

基于 Si-rich SiN_x /N-rich SiN_y 多层膜结构 电致发光特性研究*

黄 锐^{1)†} 董恒平¹⁾ 王旦清¹⁾ 陈坤基^{1)‡} 丁宏林¹⁾
徐 骏¹⁾ 李 伟¹⁾ 马忠元¹⁾

1) 南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

2) 韩山师范学院物理与电子工程系, 潮州 521041)

(2008 年 7 月 30 日收到, 2008 年 9 月 16 日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相沉积法制备了富硅氮化硅/富氮氮化硅多层膜, 并以此氮化硅基多层膜作为有源层构建电致发光器件, 在室温下观察到了较强的电致可见发光. 在此基础上, 研究多层膜结构中作为势垒层的富氮氮化硅层对器件电致发光性质的影响, 实验结果表明通过改变势垒层的 Si/N 组分, 调制其势垒高度, 器件的电致发光效率可得到显著地提高.

关键词: 电致发光, 多层膜, 氮化硅

PACC: 7865, 7860F

1. 引 言

近年来, 非晶氮化硅由于具有比硅氧化硅系统较低的载流子注入势垒, 更有利于提高载流子的注入效率和发光效率而备受关注^[1-4]. 为进一步提高氮化硅基发光器件的载流子注入效率和电致发光效率, 研究者们一方面将 PIN 结构引入发光器件中, 另一方面对器件的金属电极材料进行了深入研究, 制备了各种低功函数的合金电极材料, 有效地降低了电极与发光有源层之间的势垒高度, 成功地降低器件的开启电压, 实现对器件的载流子注入效率及发光效率的提高. 除此之外, 还有研究人员通过改善器件发光有源层的结构和性质等途径来提高器件的效率^[5-8]. 事实上, 已有研究表明, 采用多层膜结构如 a- SiN_x /nc-Si/a- SiN_x , 通过 a- SiN_x 势垒层的能量势垒对阱层载流子的限制作用, 可极大地提高其辐射复合概率, 改善发光效率^[9]. 而另一方面, 对于氮化硅来讲, 其光学带隙是可调的(2.0—5.3 eV), 这由其 Si/N 组分比决定. 这告诉我们, 通过改变作为势垒层的氮化硅薄膜的 Si/N 组分比, 既可调制垒层与阱层

的能量势垒, 达到提高阱层载流子辐射复合概率目的, 又可控电极与发光有源层之间的势垒高度, 改善载流子的注入效率.

本文在前期氮化硅基发光性质研究的基础上, 引入多层膜调制结构, 利用等离子化学气相沉积技术制备富硅氮化硅/富氮氮化硅多层膜(Si-rich SiN_x /N-rich SiN_y), 并以此氮化硅基多层膜作为有源层构建电致发光器件, 研究其在室温下的电致发光特性, 通过调制势垒层的 Si/N 组分比, 进一步研究多层膜结构中作为势垒层的富氮氮化硅层对器件电致发光性质的影响.

2. 实验方法

利用等离子化学气相沉积(PECVD)技术, 以 SiH_4 和 NH_3 作为反应气源, 在镀有 ITO(方块电阻为 $50 \Omega/\square$) 的玻璃衬底淀积 Si-rich SiN_x /N-rich SiN_y 多层薄膜, 反应过程中辉光放电功率为 10 W, 反应气压为 0.28 Torr (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa), 衬底温度为 250 °C. 多层膜结构中 Si-rich SiN_x 子层作为阱层, 厚度为 4 nm, 由 NH_3/SiH_4 流量比 1:1 条件制备得

* * 国家重点基础研究发展计划(2006CB932202, 2007CB613401), 国家自然科学基金(90301009)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: rhuangnju@gmail.com

‡ E-mail: kjchen@nju.edu.cn

到.而 N-rich SiN_y 子层作为垒层,厚度为 3 nm,垒层的 Si/N 组分比通过改变 NH₃/SiH₄ 流量比 R 来获取,其中 R 分别为 1:1, 2:1, 4:1, 8:1 和 12:1. 多层膜的周期数为 9.5 个周期,以制备的多层膜作为有源层,直接在其上蒸镀一层 1 μm 厚的金属钨 (Al) 薄膜作为阴极,Al 电极直径为 1.5 mm 的圆斑.用 FluoroMax-2 荧光光谱仪测试样品的电致发光(EL)谱,通过 HP4156C 半导体参数分析仪分析器件的电流-电压($J-V$)特性.

3. 结果分析

图 1 为器件有源层的明场剖面 TEM 照片,图显示有源层为 9.5 个周期的多层膜结构组成,其中白色区域对应于 N-rich SiN_y,黑色区域对应于 Si-rich SiN_x.富氮氮化硅和富硅氮化硅的子层厚度与设计的厚度一致,分别为 3 nm 和 4 nm.从图可看到各子层之间的界面平整而陡峭.

图 2(a) 给出器件在室温正向偏置电压条件下的伏安特性曲线.由图可知,不同 R 制备的势垒层的器件,其开启电压随着 R 提高而增大.在同一正向偏置电压下,随着垒层 R 从 1 提高至 12,器件的电流密度显著减小.与此同时,由图 2(b) 我们注意到在所制备的多层膜结构中,随着 R 由 1 提高到 12,势垒层的光学带隙也相应地从 2.2 eV 增加至

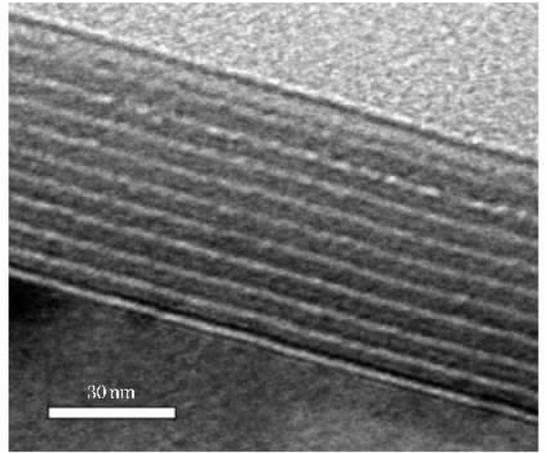


图 1 器件有源层的剖面 TEM 图

4.3 eV.假定垒层与阱层之间的导带及价带能带偏移相等,那么能带偏移值即为垒层与阱层光学带隙差的一半.我们发现当 R 由 1 提高到 12 时,作为能量势垒的能带偏移值也随着从 0.2 eV 增加至 1.0 eV,如图 2(b) 所示,由此,我们可以将载流子的注入效率随 R 的提高而减小归咎于垒层势垒的增大.

图 2(a) 和 (b) 为有势垒层和无势垒层的发光器件在正向偏置电压下的电致发光谱.由图可知当正向偏置电压加至 5.5 V 时,即可探测到两种不同器件的发光谱,两种器件的电致发光谱谱形及峰位均不依赖于工作电压,而电致发光强度则均随工作电

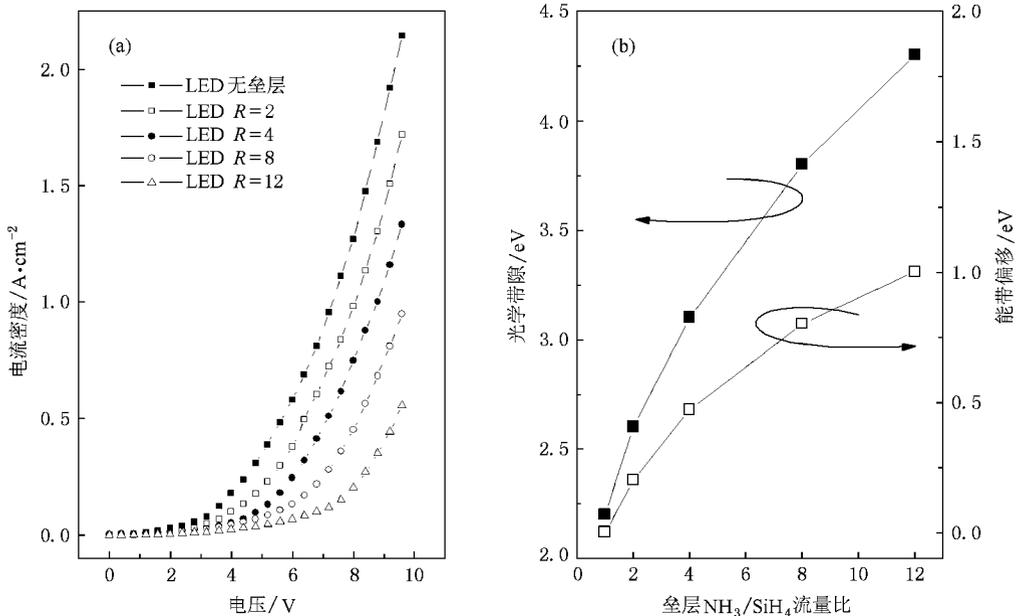


图 2 (a) 不同势垒层的发光器件在正向偏置电压下的伏安特性曲线 (b) 不同 R 的势垒层的光学带隙及势垒层与阱层之间的能带偏移

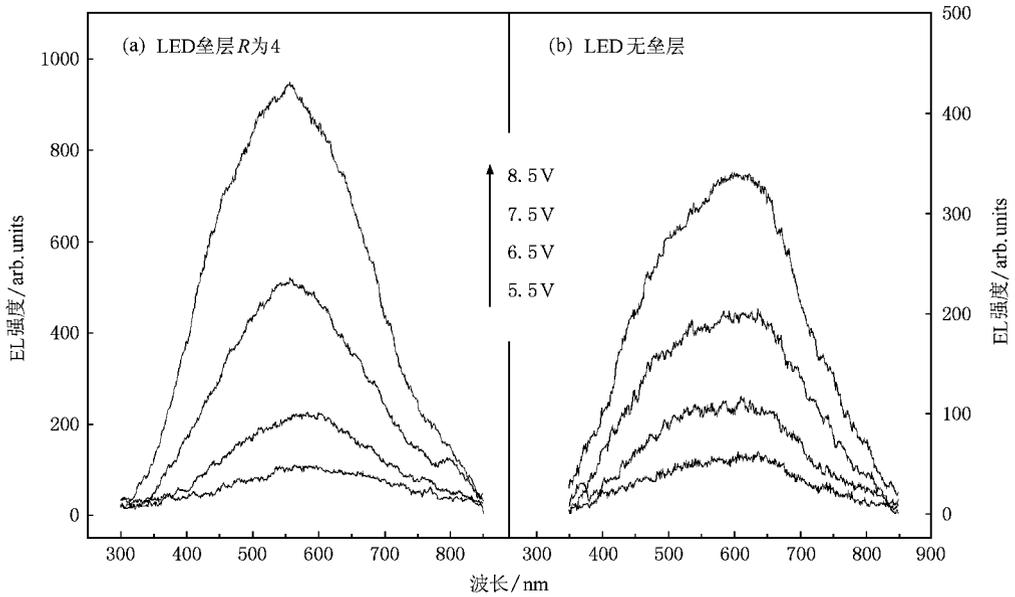


图 3 不同发光器件在不同偏置电压下的电致发光谱 (a)势垒层 R 为 4 (b)无势垒层

压的增加而迅速增强. 所不同的是在同样的偏置电压下有势垒层的器件的电致发光强度要明显强于无势垒层的发光器件. 除此, 有势垒层的器件的电致发光谱中心峰位(560 nm)与无势垒层的发光器件的相比发生蓝移. 由此可见, 通过在氮化硅发光有源层中引入势垒层能有效地提高器件的光发射强度.

我们又进一步研究不同 R 的垒层对器件发光特性的影响, 图 4 展示了在 10 mA 工作电流下, 不同垒层的器件的 EL 谱, 从图可看到随 R 的提高, 器件的 EL 强度得到显著的增强, 对于势垒层 R 为 8 的器件其 EL 强度比没有势垒层的器件提高了一个数量级以上. 可以看到尽管隧穿势垒的提高不可避免地降低载流子的注入效率, 但器件的电致发光效率却得到明显地提高, 可见势垒层的存在有利于限制阱层的载流子, 提高载流子的辐射复合概率. 从图 4 我们还可发现, 随 R 由 1 提高至 8, EL 谱峰位发生移动, 由 620 nm 蓝移至 510 nm. 这是因为垒层能量势垒的增大将进一步增强对阱层载流子的限制, 从而提高了载流子在高能区发光中心的辐射复合概率.

在正向偏置电压条件下, 通过对不同工作电流的器件的 EL 谱进行积分, 我们得出器件 EL 积分强度随工作电流的关系, 如图 5 所示. 可以看到随着工作电流的增大, 不同垒层 R 的器件的 EL 强度均不断提高, 而在相同工作电流下, EL 积分强度则随垒层 R 的提高而增强, 并在 $R = 8$ 时达到最大值, 这说

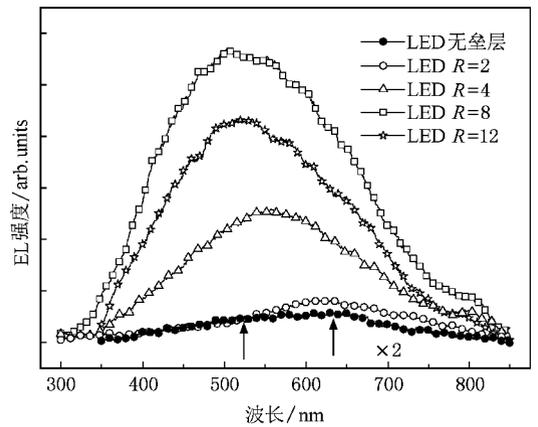


图 4 在同样工作电流下, 不同垒层的器件的 EL 谱

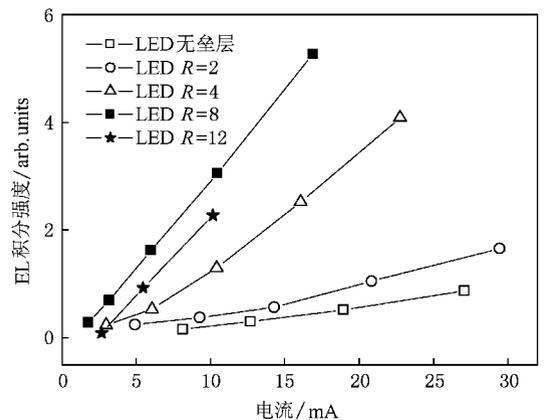


图 5 不同垒层 R 的器件的发光强度随电流的变化关系

明随势垒层 R 的增加,器件电致发光效率不断提高.与无势垒层的器件相比, $R = 8$ 的器件电致发光效率提高一个数量级以上.很明显,发光效率的提高与垒层的引入密切相关,由前面分析可知,随 R 的增大,垒层与阱层之间的能带偏移从 0.2 eV 提高至 1.0 eV ,因此,很容易理解发光效率的提高源自于垒层与阱层之间的能带偏移的增大,正是它的增大进一步加强对阱层载流子的限制作用,才显著提高载流子在发光中心的辐射复合概率,从而提高器件的

电致发光效率.图 6 的氮化硅基多层膜发光器件能带结构图很好地说明了这一点.由图 5 我们也发现当 R 增至 12 时,器件的电致发光效率迅速降低,这很可能是由于垒层 R 的继续增加导致垒层与阱层界面更加不匹配,从而在多层膜中产生大量的缺陷,这些作为非辐射复合中心的缺陷无疑会降低器件的发光效率^[10].另一方面,垒层与阱层之间能带偏移的增大反过来也降低器件载流子的注入效率,并导致器件开启电压的增大,如图 2 所示.

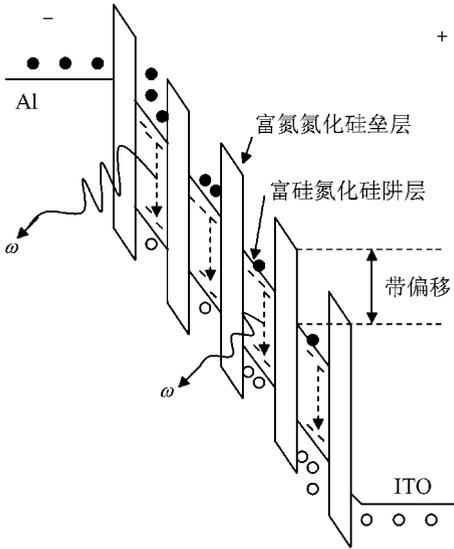


图 6 氮化硅基多层膜发光器件的能带结构图

4. 结 论

我们利用 PECVD 沉积技术制备了 Si-rich SiN_x /N-rich SiN_y 多层膜结构,由 TEM 分析表明多层膜结构各子层之间的界面平整而陡峭,以此氮化硅基多层膜作为有源层构建的电致发光器件在室温下观察到了较强的电致可见光发射.通过调制作为势垒层的富氮氮化硅层的 Si/N 组分,调制其势垒高度,发现当垒层的 R 为 8 时,器件的电致发光效率比无垒层的提高了一个数量级以上,与此同时,随着 R 由 1 增加至 12,光发射波长由 620 nm 蓝移至 510 nm .实验结果表明通过调制垒层的势垒以增强对载流子的限制,提高阱层电子-空穴对的辐射复合概率,是一条提高硅基发光材料的有效途径.

- [1] Park N M , Choi C J , Seong T Y , Park S J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1355
- [2] Wang Y Q , Wang Y G , Cao L , Cao Z X 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3474
- [3] Wang M X , Huang X F , Xu J , Li W , Z. Liu G , Chen K J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 722
- [4] Wang M , Li D , Yuan Z , Yang D , Que D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 131903

- [5] Huang R , Chen K J , Dong H P , Wang D Q , Ding H L , Li W , Xu J , Ma Z Y , Xu L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 111104
- [6] Lin G R , Lin C J , Kuo H C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 093122
- [7] Huh C , Park N M , Shin J H , Kim K H , Kim T Y , Cho K S , Sung G Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 131913
- [8] Hao H L , Wu L K , Shen W Z 2007 *Appl. Phys. Lett.* **92** 121922
- [9] Chen K , Huang X , Xu J , Feng D 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069
- [10] Roxlo C B , Abeles B , Tiedje T 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1994

Electroluminescence from Si-rich SiN_x /N-rich SiN_y multilayer light-emitting devices^{*}

Huang Rui^{1,2)†} Dong Heng-Ping¹⁾ Wang Dan-Qing¹⁾ Chen Kun-Ji^{1)‡}
Ding Hong-Lin¹⁾ Xu Jun¹⁾ Li Wei¹⁾ Ma Zhong-Yuan¹⁾

1) *State Key Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*

2) *Department of Physics and Electrical Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China*

(Received 30 July 2008; revised manuscript received 16 September 2008)

Abstract

SiN-based multilayer light-emitting devices, which employed Si-rich SiN_x /N-rich SiN_y multilayer as luminescence active layer, were fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). Strong visible electroluminescence (EL) from the devices was observed at room temperature. By adjusting the Si/N ratio of the barrier layer, the effect of barrier on the electroluminescence properties was further investigated. The experimental results show that the performance of the devices can be significantly improved by controlling the Si/N ratio of the barrier layer.

Keywords : electroluminescence, multilayer, silicon nitride

PACC : 7865, 7860F

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2006CB932202, 2007CB613401) and National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40301009).

[†] E-mail : rhuagnju@gmail.com

[‡] E-mail : kjchen@nju.edu.cn