

基于纳米硅结构的氮化硅基发光器件 电致发光特性研究*

林圳旭¹⁾ 林泽文¹⁾ 张毅¹⁾ 宋超²⁾ 郭艳青²⁾ 王祥²⁾
黄新堂^{1)†} 黄锐^{1)2)‡}

1)(华中师范大学纳米科技研究院, 武汉 430079)

2)(韩山师范学院物理与电子工程系, 潮州 521041)

(2013年10月13日收到; 2013年10月27日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相沉积法制备了镶嵌于氮化硅的高密度纳米硅薄膜, 并以此作为发光有源层构建基于 p-Si/氮化硅基发光层/AZO 结构发光二极管, 在室温下观察到了电致可见发光. 在此基础上, 在器件 p-Si 空穴注入层与氮化硅基发光层之间加入纳米硅薄层作为空穴阻挡层, 研究器件电致发光性质, 实验结果表明器件的发光强度显著增强, 并且发光效率较无纳米硅阻挡层的发光器件提高了 80% 以上.

关键词: 纳米硅, 氮化硅, 电致发光

PACS: 78.60.Fi, 78.66.Jg

DOI: 10.7498/aps.63.037801

1 引言

高效的硅基发光材料是实现 Si 单片光电集成的关键, 然而, 由于单晶硅是间接带隙半导体材料, 其辐射复合的概率远远低于非辐射复合概率, 发光效率很低. 近十多年来, 利用硅基纳米结构将载流子局域在纳米尺度范围内, 以提高载流子的辐射复合概率, 成为提高硅基材料发光效率的有效途径之一^[1-12]. 目前国际基于硅纳米结构的发光材料主要集中在 Si-SiO_x 和 Si-SiN_x 体系. 对于 Si-SiO_x 发光系统, 尽管已实现了高效率的光荧光发射和光增益^[3], 但其电致发光效率仍然很低, 这主要归咎于 SiO₂ 高的势垒, 不利于载流子的注入, 除此之外, 由于纳米硅的导带和价带相对于 SiO₂ 的导带和价带的能带偏移不同, 价带间的能带偏移值 (4.5 eV) 远大于导带间的偏移值 (2.5 eV), 这导致空穴难以注入到发光有源层, 只存在电子的单边注入, 因此, 这种情况下产生的电子发光主要来源于热电子的

碰撞离化效应产生的电子空穴对的复合, 因而发光效率低, 稳定性差^[13]. SiN_x 也存在类似问题, 所不同的是价带间的能带偏移值小于导带间的偏移值, 空穴的注入效率高于电子^[14], 因此, 迄今为止, 在 Si-SiN_x 发光系统中也还很难获得高效率的电致发光器件.

本文, 在我们前期镶嵌于氮化硅介质的高密度纳米硅结构发光性质研究的基础上^[9], 以该氮化硅基层作为发光有源层构建基于 p-Si/氮化硅基发光层/AZO 结构发光二极管, 研究其在室温下的电致发光特性. 并在此基础上, 进一步在器件 p-Si 空穴注入层与氮化硅基发光层之间加入纳米硅 (nc-Si) 薄层作为空穴阻挡层, 研究纳米硅薄层对器件的电致发光性质的影响.

2 实验方法

首先, 利用等离子体增强化学气相沉积技术 (PECVD), 以 SH₄ 和 H₂ 作为反应气源, 在 p-

* 国家自然科学基金 (批准号: 61274140, 61306003) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xthuang@phy.ccnu.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: rhuang@hstc.edu.cn

Si(5—8 $\Omega\cdot\text{cm}$) 和石英衬底上沉积厚度为 10 nm 的超薄 a-Si:H 薄膜, 反应过程中射频源功率为 40.68 MHz, 辉光放电功率为 30 W, 反应气压为 60 Pa, 衬底温度为 250 $^{\circ}\text{C}$, SH_4 和 H_2 的流量分别为 1.5 sccm, 80 sccm. 在 a-Si:H 薄膜淀积之后, 在 N_2 保护下对 a-Si:H 薄膜样品进行 400 $^{\circ}\text{C}$, 1 h 脱氢处理, 之后进行 1100 $^{\circ}\text{C}$ 高温热退火 0.5 h, 使 a-Si:H 薄膜固相晶化为 nc-Si 薄膜. 接着, 利用 PECVD 技术, 以 SH_4 , H_2 和 NH_3 作为反应气源, 在 nc-Si 薄膜表面生长镶嵌于氮化硅介质的高密度纳米硅发光层, 发光层厚度为 40 nm, 随后利用磁控溅射技术, 在发光层表面镀上点状的铝掺杂的氧化锌 (AZO) 作为透明电极, 并在 p-Si 背面蒸镀一层 Al 膜作为背电极 (该器件记为器件 A). 为研究 nc-Si 层对器件发光性质的影响, 我们同时制备未加入 nc-Si 层的氮化硅基发光器件 (该器件记为器件 B). 在室温下, 用 Jobin Yvon fluorolog-3 荧光光谱仪测试器件电致

发光光谱, 并通过 Keithley 2611A 源电流表分析器件的电流-电压 (I - V) 特性.

3 结果分析

图 1 分别显示有 nc-Si 空穴阻挡层与无 nc-Si 空穴阻挡层的发光器件 A 和器件 B 在正向偏置电压下的电致发光光谱. 由图 1 可知, 器件 A 和器件 B 的电致发光光谱的谱形及峰位均不依赖于注入电流, 而电致发光强度则均随着注入电流的增加而迅速提高; 两种器件不同之处在于, 在相同注入电流下, 加入 nc-Si 空穴阻挡层的器件 A 的电致发光强度明显强于无 nc-Si 空穴阻挡层的器件 B, 器件 A 的发光强度接近器件 B 的 2 倍, 这说明, 在器件 p-Si 空穴注入层与氮化硅基发光层之间加入 nc-Si 薄层作为空穴阻挡层, 能够有效地提高器件的电致发光强度.

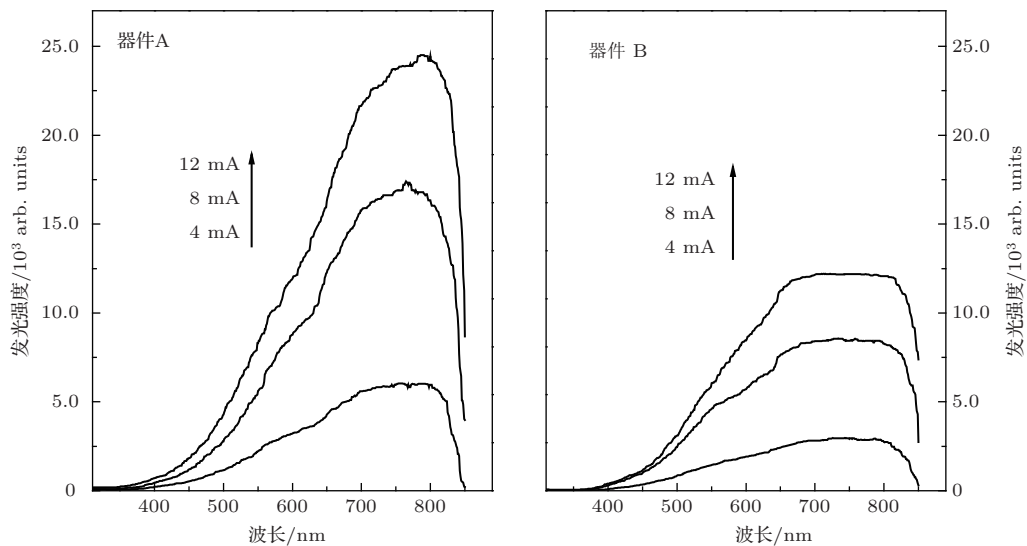


图 1 不同发光器件在不同工作电流下电致发光光谱

图 2 进一步示出在正向偏置电压条件下器件的电致发光光谱积分强度随电流的变化关系. 由图可以看到, 随着注入电流的增大, 器件 A 和器件 B 的电致发光积分强度均不断地提高, 但器件 A 发光强度随注入电流的增强幅度要明显大于器件 B. 在注入电流为 10 mA 的条件下, 器件 A 的电致发光积分强度比器件 B 提高了 82%, 利用 EL 积分强度与注入电流密度之比估算器件发光效率, 可得器件 A 的电致发光效率比器件 B 提高了 82%. 很明显, 器件 A 发光效率的显著提高与 nc-Si 空穴阻挡层的引入是密切相关的. 从图 2 还可看到, 器件的电致发

光谱积分强度与注入电流呈线性递增关系, 这说明器件的电致发光来自于双极注入的电子空穴对的辐射复合, 即在偏压的作用下, 电子和空穴分别从器件的阴极和阳极注入到器件的有源层中, 通过有源层的发光中心辐射复合发光.

为进一步研究 nc-Si 空穴阻挡层对器件发光特性的影响, 我们测量了器件在正向偏置电压条件下的伏安 (I - V) 特性, 如图 3 所示. 从图 3 可看到, 在相同电压下, 加入 nc-Si 空穴阻挡层的器件 A 的注入电流明显小于无 nc-Si 空穴阻挡层的器件 B. 这说明器件 A 电致发光效率的提高并不是来源于载

流子注入效率的提高, 而是来源于器件中电子-空穴对辐射复合效率的提高.

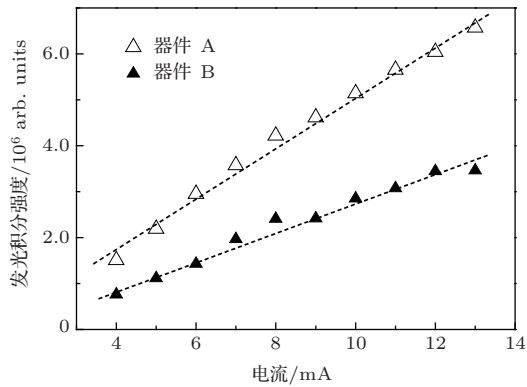


图2 不同器件的发光强度积分随注入电流的变化关系

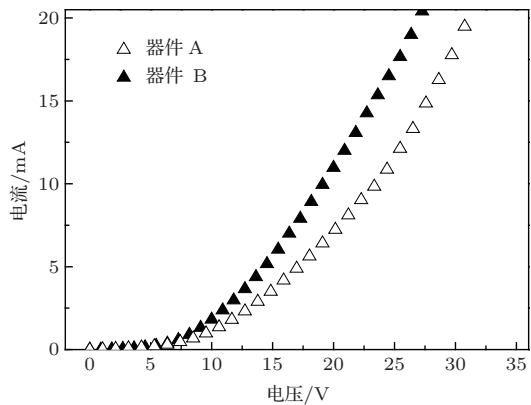


图3 不同器件的 I - V 特性曲线

在发光器件中, 假设载流子服从玻尔兹曼统计分布, 并忽略器件中漏电流的存在, 则器件的注入电流 I 与载流子密度 n 存在以下的关系 [14-16]:

$$I = eV (An + Bn^2 + Cn^3), \quad (1)$$

其中 e 和 V 代表元电荷与激活体积, 而 An , Bn^2 , Cn^3 分别代表非辐射复合, 电子-空穴对辐射复合, 俄歇复合; 假设器件的发光主要是来自于上述三种复合模式的一种, 则 (1) 式可以转变为

$$\ln(I) = Z \ln(P^{1/2}) + C, \quad (2)$$

其中 P 为器件的光输出功率, C 为常数, 而 Z 则反映发光器件的载流子复合过程, 当 Z 值为 1, 2, 3, 表示发光器件的载流子复合过程分别以非辐射复合、电子-空穴对辐射复合、俄歇复合为主. 通过对 $\ln(I)$ 与 $\ln(P^{1/2})$ 的关系进行线性拟合, 求出其斜率, 即可得出 Z 值. 图 4 显示器件 A 和器件 B 的 $\ln(I)$ 与 $\ln(P^{1/2})$ 的线性关系图, 其中器件输出

的光功率 P 通过器件的电致发光谱积分强度进行估算.

从图 4 可以得到, 无 nc-Si 空穴阻挡层器件 B 的 Z 值为 1.44, 该值在 1 与 2 之间, 但更接近于 1, 这说明器件 B 的载流子复合包含非辐射复合与电子-空穴对的辐射复合两种复合过程, 但以非辐射复合过程为主 [14-16]. 这是由于器件 B 的氮化硅基发光有源层中纳米硅的导带和价带相对于 Si_3N_4 的导带和价带的能带偏移不同, 价带间的能带偏移值 (1.2 eV) 远小于导带间的偏移值 (2.0 eV) [14], 这导致空穴相比于电子更加容易注入到发光有源层, 从而造成电子空穴的非平衡注入, 大大降低发光有源层载流子的辐射复合概率. 事实上, 对于发光器件 B 的器件结构, p-Si 与氮化硅基发光层之间空穴隧穿势垒比 AZO 与氮化硅基发光层之间电子隧穿势垒要小, 这无疑进一步加剧了器件电子空穴的非平衡注入, 进一步降低载流子的辐射复合概率. 对于有 nc-Si 空穴阻挡层器件 B, 其 Z 值为 1.68, 该值在 1 与 2 之间, 但更接近于 2, 这说明电子-空穴对辐射复合在器件的载流子复合过程中占主导作用 [14-16]. 这是由于在器件 p-Si 空穴注入层与氮化硅基发光层之间加入 nc-Si 薄层, nc-Si 层在氮化硅基发光层与 p-Si 之间形成能量势垒 [14], 阻挡空穴的注入, 改善了器件电子空穴的平衡注入, 从而提高有源层载流子辐射复合概率, 这很好地解释了器件 A 发光效率的显著提高.

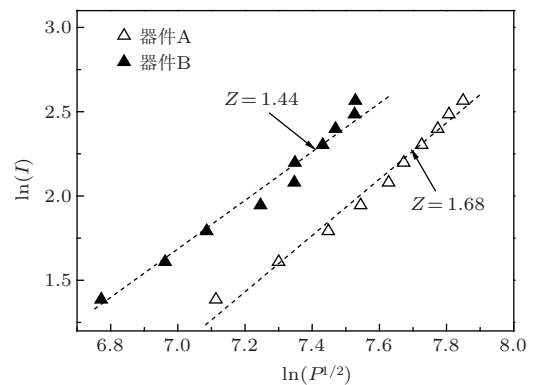


图4 不同器件的 $\ln(I)$ 与 $\ln(P^{1/2})$ 的线性关系

4 结 论

我们以镶嵌于氮化硅的高密度纳米硅作为发光有源层构建基于 p-Si/氮化硅基发光层/AZO 结构发光二极管, 并在此基础上, 进一步在器件 p-Si 空穴注入层与氮化硅基发光层之间加入纳米硅薄

层作为空穴阻挡层, 构建发光二极管. 实验结果显示加入纳米硅空穴阻挡层的器件的发光强度相比于无纳米硅空穴阻挡层的器件要显著增强, 并且发光效率较无纳米硅阻挡层的发光器件提高了 82%. 这表明通过加入纳米硅空穴阻挡层抑制器件空穴的过多注入, 能有效提高器件电子-空穴对的辐射复合概率, 进而提高器件的电致发光效率.

参考文献

- [1] Chen K, Huang X, Xu J, Feng D 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069
- [2] Qin G G, Ma S Y, Ma Z C, Zong W H, You L P 1998 *Solid State Communications* **106** 329
- [3] Pavese L, Dal Negro L, Mazzoleni C, Franzò G, Priolo F 2000 *Nature* **408** 440
- [4] Ma L B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 093102
- [5] Hao H L, Wu L K, Shen W Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 121922
- [6] Wang M, Li D, Yuan Z, Yang D, Que D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 131903
- [7] Zhou J, Chen G R, Liu Y, Xu J, Wang T, Wan N, Ma Z Y, Li W, Song C, Chen K J 2009 *Opt. Express.* **17** 156
- [8] Huang R, Dong H, Wang D, Chen K, Ding H, Wang X, Li W, Xu J, Ma Z 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 181106
- [9] Huang R, Song J, Wang X, Guo Y, Song C, Zheng Z, Wu X, Chu P K 2012 *Opt. Lett.* **37** 692
- [10] Wang X, Huang R, Song C, Guo Y, Song J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 081114
- [11] Huang R, Wang D Q, Song J, Ding H L, Wang X, Guo Y Q, Chen K J, Xu J, Li W, Ma Z Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5827 (in Chinese) [黄锐, 王旦清, 宋捷, 丁宏林, 王祥, 郭艳青, 陈坤基, 徐骏, 李伟, 马忠元 2010 物理学报 **59** 5827]
- [12] Ding W G, Sang Y G, Yu W, Yang Y B, Teng X Y, Fu G S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 247304 (in Chinese) [丁文革, 桑云刚, 于威, 杨彦斌, 滕晓云, 傅广生 2012 物理学报 **61** 247304]
- [13] Liu C W 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4347
- [14] Huang R, Lin Z W, Lin Z X, Song C, Wang X, Guo Y Q, Song J 2014 *IEEE J. Sel. Topics Quantum. Electron.* **20** 8200306
- [15] Wang F, Li D, Jin L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 081108
- [16] Mu W, Zhang P, Xu J, Sun S, Xu J, Li W, Chen K 2014 *IEEE J. Sel. Topics Quantum. Electron.* **20** 8200106

Electroluminescence from Si nanostructure-based silicon nitride light-emitting devices*

Lin Zhen-Xu¹⁾ Lin Ze-Wen¹⁾ Zhang Yi¹⁾ Song Chao²⁾ Guo Yan-Qing²⁾
Wang Xiang²⁾ Huang Xin-Tang^{1)†} Huang Rui^{1)2)‡}

1) (Institute of Nanoscience and Nanotechnology, Central China Normal University, Wuhan 430079, China)

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

(Received 13 October 2013; revised manuscript received 27 October 2013)

Abstract

Dense Si nanostructures embedded in silicon nitride prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) was used as luminescence active layer to fabricate light-emitting diodes based on p-Si/SiN-based emitter/AZO structure. Visible electroluminescence from the device was observed at room temperature. It is found that the electroluminescence intensity of the device can be further enhanced significantly by inserting an ultrathin nanocrystalline Si layer between the p-Si substrate and SiN-based emitter as a hole barrier layer. Moreover, the electroluminescence efficiency is increased by more than 80% as compared to the device without the nc-Si barrier layer.

Keywords: nc-Si, silicon nitride, electroluminescence

PACS: 78.60.Fi, 78.66.Jg

DOI: 10.7498/aps.63.037801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61274140, 61306003).

† Corresponding author. E-mail: xthuang@phy.ccnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: rhuang@hstc.edu.cn