

SiO₂ 膜的薄层化对自组织生长 Si 纳米量子点发光特性的影响

彭英才^{1,2} 竹内耕平³ 稲毛信弥³ 宫崎诚一³

(1 河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

(2 中国科学院半导体研究所 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

(3 日本广岛大学电气工学系, 大学院先端物质科学研究所)

摘要: 采用低压化学气相沉积方法, 依靠纯 SiH₄ 气体的热分解反应, 在 SiO₂ 表面上自组织生长了 Si 纳米量子点。实验研究了 SiO₂ 膜的薄层化对 Si 纳米量子点发光特性的影响。结果表明, 当 SiO₂ 膜厚度减薄至 6nm 以下时, Si 纳米量子点中的光生载流子会量子隧穿超薄 SiO₂ 层, 并逃逸到单晶 Si 衬底中去, 从而减少了光生载流子通过 SiO₂/Si 纳米量子点界面区域内发光中心的辐射复合效率, 致使光致发光强度明显减弱。测试温度的变化对 Si 纳米量子点发光特性的影响, 则源自于光生载流子通过 SiO₂/Si 纳米量子点界面区域附近非发光中心的非辐射复合所产生的贡献。

关键词: 自组织生长; Si 纳米量子点; 超薄 SiO₂ 层; 光致发光

EEACC: 2530C; 2530F; 4220

中图分类号: O471.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)03-0267-05

1 引言

近年, 各类硅基纳米微晶材料的自组织生长及其量子功能器件制备的研究, 正在受到人们的普遍重视^[1~3]。作为一种镶嵌介质, SiO₂ 膜在各类硅基纳米材料, 如电化学阳极氧化多孔硅、激光烧蚀沉积 Si 纳米微粒以及自组织生长 Si 纳米量子点等的制备中显示出潜在的应用前景^[4~6]。在这类 Si 纳米结构材料中, SiO₂ 膜不仅起着一种表面钝化作用, 而且还对其发光特性, 如光致发光(PL) 和电致发光(EL) 等有着重要贡献。迄今, 所提出的各种与纳米微晶 Si/SiO₂ 界面特性相关的发光模型就是一个明显例证^[7]。

除此之外, 当 SiO₂ 膜薄至一定厚度时, 它还可以充当一个隧穿势垒层, 由此对 Si 纳米微晶的输运性质和发光特性产生直接影响。1997 年, Fukuda 等人^[8]首先发现了由自组织生长制备的 Au/1nm SiO₂/Si 纳米量子点/1nm SiO₂/c-Si 双势垒结构中

的负电导特性, 从而为硅基共振隧穿量子器件的制作提供了重要实验依据。2000 年, Canham^[9] 和 Pavesi 等人^[10]同时提出了采用 Si 纳米微晶作为发光有源区实现 Si 激光器的构想。最近, Khriachtchev^[11]等人实验研究了 Si/SiO₂ 晶格结构的光增益特性, 发现短的粒子数反转寿命允许在 Si/SiO₂ 晶格结构中产生一个短的放大光脉冲。这些研究结果都显示出, 高质量的超薄 SiO₂ 层也将会对未来 Si 电注入发光器件的制作具有重要的实际意义。

近年, Nakagawa 等人^[12]采用低压化学气相沉积(LPCVD)方法, 依靠纯 SiH₄ 气体分子的表面热分解作用, 成功地在 SiO₂ 表面上自组织生长了 Si 纳米量子点。本文中, 我们进一步考察了 SiO₂ 膜的薄层化对 Si 纳米量子点 PL 特性的影响, 同时给出了该量子点的 PL 特性与测试温度的依赖关系。

2 实验方法

实验采用 n 型(100) 单晶 Si(c-Si) 作为衬底材

彭英才 男, 1948 年出生, 教授, 博士生导师, 目前主要从事 Si 基纳米薄膜材料的结构与物性研究。

2001-06-19 收到, 2001-10-31 定稿

©2002 中国电子学会

料。首先,采用配比为 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 0.15 : 3 : 7$ 的溶液,对 c-Si 衬底进行化学清洗。然后,在 1000°C 的温度下在其表面热生长一层厚度为 10nm 的 SiO_2 膜。接着,用浓度为 0.1% 的 HF 溶液,在严格控制时间的条件下对 SiO_2 膜进行逐层腐蚀,以获得具有不同厚度的超薄 SiO_2 膜(以下称之为衬底 SiO_2 层)。在此化学配比浓度下,其腐蚀速率约为 0.3nm/min 。而后采用 LPCVD 方法,依靠纯 SiH_4 气体的热分解反应,在具有不同厚度的 SiO_2 膜表面上自组织生长 Si 纳米量子点。具体工艺条件是,生长温度为 $560\sim 590^\circ\text{C}$,反应气压为 26.67Pa ,沉积时间为 1min。所形成的 Si 纳米量子点的密度与高度由原子力显微镜(AFM)测定,其值分别为 $3.8 \times 10^{11}\text{cm}^{-2}$ 和 $3\sim 4\text{nm}$ 。图 1 是在此工艺条件下生长的一典型 Si 纳米量子点样品的室温 AFM 像。为了对 Si 纳米量子点的表面进行保护,最后在其上生长一层厚度约为 1.8nm 的 SiO_2 膜(以下称之为表面 SiO_2 层)。Si 纳米量子点 PL 特性的测量,是采用波长为 325nm ,功率密度为 70mW/cm^2 的 He-Cd 激光器,在 $300\sim 13\text{K}$ 温度范围内进行的。

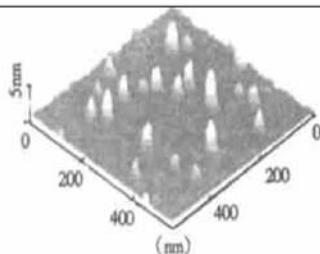


图 1 一个典型 Si 纳米量子点样品的 AFM 像

Fig. 1 AFM image of a typical Si nanoquantum dots sample

3 结果与讨论

3.1 衬底 SiO_2 层厚度对 PL 特性的影响

图 2 是在室温下测得的在具有不同衬底 SiO_2 层厚度上自组织生长的 Si 纳米量子点的 PL 特性。由图可见,其 PL 峰值能量为 1.40eV ,是一种典型的红外发光。同时,除了发光强度随 SiO_2 层厚度变薄而减弱之外,谱峰位置没有发生明显变化。图 3 分别示出了在 575°C 和 580°C 两种不同衬底温度下自组织生长 Si 纳米量子点的 PL 积分强度与衬底 SiO_2 层厚度的依存关系。由图可以看出,当 SiO_2 膜

厚度由 9nm 减薄至 6nm 时,PL 积分强度基本上无明显变化。而当 SiO_2 膜厚度由 6nm 减薄至 3nm 时,PL 积分强度呈线性减弱趋势,其减小幅度约达一个数量级以上。这是由于随着 SiO_2 膜的逐渐变薄,由光激发而在 Si 纳米量子点中产生的光生载流子,将通过超薄 SiO_2 层量子隧穿到单晶 Si 衬底的缘故。

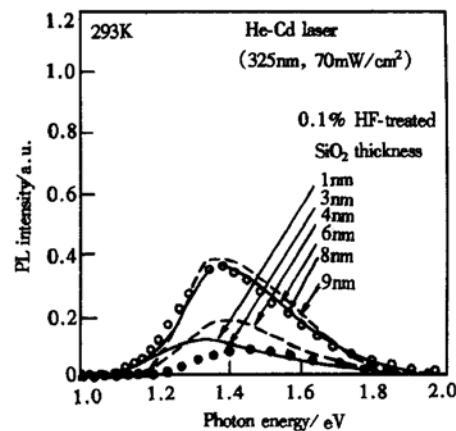


图 2 具有不同衬底 SiO_2 层厚度的 Si 纳米量子点的室温 PL 特性

Fig. 2 PL spectra of Si nanoquantum dots with different SiO_2 thickness at room temperature

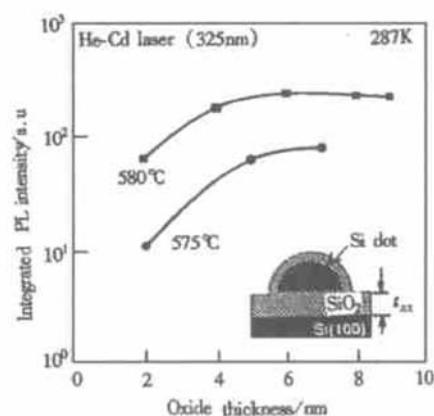


图 3 PL 积分强度随衬底 SiO_2 层厚度的变化

Fig. 3 Changes of PL integrated intensity with SiO_2 thickness

我们可以借助图 4 示出的模型,对光生载流子的量子隧穿过程进行简单分析^[9, 10]。由于采用 LPCVD 自组织生长的 Si 纳米量子点,是一种典型的零维小量子体系材料,因此会在其导带和价带形成具有一定能量间隔的量子化能级。而且,量子点的尺寸越小,其量子化能级间距越大。当采用具有一定

波长和一定功率密度的激光照射生长样品时,会在 Si 纳米量子点中激发出大量的光生载流子,而后这些光生载流子会从较高的量子化能级热弛豫到较低的量子化能级。此时如果 SiO_2 膜具有足够的厚度,它可以有效地阻挡光生载流子隧穿过 SiO_2 层,并使其在 SiO_2/Si 纳米量子点界面区域的发光中心形成辐射复合,从而产生光致发光现象^[11]。这时 SiO_2 膜起着一个“阻挡势垒层”的作用。然而,当 SiO_2 膜通过腐蚀减薄至一定厚度时,按照量子力学的隧穿原理,导带中电子的波函数会扩展到 SiO_2 层中,甚至扩展过整个 SiO_2 层。换言之,此时热弛豫到较低量子化能级上的光生载流子,除一部分在 Si 纳米量子点/ SiO_2 层界面区域中的发光中心辐射复合之外,大部分将会量子隧穿过超薄 SiO_2 层而逃逸到单晶 Si 衬底中去,从而减少了光生载流子通过 SiO_2/Si 纳米量子点界面区域内发光中心的辐射复合效率。这时 SiO_2 膜将起着一个“隧穿势垒层”的作用。光生载流子的量子隧穿几率灵敏地依赖于 SiO_2 层的厚度。亦即随着 SiO_2 膜的逐渐减薄,将会有更多的光生载流子量子隧穿到单晶 Si 中去,从而使 PL 积分强度明显减弱。当然,也存在上述过程的逆过程,即单晶 Si 中的光生载流子会隧穿过 SiO_2 层而进入到 Si 纳米量子点中去。但对于我们所采用的样品而言,这一过程将不会起主导作用。

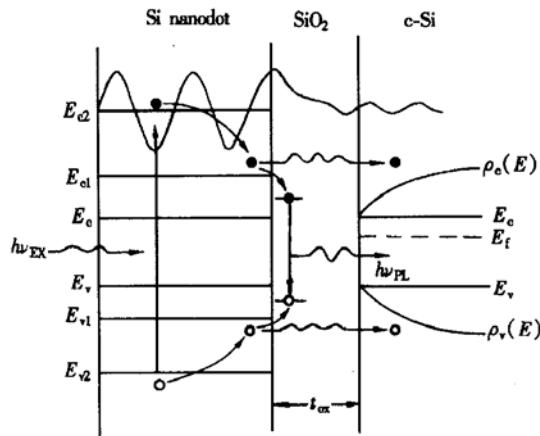


图 4 光生载流子通过超薄 SiO_2 层的隧穿过程

Fig. 4 Tunnel process of photogenerated carriers through ultrathin SiO_2 layers

3.2 测试温度对 PL 特性的影响

一般而言,测试温度会影响纳米微晶材料的发光特性,图 5 示出了 PL 积分强度随测试温度的变

化。由图可见,当温度为 77~130K 时,PL 积分强度具有相对较大的值,而且几乎不随温度而发生变化,这是由于在此温度范围内, Si 纳米量子点内的光生载流子通过 SiO_2/Si 纳米量子点界面区域内发光中心的辐射复合占据着主导地位。而当温度低于 77K 和高于 130K 时,PL 积分强度均将有不同程度的减弱,这意味着此时光生载流子通过 SiO_2/Si 纳米量子点界面区域附近非发光中心的非辐射复合,开始对 PL 特性产生贡献。不过二者的贡献方式则因温度不同而相异。当温度高于 130K 时,由于光生载流子的热弛豫作用较强,使得光生载流子通过非发光中心的非辐射复合速度与频率加快;而当温度低于 77K 时,由于光生载流子的热弛豫作用较弱,使得光生载流子通过非发光中心的非辐射复合过程与次数增多。除此以外,如果此时 He-Cd 激光器的光激发强度较高,有可能在 SiO_2/Si 纳米量子点界面区域内引起缺陷而产生陷阱,这样由于光生载流子被陷阱俘获而使发光强度减弱。这一实验结果直接证实, Si 纳米量子点的光致发光过程,实际上是在一定温度下,光生载流子通过发光中心的辐射复合与通过非发光中心的非辐射复合相互竞争的结果。

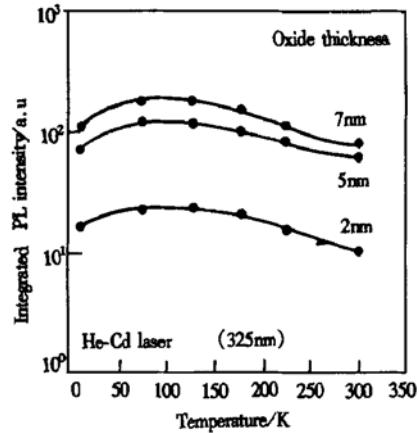


图 5 PL 积分强度随测试温度的变化

Fig. 5 Changes of PL integrated intensity with measured temperatures

4 结论

采用 LPCVD 方法在 SiO_2/Si 衬底表面上,自组织生长了密度为 $3.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 和高度为 3~4nm 的 Si 纳米量子点。实验研究了 SiO_2 膜的薄层化对其光致发光特性的影响。结果指出,当衬底 SiO_2 膜薄于 6nm 以下时,由于 Si 纳米量子点中光生载流

子通过超薄 SiO_2 层的量子隧穿作用, 将使其光致发光强度减弱。而测试温度变化对光致发光特性的影响则归因于光生载流子的非辐射复合所产生的贡献。本研究结果对采用 Si 纳米微晶的电致发光器件, 如发光二极管和未来 Si 激光器的制作具有重要的实际意义。

参考文献

- [1] Wang Yadong, Huang Jingyun, Ye Zhizhen, et al. Optical characterization of Ge quantum dots grown porous silicon by UHV/CVD. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22: 1116[王亚东, 黄靖云, 叶志镇, 等. 多孔硅上生长 Ge 量子点的光学特性. 半导体学报, 2001, 22: 1116]
- [2] Miyazaki S, Hamamoto Y, Yoshida E, et al. Control of self-assembling formation of nanometer silicon dots by low pressure chemical vapor deposition. Thin Solid Films, 2000, 369: 55
- [3] Baron T, Gentile P, Magnea N, et al. Single-electron charging effect in individual Si nanocrystals. Appl Phys Lett, 2001, 79: 1175
- [4] Bisi O, Ossicini S, Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. Surface Science Reports, 2000, 38: 1
- [5] Peng Yingcai, Fu Guangsheng, Han Li, et al. Laser ablated deposition and visible light emission properties of silicon-based nanometer particles. Laser & Infrared, 2000, 30: 91[彭英才, 傅广生, 韩理, 等. 硅基纳米微粒的激光烧蚀沉积及其可见光发射特性. 激光与红外, 2000, 30: 91]
- [6] Hirano Y, Sato F, Saito N, et al. Fabrication of nanometer sized Si dot multilayers and their photoluminescence properties. J Non-Crystalline Solids, 2000, 266~ 269: 1004
- [7] Peng Yingcai. Progress of study on light emission properties of Si-based nanometer materials. Chinese J Quantum Electronics, 1999, 16: 1[彭英才. 硅基纳米材料发光特性的研究进展. 量子电子学报, 1999, 16: 1]
- [8] Fukuda M, Nakagawa K, Miyazaki S, et al. Resonant tunneling through a self-assembled Si quantum dot. Appl Phys Lett, 1997, 70: 2291
- [9] Canham L. Gaining light from silicon. Nature, 2000, 408: 411
- [10] Pavesi L, Negro L D, Mazzoleni C, et al. Optical gain in silicon nanocrystals. Nature, 2000, 408: 440
- [11] Khriachtchev L, Räsänen, Norikov S, et al. Optical gain in Si/ SiO_2 lattice: Experimental evidence with nanosecond pulses. Appl Phys Lett, 2001, 79: 1249
- [12] Nakagawa K, Fukuda M, Miyazaki S, et al. Self-assembling formation of silicon quantum dots by low pressure chemical vapor deposition. Mat Res Soc Symp Proc, 1997, 452: 243
- [13] Heikkil L, Kuusela T, Hedman H P. Electroluminescence in Si/ SiO_2 layer structures. J Appl Phys, 2001, 89: 2179

Effects of Thinning SiO_2 Films on Light Emission Properties of Silicon Nanoquantum Dots Formed by Self-Assembled Growth

Peng Yingcai^{1,2}, K. Takeuchi³, S. Inage³ and S. Miyazaki³

(1 College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

(2 State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(3 Department of Electrical Engineering, Graduate School of Advanced Science of Matter, Hiroshima University, Japan)

Abstract: Silicon nanoquantum dots are formed by self-assembled growth on $\text{SiO}_2/c\text{-Si}$ substrates using low-pressure chemical vapor deposition (LPCVD), and the effects of thinning SiO_2 films on light emission properties of silicon nanoquantum dots are experimentally studied for different SiO_2 film thickness. The results indicate that the photoluminescence intensity of silicon nanoquantum dots has a significant reduction when the thickness of SiO_2 films is smaller than 6 nm, implying that photogenerated carriers in silicon nanoquantum dots can tunnel through ultrathin SiO_2 layers, and reach into the $c\text{-Si}$ substrates, which reduce radiative recombinations at light emission centers on the SiO_2/Si -nanoquantum dots interface region. The measured temperature dependences of light emission properties on silicon nanoquantum dots at 300~13K are attributed to contributions of nonradiative recombinations at defect states on the SiO_2/Si -nanoquantum dots interface region.

Key words: self-assembled growth; silicon nanoquantum dots; ultrathin SiO_2 films; photoluminescence

EEACC: 2530C; 2530F; 4220

Article ID: 0253-4177(2002)03-0267-05

Peng Yingcai male, was born in 1948, professor. He is engaged in the research on structure and characteristics of Si-based nanometer film materials.