

在 SiO₂ 中掺 Al 对 Au/纳米(SiO₂/Si/SiO₂)/p-Si 结构电致发光的影响*

王孙涛 陈 源 张伯蕊 乔永萍 秦国刚

(北京大学物理系, 北京 100871)

马振昌 宗婉华

(信息产业部电子第十三研究所 GaAs 集成电路国家实验室, 石家庄 050051)

摘要: 利用射频磁控溅射方法, 制成纳米 SiO₂ 层厚度一定而纳米 Si 层厚度不同的纳米 (SiO₂/Si/SiO₂)/p-Si 结构和纳米 (SiO₂:Al/Si/SiO₂:Al)/p-Si 结构, 用磁控溅射制备纳米 SiO₂:Al 时所用的 SiO₂/Al 复合靶中的 Al 的面积百分比为 1%. 上述两种结构中 Si 层厚度均为 1—3nm, 间隔为 0.2nm. 为了对比研究, 还制备了 Si 层厚度为零的样品. 这两种结构在 900℃ 氮气下退火 30min, 正面蒸半透明 Au 膜, 背面蒸 Al 作欧姆接触后, 都在正向偏置下观察到电致发光 (EL). 在一定的正向偏置下, EL 强度和峰位以及电流都随 Si 层厚度的增加而同步振荡, 位相相同. 但掺 Al 结构的发光强度普遍比不掺 Al 结构强. 另外, 这两种结构的 EL 具体振荡特性有明显不同. 对这两种结构的电致发光的物理机制和 SiO₂ 中掺 Al 的作用进行了分析和讨论.

关键词: 电致发光; 发光中心; 纳米硅

PACC: 7860F; 7866

中图分类号: O472^{*}.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)02-0161-05

1 引言

自从 Dimaria 等^[1]首次报道了 Au/SiO₂ (50nm)/Si-rich Si oxide (20nm)/n-Si 结构的电致发光现象以来, 各种以硅为基础的发光材料, 特别是含纳米硅的富硅二氧化硅结构的电致发光性质得到了广泛的研究^[2-10]. 多孔硅的强可见光发射被发现后^[11], 它的电致发光很快也被观察到^[12, 13]. 我们曾经报道了 Au/自然氧化硅/p-Si^[3] 和 Au/纳米富硅 SiO₂/p-Si^[6] 的电致发光现象. 然而, 对于多孔硅或镶嵌纳米硅颗粒的氧化硅层为基础结构的电致发光的机制, 迄今还没有统一的认识.

我们首次以 SiO₂/Si/SiO₂ 这个纳米双势垒结构 (Nanometer SiO₂/Si/SiO₂ Double-Barrier, 以下

简称 NDB) 替代我们已报道的两种结构中的自然氧化硅或纳米富硅 SiO₂ 而制备出 Au/纳米(SiO₂/Si/SiO₂)/p-Si (Au/NDB/p-Si) 结构, 研究了不退火情况下它的电致发光(EL), 并观察到 EL 峰位和强度随 Si 层厚度增加而振荡的现象^[4]. 本文通过对比研究 SiO₂ 中掺 Al 与未掺的 Au/NDB/p-Si 结构在 900℃ 氮气下退火后的电致发光现象, 分析了在纳米 SiO₂ 中掺 Al 对 Au/NDB/p-Si 结构电致发光的影响, 讨论了这两种结构的电致发光机制.

2 实验过程

衬底选用 100 晶向, 电阻率为 5—9Ω·cm 的 p 型硅. 用 5% 的氢氟酸去掉衬底硅表面的自然氧化层后, 立即置于射频磁控溅射装置中 (ION Tech

* 国家自然科学基金资助项目 (No. 59832100).

王孙涛 男, 1976 年出生, 硕士研究生, 目前从事纳米半导体发光材料研究.

陈 源 男, 1971 年出生, 博士研究生, 目前从事纳米半导体发光材料研究.

1999-12-13 收到, 2000-04-18 定稿

INC MPS-3000FC), 用氩离子束去除硅表面的剩余氧化层. 然后交替使用纯 SiO_2 靶和电阻率为 $\approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n^+ 型 Si 靶, 在硅衬底上淀积 $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ 纳米双势垒结构, 淀积温度为 200°C . 通过改变淀积时间控制 SiO_2 和 Si 层的厚度. 其中挨着硅衬底的 SiO_2 层厚度为 1.5nm , 上层 SiO_2 厚度为 3.0nm , 纳米 Si 层厚由 1nm 变到 3nm , 间隔为 0.2nm , 共 11 种厚度. 为了对比之用, 制备 Si 层厚度为零, 即 NDB 为厚 4.5nm 的 SiO_2 层的样品. 为了制备 SiO_2 中掺 Al 的 NDB 结构(即纳米($\text{SiO}_2:\text{Al}/\text{Si}/\text{SiO}_2:\text{Al}$)/p-Si 结构), 用 SiO_2/Al 复合靶代替纯 SiO_2 靶去淀积 $\text{SiO}_2:\text{Al}$ 层. 其中 Al 靶与整个复合靶的面积比为 1% , 其余制备条件与前述 NDB 样品相同, 例如: 掺 Al 的 NDB 结构中的上层和下层 SiO_2 的厚度也分别为 3nm 和 1.5nm , Si 层也是从 1nm 增加到 3nm , 间隔为 0.2nm , 并淀积了没有 Si 层的厚度为 4.5nm 的 $\text{SiO}_2:\text{Al}$ 层.

将 Si 层厚度不同的 NDB/p-Si 结构和 SiO_2 中掺 Al 的 NDB/p-Si 结构分别在氮气中, 900°C 下退火 30min . 接着在硅衬底背面蒸上一层 Al, 在 530°C 下氮气中合金 10min , 以形成良好的欧姆接触. 最后在所有样品的表面蒸上厚度 $\sim 20\text{nm}$ 的金膜, 制成半透明 Au 膜/纳米($\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$)/p-Si(简称不掺 Al 的 Au/NDB/p-Si)和半透明 Au 膜/纳米($\text{SiO}_2:\text{Al}/\text{Si}/\text{SiO}_2:\text{Al}$)/p-Si(简称 SiO_2 中掺 Al 的 Au/NDB/p-Si)结构.

电致发光测量在室温下进行.

3 实验结果

图 1 是纳米 Si 层厚度不同的不掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构的电致发光谱. 可以清楚地看到 EL 峰位和强度都随着 Si 层厚度的变化而振荡. 纳米 Si 层厚度为零的结构电致发光光谱, 与 Si 层厚度为 2.2nm 和 2.8nm 的结构电致发光光谱相似, 而与纳米 Si 层厚度为 1.4nm 、 2.4nm 和 3nm 的结构光谱有很大差异.

图 2 是纳米 Si 层厚度不同的 SiO_2 中掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构的电致发光谱. 与纳米 Si 层厚度相同的不掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构相比, SiO_2 中掺 Al 结构的发光强度普遍明显增强, 光谱峰位和形状一般也有不同.

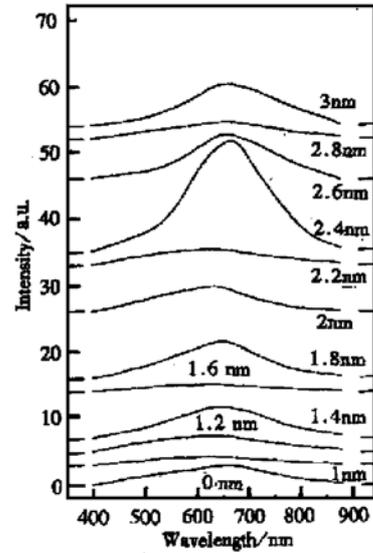


图 1 在正向偏置 8V 下, 纳米 Si 层厚度不同的不掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构的电致发光谱

FIG. 1 EL Spectra of Au/NDB/p-Si Samples with Different Si Layers Under Forward Bias of 8V

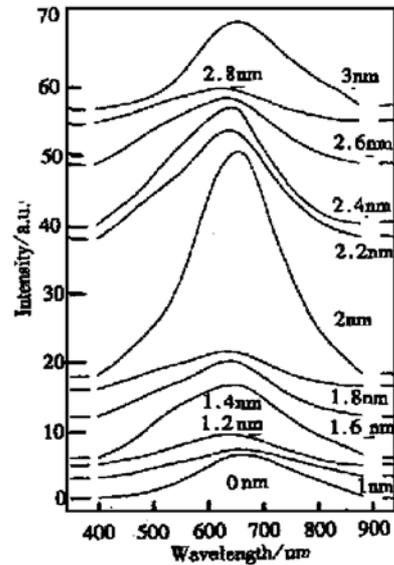


图 2 在正向偏置 8V 下, 纳米 Si 层厚度不同的 SiO_2 中掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构的电致发光谱

FIG. 2 EL Spectra of Au/NDB/p-Si Samples with Different Si Layers Under Forward Bias of 8V

图 3 是不掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构在一定的正向偏置下电致发光的发光峰波长, 强度和电流随纳米 Si 层厚度增加而变化的图. 可以看到该结构的电致发光峰的峰位波长, 发光强度, 以及电流都随纳米 Si 层厚度增加而发生振荡, 而且三者的位相相

同, 即当 Si 层增加时, 如果电流变大, 发光变强, 峰位波长也变长, 当 Si 层进一步增加, 电流变小, 发光变弱, 峰位波长也减少. 在 Si 层厚度为 2.4nm 时, 电流、发光强度和波长同时达到最大值. 还可以看到, Si 层厚度为零的情况, 即 Au/SiO₂/p-Si 结构, 同样发光; 而且, 其发光峰波长, 发光强度和电流都处于 Si 层厚度不同的诸 Au/NDB/p-Si 结构的相应物理量的最大值和最小值之间.

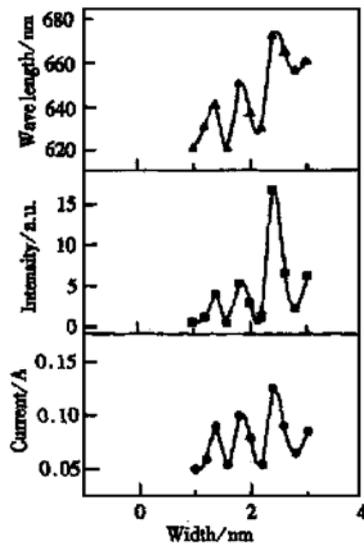


图3 在正向偏置 8V 下, 不掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构的电致发光谱的发光峰波长、发光强度和电流随着纳米 Si 层厚度的增加而变化.

FIG. 3 EL Peak Wavelength, Intensity and Current of the Au/NDB/p-Si Structure as Functions of the Thickness of the Si Layer Under Forward Bias of 8V

图 4 是 SiO₂ 中掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构在一定正向偏置下的电致发光的发光峰波长、发光强度和电流随纳米 Si 层厚度增加而变化的图. 可以看到掺 Al 后, 发光峰波长, 强度及电流仍然随着纳米 Si 层厚度的改变而振荡, 且位相相同. 不同的是: 在纳米 SiO₂ 中掺 Al 后, 发光强度普遍增强, 相同 Si 层厚度的掺 Al 结构为不掺 Al 结构发光强度的 1—15 倍不等, 发光峰波长也有所改变; 另外, SiO₂ 中掺 Al 后, 发光最强的样品所对应的纳米 Si 层不再是 2.4nm 而变为 2.0nm. 纳米 Si 层厚度为零的掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构的发光强度或电流也在掺 Al 的 Si 层厚度不同的诸 Au/NDB/p-Si 结构的发光强度或电流的最大值和最小值之间, 而前者的发光峰波长正好等于掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构中发光峰波长的最长者.

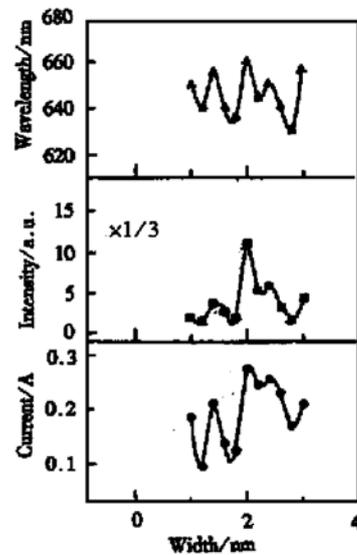


图4 在正向偏置 8V 下, SiO₂ 中掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构的电致发光谱的发光峰波长、发光强度和电流随纳米 Si 层厚度的增加而变化.

FIG. 4 EL Peak Wavelength, Intensity and Current of the Au/NDB:Al/p-Si Structure as Functions of the Thickness of the Si Layer Under Forward Bias of 8V

4 讨论

Dimaria 等在报道 Au/SiO₂(50nm)/Si-rich Si oxide(20nm)/n-Si 结构的电致发光时提出了量子限制模型, 认为是量子限制效应导致纳米硅带隙增宽, 电子和空穴在带隙增宽的纳米硅中辐射复合而发出可见光. 但是用这一模型很难解释我们所观测到的现象. 因为按照量子限制模型, 应该有如下预期: (1) SiO₂ 中掺 Al 不会对 Au/NDB/p-Si 结构的发光有明显影响, 因为很难想象在 SiO₂ 中掺 Al 会改变对发光负责的纳米 Si 层的厚度. (2) 不管掺 Al 与否, Au/SiO₂(4.5nm)/p-Si 结构不应发光, 即使假设 SiO₂ 中有少量纳米 Si 粒, 发光也应远弱于 Au/NDB/p-Si 结构的发光, 因为后者有纳米 Si 层而前者没有; 而且不管掺 Al 与否, Au/SiO₂(4.5nm)/p-Si 和 Au/NDB/p-Si 结构的光谱峰位和形状相差应该很远, 因为前者是零维的纳米 Si 粒发光, 而后者是二维的纳米 Si 层发光. (3) 不管掺 Al 与否, Au/NDB/p-Si 结构发光峰应该随着纳米 Si 层的厚度的增加而红移, 发光强度应随纳米 Si 层厚度的增加而减弱.

然而我们观察到与上述预期相径庭的实验结

果: (1) 在 SiO_2 中掺 Al 之后 Au/NDB/p-Si 结构的电致发光有明显变化, 发光强度普遍增强(最多增为 15 倍), 发光强度最大值对应的 Si 层厚度也由不掺 Al 的 2.4nm 变为掺 Al 的 2.0nm. (2) 不管掺 Al 与否, Au/ SiO_2 (4.5nm)/p-Si 结构也有相当强度的电致发光, 而且发光强度处于 Si 层厚度不同的诸 Au/NDB/p-Si 结构的发光强度的最大值和最小值之间. (3) 不管掺 Al 与否, Au/NDB/p-Si 结构的发光峰波长并不随纳米 Si 层的厚度的增加而单调地红移, 且发光强度也不随纳米 Si 层厚度的增加而单调地减弱, 而都是振荡的.

我们认为虽然量子限制效应在发光中起了重要作用, 但是发光主要来源于 SiO_2 中的发光中心, 由 Au 电极注入的电子和由 p-Si 注入到 NDB 中的空穴主要通过 SiO_2 层发光中心复合发光. 但如果 SiO_2 中只有一种发光中心, 发光波长是固定的, 不会随纳米 Si 层的改变而振荡. 实际 SiO_2 中有多种发光中心, 假设发光波长处于 $\sim 620\text{nm}$ 和 $\sim 700\text{nm}$ 之间的主要发光中心有两种, 分别记做 LC1 和 LC2, LC1 发光波长较长且发光效率较高, LC2 发光波长较短且发光效率较低.

对于 Au/NDB/p-Si 结构, 由金电极注入的电子和 p-Si 注入的空穴在 NDB 中复合而发光. 具体过程很可能是这样的: 由金电极注入电子的电子波到达后一个 Si/ SiO_2 界面时部分波被反射回来, 反射波与入射波在纳米 Si 层里发生干涉, 干涉的具体情况与纳米 Si 层厚度有关, 从而电子电流大小随纳米 Si 层的厚度增加而发生振荡. 类似地空穴电流和总电流(电子和空穴电流之和) I 也就随纳米 Si 层厚度改变而振荡. 总电流 I 振荡变化引起 IR 的振荡, 其中 R 是 Au/NDB/p-Si 结构的串联电阻; Au/NDB/p-Si 二极管有源区的电压降($V - IR$) 也随着纳米 Si 层厚度的增加而振荡, 其中 V 是加在二极管二端的电压. 当电流 I 达极大时, 二极管有源区的电压降达极小, 此时金属的费米能级和 p 型硅中的费米能级相差极小, 注入的电子和空穴难于在发光波长较短(即上下两能级差较大)的 LC2 能级上复合发光, 而只能在发光波长较长的 LC1 上复合发光, 由于 LC1 的发光效率较高, 因此发光峰波长和强度同时达到极大. 电流变小时, 金属的费米能级和 p 型硅中的费米能级相差变大, 注入的电子和空穴可在 LC1 和 LC2 两种发光中心上复合发光, 发光强度变小, 发光峰波长也变短. 对于 Si 层为 2.4nm 时, 电

流和发光强度达到最大值, 波长也最长的实验事实, 我们认为可能是: 当纳米 Si 层为该厚度时, 由于量子限制效应纳米 Si 层中载流子的能级变得刚好和发光中心能级对准而发生了共振隧穿所致.

对于 SiO_2 中掺 Al 的 Au/NDB/p-Si 结构, 在 900°C 下退火时部分 Al 原子会把 SiO_2 中的氧原子夺过去转变为氧化铝, 这就在 SiO_2 中造成氧空位, 在氧空位的基础上就可能产生构成发光中心的缺陷, 从而导致电致发光强度增强. 与此同时, 由于发光中心和非辐射中心的增加, 电子和空穴复合几率增大, 电流也增加. 至于在 SiO_2 中掺 Al 使发光强度最大值由 Si 层厚度为 2.4nm 移到 2.0nm, 可能原因是: 掺 Al 产生的发光中心的能级正好和 Si 层厚度为 2.0nm 时的纳米 Si 层中载流子能级对准, 发生了共振隧穿所致.

5 结论

观察到 Au/纳米($\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$)/p-Si 结构和 Au/纳米($\text{SiO}_2:\text{Al}/\text{Si}/\text{SiO}_2:\text{Al}$)/p-Si 结构的电致发光, 并作了对比研究. 发现这两种结构的发光峰波长, 发光强度以及电流都随着纳米 Si 层厚度的增加而发生振荡, 而且三者位相相同. 但是, 这两种结构的发光光谱有明显不同, SiO_2 中掺 Al 的结构发光强度明显增加, 峰位也有移动. 实验证明发光主要不是来自纳米 Si 层, 而是来自 SiO_2 中的发光中心. 而且, SiO_2 中有两种或多种发光波长处于 $\sim 620\text{nm}$ 和 $\sim 700\text{nm}$ 之间的发光中心, 在 SiO_2 中掺 Al, 由于 Al 的还原作用, 在 SiO_2 中产生了氧空位, 在此基础上形成了新的发光中心. 另外, 量子限制效应和共振隧穿在发光过程中也起了重要作用.

参考文献

- [1] D. J. Dimaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis, D. W. Dong, T. S. Kuan, F. L. Pesavento, T. N. Theis, J. A. Cuto and S. D. Brorson, *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**: 401.
- [2] W. Boonkosum, D. Kruangam and S. Panyakeow, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 1993, **30**: 687.
- [3] G. G. Qin, Y. M. Huang, B. Q. Zong, L. Z. Zhang and B. R. Zhang, *Superlattices Microstruct.*, 1994, **16**: 387.
- [4] J. Yuan and D. Haneman, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**: 3328.
- [5] S. V. Deshpande, E. Gulari, S. W. Brown and S. C. Rand, *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**: 6534.

- [6] G. G. Qin, A. P. Li, B. R. Zhang and B. C. Li, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**: 2006.
- [7] P. Steiner *et al.*, *Thin Solid Film*, 1996, **276**: 159.
- [8] V. A. Kuznetsov, I. Andrienko and D. Haneman, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3323.
- [9] J. Yuan, D. Haneman, I. Andrienko and W. Li, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 4385.
- [10] WU Xiao-hua, BAO Xi-mao, LI Ning-sheng, LIAO Liang-sheng and ZHENG Xiang-qin, *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, **21**(2): 127—131(in Chinese)[吴晓华, 鲍希茂, 李宁生, 廖良生, 郑祥钦, *半导体学报*, 2000, **21**(2): 127—131].
- [11] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046.
- [12] A. Ritcher, P. Steiner, F. Kozlowski and W. Lang, *IEEE Electron Device Lett.*, 1991, **12**: 691.
- [13] N. Koshida and H. Koyaman, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 347.
- [14] G. G. Qin, Y. Q. Wang, Y. P. Qiao, B. R. Zhang, Z. C. Ma and W. H. Zong, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 2182.

Effects of Doping Al into SiO₂ on Electroluminescence from Au/Nanometer (SiO₂/Si/SiO₂)/p-Si Structure^{*}

WANG Sun-tao, CHEN Yuan, ZHANG Bo-wei, QIAO Yong-ping and QIN Guo-gang

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

MA Zhen-chang and ZONG Wan-hua

(*National Key Laboratory for ASIC, HSRI, Shijiazhuang 050051, China*)

Abstract: The nanometer (SiO₂/Si/SiO₂)/p-Si and nanometer (SiO₂:Al/Si/SiO₂:Al)/p-Si structures with Si layers having twelve different thicknesses have been fabricated with the two-target alternative magnetron sputtering technique. The ratio of Al to SiO₂ in the composite SiO₂/Al target is 1:99. The thickness of Si layers in both the structures is from 1nm to 3nm with an interval of 0.2nm. Samples with Si layer of 0nm are also made for comparison. These two structures having been annealing at 900°C in N₂ for 30min, thin Al films were deposited on the back of them to make good ohmic contacts, and then semitransparent Au films on the samples' front surfaces. At a forward bias, electroluminescence (EL) is observed from the Au/nanometer (SiO₂/Si/SiO₂)/p-Si and Au/nanometer (SiO₂:Al/Si/SiO₂:Al)/p-Si structures. It is found that the EL peak intensity, peak wavelength and current synchronously swing with the increasing Si layer thickness. But the EL intensity of Au/nanometer (SiO₂:Al/Si/SiO₂:Al)/p-Si structure is stronger than that of Au/nanometer (SiO₂/Si/SiO₂)/p-Si structure. And the swinging properties of the two structures are different. The EL mechanism of the two structures and the effects of doping Al into SiO₂ layers have been discussed.

Key words: electroluminescence; luminescence center; nanometer Si

PACC: 7860F; 7866

Article ID: 0253-4177(2001)02-0161-05

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 59832100.

WANG Sun-tao was born in 1976. He is purchasing his MS degree. His research interest is in the area of optic properties of nanometer semiconductor.

CHEN Yuan was born in 1971. He is a Ph. D candidate. His research interest is in the area of optic properties of nanometer semiconductor.

Received 13 December 1999, revised manuscript received 18 April 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics