

PECVD 纳米晶粒硅薄膜的可见电致发光^{*}

佟 嵩 刘湘娜 王路春 阎 峰 鲍希茂

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1996 年 7 月 31 日收到; 1996 年 10 月 3 日收到修改稿)

在用等离子体增强化学汽相淀积的嵌有纳米晶粒硅薄膜中观测到电致发光. 发光谱处在 500—800 nm 之间, 它有两个分别位于 630—680 nm 和 730 nm 附近的峰, 两个峰的强度与薄膜的电导率有密切关系. 根据这种材料的结构特性对载流子的传导通道进行了讨论, 并且对发光机制进行了初步解释.

PACC: 7860F; 7360F; 8115H

1 引 言

近来, 含有纳米硅颗粒的材料受到了广泛关注, 由于它们的发光性质, 有可能用于制备与硅超大规模集成电路相容的光电器件. 在这些材料中, 多孔硅(PS)尤为引人注目, 因为它有强的室温可见光致发光(PL)^[1], 同时也有电致发光(EL)^[2-4]. 但是 PS 的 EL 量子效率很低^[2]、稳定性差^[3], 并且通常需要施加高的偏压^[4]. 这主要由于 PS 的复杂结构: 它的海绵状结构使之难以与电极形成良好接触. 另外, 关于 a-Si:H 器件的 EL 也有报道^[5], 但其光子能量处在红外区域.

我们过去已制备出嵌于 a-Si:H 薄膜中的纳米硅颗粒, 这种薄膜不经任何后处理过程即可在室温下观察到可见区域的 PL^[6,7]. 在此基础上, 我们继续改进样品淀积工艺, 探索这种材料的 EL 性质, 已在室温下观察到可见区域的 EL, 且其稳定性要比 PS 的高很多.

2 实 验

本文所用薄膜样品是在等离子体增强化学汽相淀积(PECVD)系统中, 以高氢稀释的 SiH₄ 为反应气体制备的. 淀积过程中, 衬底温度为 300℃, rf 功率为 40 W, 且在衬底上施加了 200 V 的直流负偏压. 供电导率测量的样品, 淀积在石英衬底上, 样品表面蒸发上共面铝电极; 供 EL 测量的样品, 淀积在电阻率为 0.1 Ω·cm 的 n 型单晶硅衬底上, 样品表面蒸发上直径为 3 mm 的金薄膜电极. 我们通过改变气体流量比 SiH₄/SiH₄ + H₂, 得到系列样品, 其厚度在 300—400 nm 之间. 系列样品的室温暗电导率为 5.9×10^{-6} — 1.3×10^{-3}

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

$(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. 样品的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)照片显示出在 a-Si:H 本体中嵌有纳米硅晶粒. 从 Raman 散射得出样品晶态比(晶粒成分的体积比)为 10%—40%, 且随着晶态比增加, 样品电导率也增大.

3 结果与讨论

EL 样品的伏-安特性曲线显示出很好的整流特性, 其正向电流的开启电压 V_I 在 1.5—3.0 V 之间, 电导率越高的样品, V_I 越低; 当反向偏压为 30 V 时, 漏电流约为 1.5 mA. 图 1(a) 是样品 941026 在 28 V 正向偏压下的 EL 谱, 示出发光范围为 500—850 nm, 有两个 EL 峰, 它们分别位于 630 和 730 nm. 经过计算机分解, 它们的半高宽分别为 0.36 和 0.18 eV. 图 1(b) 为样品 950412 分别在 8 V 和 10 V 的 EL 谱. 当电压为 8 V 时, 发光谱只有一个位于 730 nm 的模糊的峰; 当电压为 10 V 时, 发光谱有两个分别位于 640 和 730 nm 的峰. 我们发现位于 640 nm 附近的短波峰随电压升高要比长波峰升高得快, 当电压为 8 V 时, 与长波峰相比, 短波峰几乎看不见, 而当偏压为 10 V 时, 短波峰迅速上升, 并且成为整个发光谱的主要部分, 此时, 其强度约为 8 V 时的 160 倍. 系列样品 EL 的短波峰在 630—680 nm 之间变动, 但与样品的电导率之间尚未发现有直接联系.

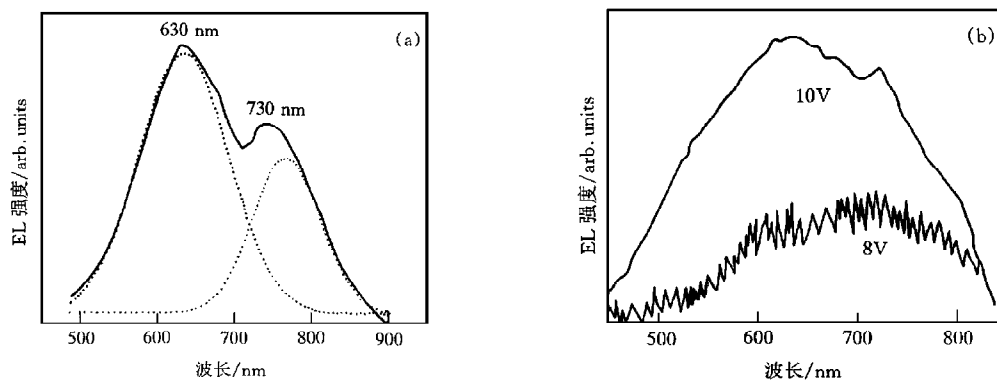


图 1 (a) 为样品 941026 在 28 V 偏压下的 EL 谱, (b) 为样品 950412 在 8 V 和 10 V 偏压下的 EL 谱

令人感兴趣的是, EL 性质与样品电导率有密切关系. 对应每一个样品, 都有一个开始发光的开启电压 V_L . 电导率越高的样品, V_L 值越低, 这在图 2(a) 可以看出. 随着样品电导率从 $10^{-6}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 左右升到约 $10^{-3}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, V_L 值从 17 V 降到 6 V. 另外还发现, 随着样品电导率的升高 EL 强度迅速提高, 这在图 2(b) 中可以看出, 其中样品的电导率分别为: 样品 1 为 $1.3 \times 10^{-3}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 样品 2 为 $3.2 \times 10^{-5}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, 样品 3 为 $5.9 \times 10^{-6}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

样品的 EL 只能在正向偏压下观察到. 在适当的正向偏压下, 发光可以持续几个小时, 而且峰位值保持不变, 峰强度不衰减(只有 $\pm 7\%$ 的波动), 随着电流的通断, 发光可以重复获得.

在讨论发光机制以前,我们有必要先弄清楚载流子在这种两相结构(晶态与非晶态)材料中是如何传导的.显然,非晶硅的低电导率[约 $10^{-10}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$]使载流子难以在其中传导,而在我们过去对纳米硅(nc-Si:H)薄膜的研究中,发现它们具有很高的电导率[$10^{-2}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$],这是源于它们所具有的高晶态比(45%—50%)结构.在这种晶态比下,相邻晶粒之间的非晶成分只有2—3个原子层厚,所以载流子很容易隧穿通过这种非晶层,实现晶粒间传导^[9-11].现在,我们的EL样品电导率仅约 10^{-6} — $10^{-3}(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$,其晶态比也只是10%—40%,假定晶粒在样品中是随机分布的,其平均尺寸约为3.0 nm,那么相邻晶粒之间的非晶层厚度有5—7个原子层厚.显然这样的距离对于载流子隧穿来说是非常困难的.

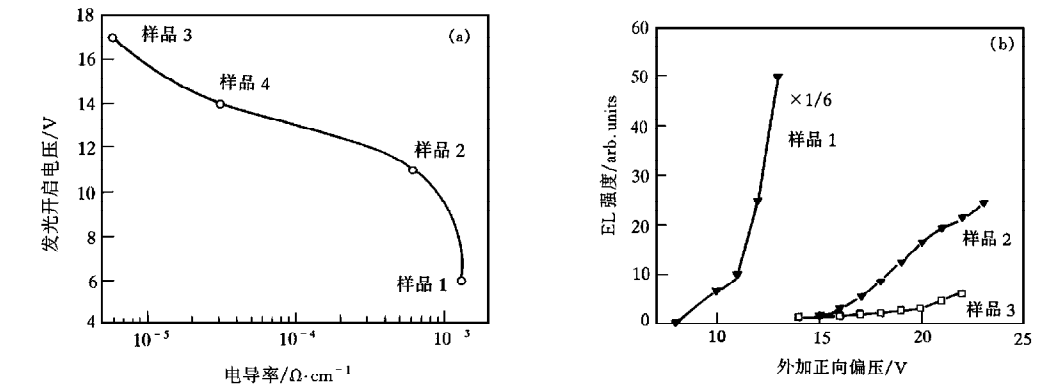


图2 EL性质与电导率的关系 (a)发光开启电压 V_L 与样品电导率的关系,(b)不同电导率样品的EL强度与正向偏压之间的关系

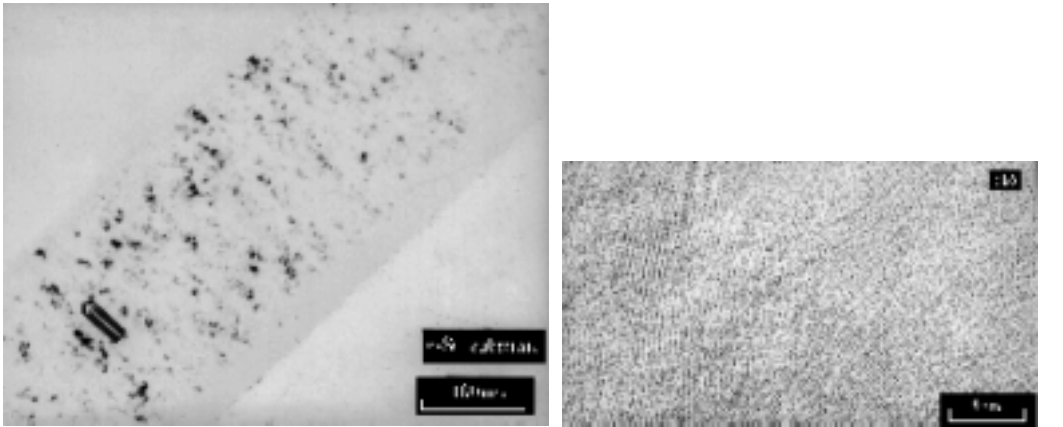


图3 样品 941026 的剖面 TEM 照片(a)和剖面 HRTEM 照片(b) (a)中箭头所指为晶粒的生长方向

所幸的是,EL样品中的晶粒并不是完全随机分布的.图3(a)是样品 941026 的剖面

透射电子显微镜(TEM)照片,(b)是其 HRTEM 照片.图 3(a)中显示出样品中有垂直于衬底的相互平行的柱状晶态结构,其直径在 8—12 nm 之间.从图 3(b)中可知这些柱状结构是由一些尺寸为 3—5 nm 的相互紧靠的晶粒组成,柱状结构之间则主要由 a-Si:H 组成,其中无规分布着少量尺寸为 2—3 nm 的晶粒.王路春等^[12]在 nc-Si:H 样品中也曾观察到类似结构.

根据以上 TEM 和 HRTEM 照片所反映的样品结构,我们认为在这种两相材料中对电流传导起主要贡献的是其中的“晶柱”部分.在“晶柱”中的相邻晶粒之间,载流子在外加电场作用下,通过隧穿实现传导.有理由认为,随着晶态成分增加,有利于传导的横截面积增加,因而电导率增加.这可以解释 EL 强度随样品电导率增加而增强,因为注入的电子和空穴增加了.

我们过去的工作^[6]中,曾在嵌有纳米晶粒的 a-Si:H 薄膜样品上观察到可见 PL,并把这归因于量子尺寸效应(QSE),即光激发发生在晶粒中量子化能级之间,而辐射复合发生在晶粒表面的缺陷态能级之间.此 QSE 解释的主要实验依据是:随着晶粒平均尺寸从 3.4 nm 降到 2.6 nm,PL 峰从 750 nm 蓝移至 680 nm.因而推测这种结构在有电注入载流子

的情况下,也能因 QSE 而发出可见光.

图 4 是我们提出的样品的能带结构示意图,其中势阱对应于晶粒,势垒对应于围绕晶粒的非晶层.晶粒周围的非晶层特别富含氢,因而其光学禁带宽度 E_g^{opt} 也特别大,可以增至 2.1 eV 以上(见文献[13]).在正向偏压下,电子和空穴分别从金电极和单晶硅衬底中注入到晶粒的量子化能级.我们认为 EL 的辐射复合也像 PL 那样,是通过晶粒表面的缺陷态发生的^[7,14,15].我们注意到样品除了有一个电

流的开启电压 V_L 之外,还有一个发光开

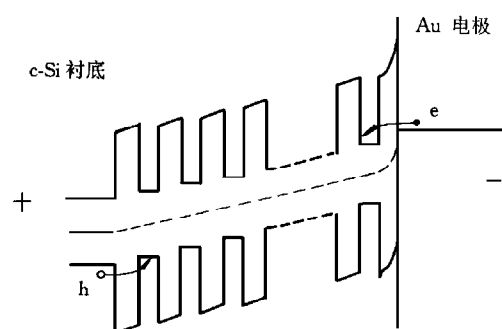


图 4 正向偏压下样品的能带结构示意图 其势垒和势阱的能隙宽度分别约为 2.1 和 1.12 eV

启电压 V_L .这一实验事实支持以上的解释,即只有当载流子在电场下获得了足够的能量后,才可能到达量子化能级,进而在可见光范围发生辐射复合而发光.也有作者认为发光是来自于晶粒表面与氧有关的某种结构^[16—18],但在我们样品制备过程中,由于给衬底加上了负偏压,反应系统中的氧含量得到有效排除^[7,8].红外分析表明在 EL 样品里,氧原子含量只有 0.3%—1.0%,而且 Si—O 振动模 ($1020—1089\text{ cm}^{-1}$) 与 Si—H 振动模 (640 cm^{-1}) 强度之比,要比文献[16,17]中所报道的低约两个数量级.另外,随着样品电导率的提高,氧含量也未发现与之有相应的变化.从以上考虑,可以排除与氧有关缺陷和(或)合金发光的可能性.还有一部分作者认为发光来自晶粒中量子化能级间的直接复合跃迁^[19,20],我们对比了光吸收谱,排除了这种可能,这将另文发表.

至于电致发光的两个峰,我们初步认为都是由于载流子电注入到量子化能级,只是它们弛豫到界面的不同能态,进而复合产生的.因为我们曾在相同条件下制备的样品中观察到峰值位于 730 nm 的光致发光.所以认为峰值处于 730 nm 发光过程既对应于 EL 也对

应于 PL. 对另外一个峰值处于 630 nm 附近的发光过程的探讨正在进行中.

4 结 论

PECVD 方法淀积的纳米晶粒不经任何后处理,即具有可见电致发光,发光性质与材料的结构有密切关系.样品中晶粒垂直于衬底排列形成的柱状结构对电流有决定性贡献.载流子在晶粒边界的隧穿效应和晶粒中的自由传导形成电流.发光被归结于电子和空穴注入到纳米硅颗粒的量子化能级,而后弛豫到界面的缺陷态,进而发生辐射复合.它的发光性质将为其在光电器件材料方面的应用提供了广阔的前景.

感谢冯清海在样品制备方面和周瞬华在 TEM 及 HRTEM 方面的帮助.

- [1] L.T.Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990),1046.
- [2] N.Koshida and H.Koyama, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992),347.
- [3] N.Koshida, H.Koyama, Y.Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993),2655.
- [4] A.Richter, P.Steiner, F.Kozlowski *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.*, **12**(1991),691.
- [5] Keda Wang, Daxing Han and Marvin Silver, *J. of Non-Cryst. Solids*, **164-166**(1993),593.
- [6] Xiang-na Liu, Xiao-wei Wu, Xi-mao Bao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994),220.
- [7] Xiang-na Liu, Song Tong, Lu-chun Wang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995),6193.
- [8] Yuliang He, Chenzhong Yin, Guangxu Cheng *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994),797.
- [9] H.N.Liu, Y.L.He, F.Wang *et al.*, *J. of Non-Cryst. Solids*, **164-166**(1993),1005.
- [10] Liu Xiang-na, He Yu-liang, F.Wang *et al.*, *Chin. Phys. Lett.*, **10**(1993),752.
- [11] G.Y.Hu, R.F.O'Connell, Y.L.He *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995),3945.
- [12] L.C.Wang, D.Feng, T.Epicier *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995),968.
- [13] G.D.Cody, *Semiconductors and Semimetals*, ed. J.I.Pankove (Academic Press, INC, 1984), Vol. 21, Part B, p. 65.
- [14] C.C.Tsai, G.B.Anderson, R.Thompson *et al.*, *J. of Non-Cryst. Solids*, **114**(1989),151.
- [15] M.Rückschloss, B.Landkammer and S.Vepřek, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993),1474.
- [16] Y.Xiao, M.J.Heben, J.M.McCullough *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993),1152.
- [17] L.Tsybeskov and P.M.Fauchet, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994),1983.
- [18] A.J.Kontkiewicz, A.M.Kontkiewicz, J.Siejka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994),1436.
- [19] H.Tagaki, H.Ogawa, Y.Yamazaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990),2379.
- [20] X.Zhao, O.Schoenfeld, J.L.Kusano *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(1994),L899.

VISIBLE ELECTROLUMINESCENCE FROM SILICON NANOCRYSTALLITES PREPARED BY PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

TONG SONG LIU XIANG-NA WANG LU-CHUN YAN FENG BAO XI-MAO

(*Department of Physics, State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(Received 31 July 1996; revised manuscript received 3 October 1996)

ABSTRACT

We have observed visible electroluminescence (EL) from silicon nanocrystallites which are embedded in a-Si:H films prepared in a plasma enhanced chemical vapor deposition system. The EL spectra are in the range of 500 nm to 850 nm with two peaks located at about 630—680 nm and 730 nm respectively. We found that the intensity of EL peaks is related closely to the conductivity of the deposited films. The carrier conduction path is discussed in terms of the material structural characteristics, and a tentative explanation of the light emission mechanism is proposed.

PACC: 7860F; 7360F; 8115H