

$\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜的皮秒时间 分辨光致发光*

黄旭光 汪河洲 余卫龙 李庆行 余振新 金波 彭少麒

中山大学激光与光谱学研究所, 广州, 510275

中山大学物理系, 广州, 510275

1990年11月4日收到

用时间分辨激光光谱学方法研究了 $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜光生载流子初始动力学过程, 分析了非平衡载流子的热释和复合机制。实验还表明多层膜的发光衰减截止时间、迁移率边和带尾宽度随 N 含量呈非单调变化规律, 转折发生在 $x = 0.85$ 附近, 这很可能是由于不同 N 组份引起多层膜内电场和结构变化的结果。

PACC: 7220J; 7847

一、引 言

自从美国 Exxon 公司^[1]在 1983 年底报道了用等离子体化学汽相沉积装置成功地获得了非晶态半导体多层膜的工作以来, 非晶态多层膜引起了各国科学工作者极大的兴趣。这是因为非晶态多层膜既不要求象晶态超晶格材料那样严格的晶格常数匹配, 无需复杂的外延生长技术而易于制备, 同时又具有类似于晶态超晶格的许多特异的物理性能。并且, 对多层膜结构的研究有助于探索界面的性质, 一些在单一界面上难以反映出来的界面效应, 由于多层结构而大大增强。目前人们已经成功地运用多种方法制备出组份调制型、掺杂调制型和量子调制型等多种类型的非晶态半导体多层膜, 并对多层膜的结构、载流子纵向和横向输运特性、量子尺寸效应对光吸收和光发射的调制、空间电荷掺杂效应、室温即出现的持续光电导现象以及界面结构、缺陷态和沾污等诸方面, 开展了大量的研究^[2-6], 但涉及载流子瞬态动力学方面的工作极少^[7], 并只限于讨论量子尺寸效应对纳秒级以长的发光衰减的影响。

本文报道了对 $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜进行较系统的皮秒光致发光强度衰减和发光峰值能量位置随时间变化的研究, 分析了多层膜光生载流子直接跳跃热释机制和复合的成对模型, 讨论了瞬态光致发光特性和能带结构与多层膜内部电场、结构变化的关系, 由此反映 N 含量对多层膜结构及界面特性的影响。

二、实 验 方 法

实验系统如图 1 所示, 由主动锁模 YAG 激光的二次谐波同步泵浦锁模 Rh6G 染料激光器, 腔倒空输出重复率为 4MHz, 脉冲宽度为 6ps, 光子能量为 1.95—2.16eV 连续可调

* 9055808 博士点科学基金资助的课题。

的光脉冲列,经透镜 L_1 聚焦在样品上.为了保证样品处于线性吸收区,以单分子形式发光,激发密度必须限制在 $10^{17}/\text{cm}^2$ 以下.样品发光由透镜 L_2 和 L_3 收集,经多色仪色散后

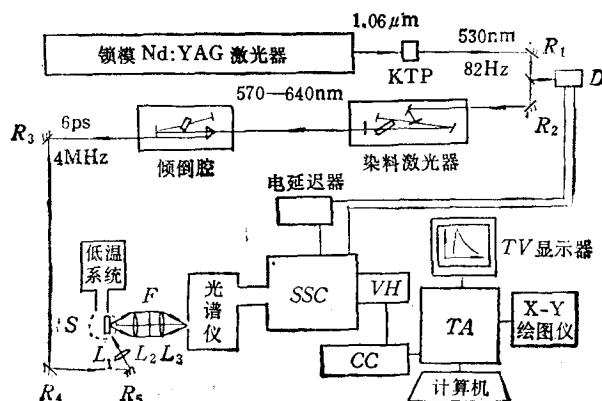


图1 皮秒时间分辨光致发光实验系统

R_1-R_5 为反射镜; L_1-L_3 为透镜; F 为滤光片; S 为样品; D 为光电二极管; KTP 为倍频晶体;
 SSC 为同步扫描条纹照相机; VH 为摄像头; CC 为控制电源; TA 为时间分析器

被同步扫描条纹照相机系统接收、记录和分析,整个系统的时间分辨率约为10ps.由于条纹照相机光阴极探测灵敏度对能量低于1.5eV的光子下降很快,因此测量限制在样品光致发光带的高能端,相应于分别俘获在a-Si:H子层浅导带、价带尾态的电子和空穴的复合发光.在整个实验过程中,样品置于液氮致冷器内,温度保持在77K.

a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜样品采用辉光放电法制备.为避免光的干涉,用毛玻璃作为衬底,a-Si:H层和a-SiN_x:H层通过交替变换通入反应室的SiH₄气体或一定比例的NH₃+SiH₄混合气体淀积而成.样品No.1至No.4的N/Si比率 x 分别约为0.32,0.85,1.12和1.30,而子层厚度保持不变,分别为 $d_{a-Si}=250\text{Å}$ 和 $d_{a-SiN_x}=70\text{Å}$,这主要是为了研究N含量的影响及界面作用.作为比较,No.0为生长条件相同的a-Si:H薄膜.

三、实验结果与讨论

a-SiN_x:H子层的光能隙大于激发光子的能量,因此多层膜主要是以a-Si:H子层的载流子受到激发而发光,但其复合过程受到了多层膜结构的影响.图2为典型的多层膜时间分辨光致发光光谱(PL)的三维图形,其中水平坐标方向反映各种发射能量的PL光强随时间衰减规律,纵深坐标方向表示各时刻的PL光谱分布,而能量2.16eV的脉冲为入射的激光脉冲.可见三维谱图给出了有关PL各个侧面的所有信息,我们可以根据需要进行取舍.

1. 不同激发能量的PL动力学

图3为 $x=0.85$ 多层膜在各种激发能量下的PL衰减实验曲线及拟合结果.数据分析表明,在ps时域,PL并不遵循熟知的幂函数衰减规律 $t^{-\alpha}$,但与Stearns提出的模

型函数^[8]符合得很好。在该模型函数中

$$I(t) = a_1 + a_2/(t + \tau_0), \quad (1)$$

式中 a_1, a_2 和 τ_0 均为常数, τ_0 称为“衰减截止时间”, 为辐射复合速率分布函数尾部指数下降的大辐射速率分布的特征时间, 反映了大辐射速率成分在整个分布中所占的比例, 也反映了初始光致发光衰减的快慢。由图 2 可见, 衰减截止时间随激发能量升高而增大, 即在更高的激发能量下, 整个 PL 辐射速率分布移向更慢的成分。这种发光衰减与激发能量有关的行为正是载流子成对 (geminate-pair) 模型^[9]的一大特点, 而与远对 (distant-pair) 模型或定域激子 (localized exciton) 模型明显不符。对于成对模型, 光生电子-空穴对通过不断地发射声子 $h\nu_0$ 向低能态弛豫, 在每一步发射声子的同时, 电子与空穴之间发生扩散分离。当它们到达带尾态开始复合发光时, 各对电子与空穴的相对距离服从一定的分布, 平均距离 r_0 满足^[10]

$$r_0^2 = \{(E_x - E_{em}) + (e^2/4\pi K r_0)\} / (D/h\nu_0^2), \quad (2)$$

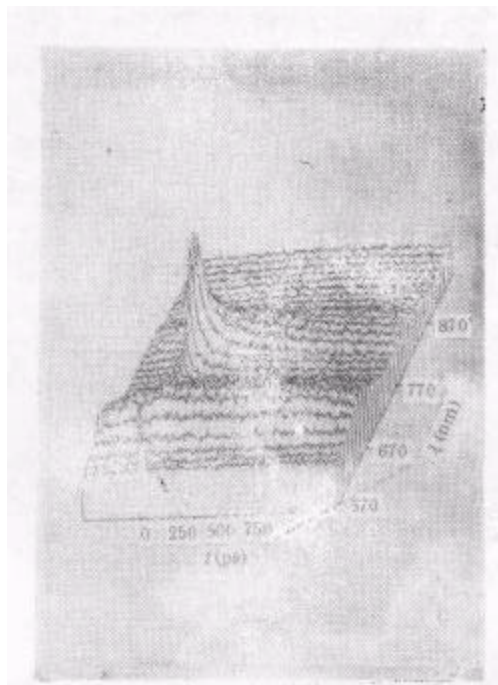


图 2 a-Si:H/a-SiN_x:H 时间分辨光致发光光谱三维图

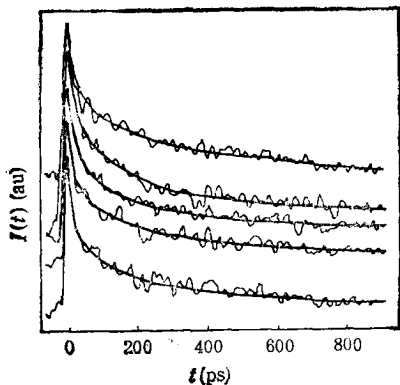


图 3 多层膜 ($x = 0.85$) 在各种激发能量下的 PL 衰减实验和拟合曲线

$E_x = 2.16; 2.11; 2.06; 1.98; 1.95 \text{ eV}$ $T = 77 \text{ K}$

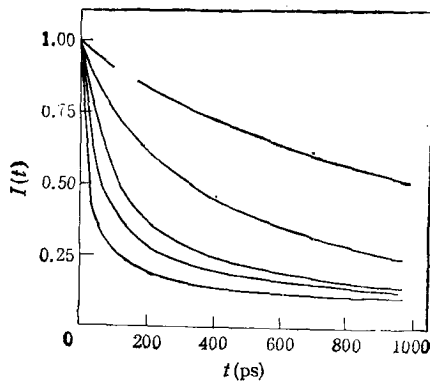


图 4 多层膜 ($x = 0.85$) 不同发射能量下的 PL 衰减拟合曲线(已对最大光强归一)

$E_{em} = 1.46; 1.55; 1.59; 1.69; 1.77 \text{ eV}; T = 77 \text{ K}$

式中 E_x, E_{em} 分别为激发和发射能量, D 为扩散系数, K 为介电常数。可见电子与空穴的平均距离随激发能量而增大, 于是电子-空穴对所需的平均隧穿复合时间也越长, 辐射速率分布移向较慢的成分。PL 衰减与激发能量有关的结果说明了多层膜光生电子-空穴对在皮秒时域的热释离散、复合发光全过程始终成对地关联着。

2. 不同发射能量的 PL 动力学

图 4 为同一多层膜样品不同发射能量部分的 PL 衰减拟合曲线。单一发射能量的 PL 衰减行为也与 Stearns 模型函数符合得很好；其次，PL 衰减随发射能量增大而显著加快，这说明热载流子在高能态的弛豫快于低能态。此外，实验还表明，对同一发射能量，多层膜的衰减截止时间不同于 a-Si:H 薄膜，并且它们的 PL 谱带也存在差异。由于两者的制备条件相同，因此它们的差别是多层膜结构及其界面效应引起的。

3. 不同 N 含量的 PL 动力学

为了研究多层膜结构对 PL 特性的影响，我们测定了不同 N 含量 x 的多层膜 PL 衰减

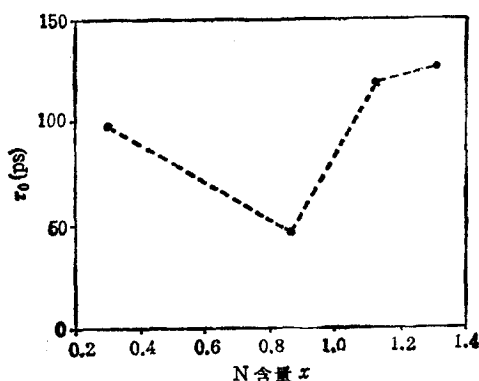


图 5 多层膜发光衰减截止时间 τ_0 随 N 含量 x 的变化规律

规律，并将拟合所得的 PL 衰减截止时间值作为 N 含量 x 的函数示于图 5。尽管样品数目少，但仍可看到，PL 衰减截止时间随样品的 N 含量增加呈现出非单调变化规律，转折出现在 $x = 0.85$ 附近。这说明 N 含量的变化明显地影响了多层膜的特性。

我们认为，图 5 的规律很可能是多层膜能带尾部结构变化和内部电场作用的结果。在多层膜结构中，有许多因素可能会影响 PL 特性，比如处于深带尾态的界面缺陷等。但在 PS 时域，大部分载流子还未弛豫到带尾态底，界面俘获

等效效应均可忽略，只有迁移率边附近的带尾特点和内电场效应是重要的。

在 a-Si:H 子层，PL 发生在 10^{-12} — 10^{-2} s 相当宽的时间范围内，最初 100ns 内的 PL 少于全部 PL 辐射量的 10^{-4} ，因此在皮秒时域载流子数目 $N(t)$ 几乎不变，PL 强度为

$$I(t) \propto \int_0^{\infty} N(t) \nu_r f(\nu_r, t) d\nu_r \propto N_0 \bar{\nu}_r(t), \quad (3)$$

式中 $f(\nu_r, t)$ 为辐射速率 ν_r 的分布函数。于是 $\frac{dI}{dt} \propto N_0 \frac{d\bar{\nu}_r}{dt}$ ，即 PL 衰减快慢取决于平均辐射速率的变化率 $\frac{d\bar{\nu}_r}{dt}$ 的大小。对相距 $\bar{R}$ 的电子与空穴，其隧穿辐射复合速率为

$$\bar{\nu}_r(t) = \nu_0 \exp[-2\bar{R}(t)/R_0], \quad (4)$$

式中 ν_0 为与振子强度有关的常数， R_0 为定域半径， $\bar{R}(t) = r_0 + \bar{r}'(t)$ ， r_0 与带尾结构有关，由(2)式决定， $\bar{r}'(t)$ 为内电场加速引起的分离。由(4)式可得

$$\left| \frac{d\bar{\nu}_r(t)}{dt} \right| = \frac{2}{R_0} \bar{\nu}_r(t) \frac{d\bar{r}'}{dt}. \quad (5)$$

可见，如果 $\bar{\nu}_r(t)$ 和 $d\bar{r}'/dt$ 同时增大，则 PL 衰减变快。事实上这正是 N 含量 $x \lesssim 0.85$ 的情形。此时，a-SiN_x:H 以四面体结构为主^[11]，N 原子构成类施主态，电子从 a-SiN_x:H 子层进入 a-Si:H 子层，发生所谓的电荷转移掺杂效应，形成空间电荷区和内电场（最大可达 10^5 V/cm 数量级）。随着 N 含量升高，类施主态密度增大，内电场提高，使 $\bar{r}'(t)$ 和 $d\bar{r}'/$

dt 增大。同时,由后面的 PL 峰值能量位置随时间红移实验结果,a-Si:H 子层的迁移率边 E_c 也随 N 含量而增大。 E_c 增大说明带尾定域态向上扩展,PL 发射能量也相应提高,这就导致 r_0 减少(参见(2)式),即使加上 ps 时域内电场变化引起 $\bar{r}'(t)$ 的微小增量,电子与空穴的距离 $\bar{R}(t)$ 仍减少,使 $\bar{v}_r(t)$ 增大。因此, τ_0 随 N 含量升高而减小,PL 衰减变快。

但当 $x > 0.85$ 时,a-SiN_x:H 趋向以 Si₃N₄ 结构为主。在该结构 N 原子不再起施主作用,所以当 N 含量继续升高,内电场作用不断减弱直至消失,同时 a-Si:H 子层的迁移率边也有类似的下降规律。结果使 $\bar{v}_r(t)$ 和 $\frac{d\bar{r}'}{dt}$ 同时减小,导致了 PL 衰减变慢并呈饱和趋势。

多层膜的不同延迟时间瞬态 PL 光谱表明,多层膜的 PL 峰值能量随时间不断红移,这反映了载流子从较浅带尾态到较深带尾态的热释弛豫过程。数据分析表明,用直接跳跃(Direct hopping)模型^[22]能很好地拟合这一过程。表 1 为对各多层膜拟合所得的参数值。其中 KT_0 为指数带尾态的特征宽度, E_0 为靠近迁移率边 E_c 的能量,两者之差($E_c - E_0$)正比于带尾宽度 KT_0 。

表 1 根据 DH 公式 $E_H^d = E_0 - 3KT_0 \ln[\ln(\nu_0 t)]$ 拟合的结果

样品 拟合值 参数	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
$E_0(\text{eV})$	1.754	1.814	1.766	1.694
$KT_0(\text{meV})$	40	48	45	41

由此可见,能量 E_0 和带尾宽度 KT_0 随 N 含量变化呈现先升后降的趋势。由 $(E_c - E_0)$ 与 KT_0 的关系,进一步可知迁移率边 E_c 亦有类似的规律。三者的转折均发生在 No.2 ($x = 0.85$) 附近,此时 a-SiN_x:H 子层出现结构相变。当 N 含量从零逐渐升高时,由于 N 原子与 Si 原子共价半径的差异,使多层膜界面区结构上的与原子间隙的失配度变大,界面附近的 a-Si:H 通过增大其键长和键角的畸变与之相适应,因而非晶硅无序度增大,导致迁移率边上移和带尾展宽。至于当 N 含量大于 0.85 时 a-Si:H 迁移率边反而下移和带尾宽度变小,可以归因于 a-SiN_x:H 子层由四面体网络向 Si₃N₄ 结构转变。此时三配位 N 含量的增加以及由于界面 N, H 富集引起 N—H 键的增多,有利于 a-SiN_x:H 子层和多层膜界面结构挠度增大,使 a-Si:H 的键角畸变和无序度减小。

四、结 论

对 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层膜时间分辨光致发光研究表明:

1. 多层膜光照后的皮秒时域内,a-Si:H 子层的光生载流子不断发射声子由扩展态迅速弛豫到带尾态,其后通过直接跳跃热释进入更深的带尾态。热释过程中原初的各对电子和空穴不断分离但始终保持成对关联,直至成对地隧穿复合。这种皮秒时域的初始复

合发光衰减过程遵循 Stearns 函数。

2. 非晶多层膜的瞬态光学特性和能带结构与多层膜及其界面结构密切相关, 受 N 含量影响较大。其中发光衰减截止时间随 N 含量的变化很可能来源于 a-Si:H 子层浅带尾结构和多层膜内电场变化对 a-Si:H 子层光生载流子弛豫特性影响的结果。而 a-SiN_x:H 子层的结构相变及挠度改变则引起 a-Si:H 子层迁移率边和带尾宽度随 N 含量非单调变化。

- [1] B. Abeles and T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 2003.
- [2] T. Tiedje, B. Abeles, P. D. Persans, B. G. Brooks and G. D. Cody, *J. Non-Cryst. Solids*, **66**(1984), 345.
- [3] S. Kalem, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 8837.
- [4] T. Tiedje and B. Abeles, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984), 179.
- [5] J. Kakalios and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 1602.
- [6] C. B. Roxlo, B. Abeles and P. D. Persans, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1430.
- [7] K. Murayama, A. Yamaguchi and S. Miyazaki, *Phil. Mag.*, **B60**(1989), 137.
- [8] D. G. Stearns, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 6000.
- [9] R. A. Street, *Adv. Phys.*, **30**(1981), 593.
- [10] J. C. Knights and E. A. Davis, *J. Phys. Chem. Solids*, **35**(1974), 543.
- [11] T. Yoshimura, K. Hiranka, T. Yamaguchi and S. Yanagisawa, *Phil. Mag.*, **B55**(1987), 409.
- [12] D. Monroe, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 146.

PICOSECOND PHOTOLUMINESCENCE IN a-Si:H/a-SiN_x:H MULTILAYERS

HUANG XU-GUANG WANG HE-ZHOU, SHE WU-LONG, LI QING-XING YU ZHEN-XIN

Institute for Laser and Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou, 510275

JIN BO PENG SHAO-QI

Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, 510275

(Received 4 November 1990)

ABSTRACT

The initial dynamics of photogenerated carriers in a-Si:H/a-SiN_x:H multilayers has been investigated with time-resolved laser spectroscopy. The mechanisms of thermalization and recombination of these carriers are analysed. The results also reveal that the decay time cutoff, the mobility edge and the band-tail width vary non-monotonously with respect to nitrogen content with a turning point near $x=0.85$, which may result from the changes of the internal electric field and the structure of multilayer with nitrogen content.

PACC: 7220J; 7847