,虽然已经实现了镶嵌在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 基质中纳米硅全波段的可见光发射^[4~7],但是其较低的发光效率远不能满足实用要求.因此,如何提高纳米硅镶嵌结构的发光效率已成为当前所面临的首要问题.事实上,当前制约纳米硅发光效率提高的主要原因在于,对纳米硅镶嵌结构发光机制认识不足,找不出制约纳米硅发光的真正原因.由于纳米硅镶嵌结构独特的结构特性,纳米硅的发光不仅仅与纳米硅本身有关,纳米硅与 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 基质的界面特性也将对发光过程产生重要影响.同时,由于 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 基质本身存在的辐射复合中心也贡献于薄膜的发光,从而使得纳米硅镶嵌结构薄膜的发光机制更加复杂.因此,采取合适的手

段,对纳米硅镶嵌结构的发光特性进行深入的分析,探索其发光机理,对提高纳米硅薄膜发光效率,最终实现高效稳定发光具有重要意义.

本文利用PL谱以及PLE谱对镶嵌在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 中纳米非晶硅薄膜光发射以及电子跃迁特性进行了分析,研究了缺陷态和界面态对纳米非晶硅界面发光的影响.

2 实验

采用螺旋波等离子体增强化学气相沉积(HWP-CVD)技术,以 SiH_4 和经Ar稀释的 N_2 作为反应气体,在单晶硅片(100)和石英衬底上沉积了一组富硅 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜.实验中,沉积气压保持在0.5Pa左右,衬底温度为300℃,Ar流量为0.75sccm, SiH_4 和 N_2 流量均为0.5sccm,氢稀释比($R_H = [\text{H}_2]/([\text{SiH}_4] + [\text{N}_2])$)分别为10,15和30.

TEM和Raman散射谱研究已经证明^[8],所沉积薄膜呈现纳米硅镶嵌复合结构,纳米硅以纳米非晶硅形式非连续的分布在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 基质中.PL谱和PLE谱测量分别采用功率为10mW的325nm He-Cd激光器和150W氙灯作为激发光源,对沉积在硅衬底上的样品进行测量.通过测量沉积在石英衬底上样品的透射谱、反射谱,得到薄膜的透过率 T 和反射率 R ,然后采用 $T/(1-R)$ 消干涉法计算得到薄膜的吸收系数 α .

* 河北省自然科学基金资助项目(批准号:E2006000999, E2004000119)

[†] 通信作者. Email: dwg@mail.hbu.cn

2006-12-11 收到, 2006-12-18 定稿

3 结果与讨论

图 1 为不同氢稀释比三个样品的光吸收谱. 可以看出, 吸收谱存在着明显的指数吸收边, 并且在吸收边的低能部分出现一个吸收平台, 即次带吸收. 随着氢稀释比的增大, 样品的吸收边逐渐蓝移, 次带吸收逐渐减弱. 吸收边的蓝移意味着薄膜的带隙增大, 这可能是由于随着氢稀释比的增大, 氢对 SiH_4 稀释的作用增强, 薄膜中 N 含量增加, 纳米硅颗粒尺寸减小, 从而引起纳米硅量子限制效应增强的结果. 而次带吸收反映的是纳米硅的表面态和缺陷态密度, 缺陷越多, 次带吸收的带尾越高, 因此, 次带吸收的减弱表明, 随着氢稀释比的增大, 薄膜中的缺陷得到了有效的钝化, 纳米硅与 a-SiN_x 基质的界面特性得到了改善.

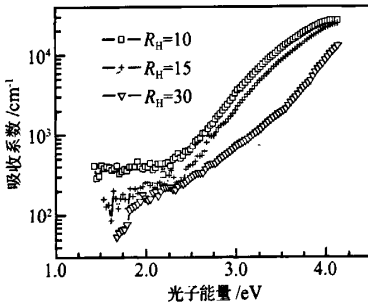


图 1 富硅 a-SiN_x :H 薄膜的光吸收谱

Fig. 1 Optical absorption spectra of Si-rich a-SiN_x :H films

以功率为 10mW 的 325nm He-Cd 激光器作为激发光源, 测量了单晶硅衬底上样品的 PL 谱. 三个样品均表现出较强的室温可见发光, 发光强度随氢稀释比增大而增强, 其峰值波长处 PL 强度比为 1:1.27:2.20. 图 2 为不同氢稀释比样品归一化的室温 PL 谱. 可以看出, 三个样品的发光谱均表现为两个带的叠加: 一个发光带随氢稀释比增大而发生蓝移, 另一个发光带则固定在 2.9eV 左右. 结合所沉积薄膜的结构特性, 样品的发光行为可作如下解释: 发光峰位随氢稀释比增大而发生蓝移的发光带可能来源于薄膜中的纳米硅颗粒, 固定不变的发光带可能与包围纳米硅的 a-SiN_x :H 基质有关, 而发光强度随氢稀释比增大而增强可能与薄膜中缺陷态密度的降低有关. 由于纳米硅和 a-SiN_x :H 镶嵌复合结构薄膜独特的结构特性, 这些纳米尺度的非晶硅颗粒以及包围它的 a-SiN_x 介质都有可能贡献于薄膜的发光. 同时也应注意到, 样品中还存在着相当数量的缺陷, 尤其是硅/氮化硅界面处, 可能存在着

大量 Si 悬键, 这些悬键构成的非辐射复合中心也将对其发光特性产生重要影响.

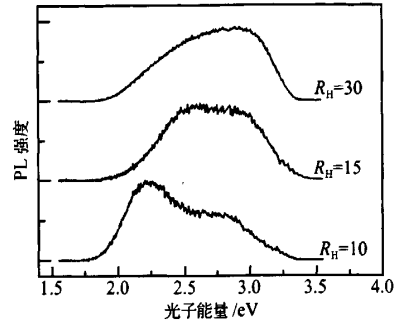


图 2 富硅 a-SiN_x :H 薄膜的 PL 谱

Fig. 2 PL spectra of Si-rich a-SiN_x :H films

样品的 PLE 谱分析结果也支持以上观点. 图 3 为不同氢稀释比样品 2.5eV 发光的 PLE 谱. 三个样品 PLE 谱均存在一个基本不变的和随氢稀释比增大而发生蓝移的 PLE 峰. 基本不变的 PLE 峰位于 4.4eV 左右, 它可能与 Takashi Noma 等人^[11]所观察到的 SiON 薄膜和 a-SiN_x :H 薄膜 2.6~2.9eV 发光具有相同的来源, 都来源于 Si-N 键相关的局域态中电子和空穴的辐射复合; 而随氢稀释比增大而发生蓝移的激发带可能与纳米硅的连续态相关. 另外, 在 $R_H = 10$ 的样品中, 还存在一个位于 3.85eV 的激发带, 而在较高氢稀释比的样品中并未观察到, 该激发带可能关联于薄膜中的某些缺陷态, 而仅在 $R_H = 10$ 的样品中观察到此激发带可能是由于薄膜中的缺陷态密度随着氢稀释比的增大而有所降低所致.

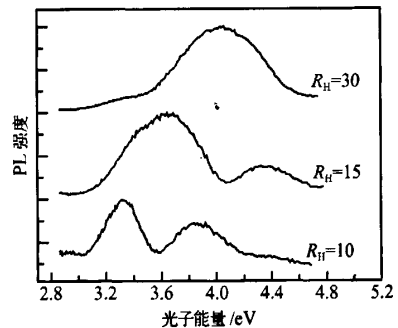


图 3 富硅 a-SiN_x :H 薄膜 2.5eV 发光的 PLE 谱

Fig. 3 PLE spectra of Si-rich a-SiN_x :H films monitored at 2.5eV

对于纳米硅镶嵌结构薄膜, 不同发光带载流子的产生机制各不相同, 因此, 可以通过改变激发光

子能量 E_{α} 来激发不同的发光带,这对于澄清纳米硅的发光机理不失为一个有效的方法.图4为3个样品在150W 氙灯激发下的PL谱.3个样品的激发光子能量分别与PLE谱中与纳米硅相关的PLE峰值处所对应的光子能量相对应,因此,可以认为所观察到的发光主要反映的是薄膜中纳米硅的发光行为.很明显,图4中所观察到的发光带与图2中可变的发光带符合得很好.值得注意的是,对于这3个样品,其激发和发光之间均存在着较大的(大于1eV)Stokes 位移,而如此大的Stokes 位移仅仅用量子限制效应发光模型是难以解释的.PL 包括光激发和光发射两个过程,二者之间存在大的Stokes 位移意味着:最大吸收振子强度的态并不是电子、空穴复合的态,载流子的产生和复合可能发生在不同的场所.Xie 等人^[12]在研究多孔硅发光的过程中也发现了PL 和PLE 峰之间存在着较大的Stokes 位移,并将其归因于载流子的量子限域效应激发表面局域态发光.因此,可以认为所观察到的纳米硅的发光可能来源于镶嵌在 a-SiN_x:H 基质内非晶纳米硅相关的界面态发光.

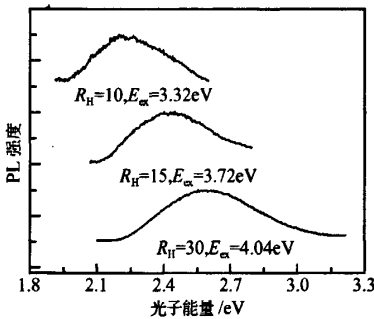


图4 镶嵌在 a-SiN_x:H 中非晶纳米硅相关的 PL 谱

Fig.4 PL spectra related to the a-Si clusters embedded in a-SiN_x:H

纳米晶硅和多孔硅的研究已经表明,硅的纳米结构中存在着大量的纳米硅表面态和缺陷态,并且浅的界面态能级可以跟随导带底一起移动,这些表面态和缺陷态被认为对纳米硅的发光峰位及发光线形具有显著影响.图5给出了不同氢稀释比样品的PL谱和光吸收谱的对比.可以看出,对于RH=10的样品,其发光谱基本位于反映表面态和缺陷态振子吸收强度的次带吸收区域,随着氢稀释比的增大,发光谱逐渐深入到了指数吸收区.该结果表明,随着氢稀释比的增大,薄膜中缺陷态和表面态的减少对薄膜发光产生了重要的影响:一方面,由于非辐射复合中心的减少,使得薄膜的发光强度显著增强;另一方面,由于深能级发光中心的减少,导致样品的发光峰位有所蓝移.

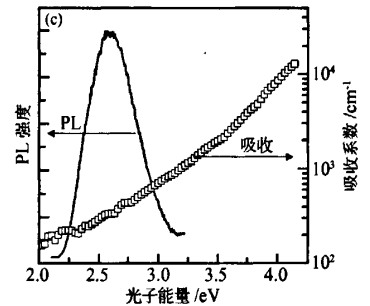
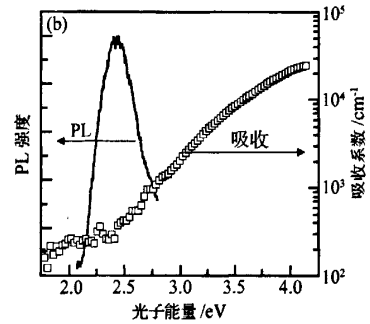
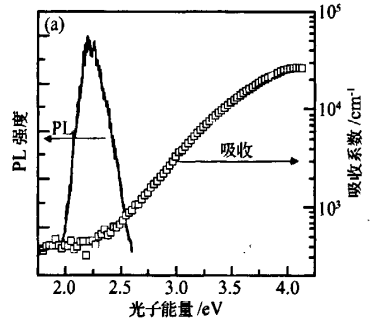


图5 镶嵌在 a-SiN_x:H 中的非晶纳米硅的 PL 谱与光吸收谱的比较 (a)RH=10;(b)RH=15;(c)RH=30

Fig.5 PL spectra and optical absorption spectra of a-Si clusters embedded in a-SiN_x:H (a)RH=10;(b)RH=15;(c)RH=30

由以上分析可以得出,镶嵌在 a-SiN_x:H 基质中的纳米非晶硅的发光主要表现为量子限制效应激发界面发光.纳米硅的表面态作为电子和空穴的陷阱,载流子在内部激发后弛豫到表面局域态复合发光,发光能量低于纳米硅能隙,吸收和发光之间存在较大的Stokes 位移.同时,纳米硅和 a-SiN_x:H 界面处存在的缺陷态也对发光的峰位和强度产生重要影响.

4 结论

采用 HWP-CVD 技术制备了一组不同氢稀释

比的富硅 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜,并对其室温发光特性进行了研究. PL 谱结果显示,所有样品发光均表现为两个带的叠加:一个发光带随样品氢稀释比增大而发生蓝移,另一个发光带则固定在 2.9eV 左右. 通过 PLE 谱的分析,认为变化的发光带起因于镶嵌在薄膜中的纳米非晶硅颗粒的界面发光,而固定不变的发光带关联于包围纳米硅的 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 基质. 通过分析薄膜吸收和发光的关系,并结合薄膜的结构特性,探讨了纳米非晶硅的量子限制效应以及界面态和缺陷态在发光过程中所起的作用.

参考文献

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(10):1046
- [2] Koshida N, Koyama H. Visible electroluminescence from porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1992, 60(3):347
- [3] Pavasi L, Negro L D, Mazzoleni C, et al. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 2000, 408(6811):440
- [4] Park N M, Kim T S, Park S J. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(17):2575
- [5] Zing W P, Chang Y R, Hwang H L. White electroluminescence from hydrogenated amorphous- SiN_x thin films. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(16):2839
- [6] Wang Y Q, Chen W D, Liao X B, et al. Amorphous silicon nanoparticles in compound films grown on cold substrates for high-efficiency photoluminescence. *Nanotechnology*, 2003, 14:1235
- [7] Yang M S, Cho K S, Jhe J H, et al. Effect of nitride passivation on the visible photoluminescence from Si-nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(16):3408
- [8] Fu Guangsheng, Yang Yanbin, Yu Wei, et al. Silicon nanoparticles in $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ prepared by HWP-CVD. *International Journal of Modern Physics B*, 2005, 19(15~17):2704
- [9] Chen Kunji, Ma Zhongyuan, Huang Xinfan, et al. Comparison between light emission from Si/ SiN_x and Si/ SiO_2 multilayers: role of interface states. *J Non-Cryst Solids*, 2004, 338~340:448
- [10] Seol K S, Watanabe T, Fujimaki M, et al. Time-resolved photoluminescence study of hydrogenated amorphous silicon nitride. *Phys Rev B*, 2000, 62(3):1532
- [11] Noma T, Seol K S, Kato H, et al. Origin of photoluminescence around 2.6~2.9eV in silicon oxynitride. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(13):1995
- [12] Xie Y H, Wilson W L, Ross F M, et al. Luminescence and structural study of porous silicon films. *J Appl Phys*, 1992, 71(5):2403

Analysis of Interface Luminescence in Nano-Sized Amorphous Silicon*

Fu Guangsheng[†], Zhang Jiangyong, Ding Wenge, Lü Xueqin, and Yu Wei

(College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Nano-sized amorphous silicon (a-Si) clusters embedded in silicon nitride ($a\text{-SiN}_x\text{:H}$) films with different hydrogen dilution ratio were prepared by helicon wave plasma-enhanced chemical vapor deposition (HWP-CVD) technique. The luminescence characteristics of the deposited films have been investigated by photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) measurements at room temperature. Two strong PL bands have been observed from every film. The one blue-shifted with the optical band gap increasing is due to recombination of carriers generating in the a-Si clusters, while the other located at about 2.9eV attributes to luminescence from localized state related to silicon nitride matrix surrounding the a-Si clusters. In conjunction with the absorption properties, the influence of the defect and the surface states between a-Si clusters and $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ matrix on the interface luminescence of a-Si clusters has been analysed.

Key words: amorphous silicon; PL; PLE; absorption spectra; interface luminescence

PACC: 6146; 7855; 7865

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0091-04

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (Nos. E2006000999, E2004000119)

[†] Corresponding author. Email: dwg@mail.hbu.cn

Received 11 December 2006, revised manuscript received 18 December 2006

©2007 Chinese Institute of Electronics