

电致发光加速层二氧化硅的 电子高场迁移率^{*}

娄志东 徐 征¹⁾ 徐春祥 于 磊 滕 枫 徐叙¹⁾²⁾

(天津理工学院材料物理研究所, 天津 300191)

1)(北方交通大学物理系, 北京 100044)

2)(中国科学院长春物理研究所激发态物理开放研究实验室, 长春 130021)

(1997 年 1 月 22 日收到; 1997 年 4 月 4 日收到修改稿)

根据非晶态半导体的能带理论, 讨论了分层优化薄膜电致发光方案中非晶二氧化硅加速层中的电子在高电场中的输运行为. 研究表明: 在高电场下, 由于电场的存在降低了陷阱之间的平均势垒高度. 在费密能级附近处的杂质及缺陷定域态和导带尾定域态中, 电子的输运主要表现为电场增强的热辅助式跳跃传导; 而在导带扩展态中, 电子的输运仍像晶态半导体那样表现为共有化运动. 此外, 以实验数据为基础, 计算出了非晶二氧化硅中电子的迁移率、最小金属电导率、导带迁移率边界状态密度及费密能级处的状态密度.

PACC: 7860F; 7270H; 7125M

1 引 言

无机薄膜电致发光是平板显示的一个重要分支. 在徐叙^等^[1-3]提出的分层优化薄膜电致发光方案中, 以 SiO_2 作为加速层, 这不仅利用了 SiO_2 的绝缘特性, 而且也利用了它的某些半导体特性. 许多实验表明, 分层优化方案可以提高过热电子的能量, 有利于增强短波发射.

分层优化薄膜电致发光器件中的 SiO_2 是非晶态的, 其中存在大量的缺陷和杂质, 它的能带结构^[4]如下: 1) 能隙深处的定域态——材料中的杂质或无规网络中的缺陷、悬挂键、空位等, 在能隙中央处引起一未填满的定域能带, 费密能级 E_F 位于定域能带中. 2) 带尾定域态——材料成分或拓扑学上的无序, 势场的起伏使得价带顶及导带底附近的尾部态成为定域态. 3) 扩展态——在能带中存在迁移率边 (E_c 和 E_v), 把扩展态 ($E > E_c$ 或 $E < E_v$) 和定域态区分开, 在能隙深处定域态及带尾定域态中, 载流子进行跳跃式传导. 在扩展态中, 电子和空穴仍像晶态半导体中导带和价带中的自由载流子那样作共有化运动, 且有一定的迁移率值.

王文静等^[4]的研究表明, 在非晶 SiO_2 加速层中导带扩展态和杂质或缺陷定域态对电子在其中的输运过程起到了重要的作用. 在电场较低时, 主要是注入电子的复合以及在定

^{*} 国家自然科学基金及天津市 21 世纪青年基金资助的课题.

域能级之间的跳跃式传导;而在电场较高时,则可以出现杂质或缺陷能级上电子的离化,从而出现导带电子的传导。

要讨论 SiO_2 中电子的传输过程,就应当知道电子的迁移率,它描述电场中电子的漂移运动,取决于载流子的散射机理。

2 非晶 SiO_2 中电子的高场迁移率

2.1 能隙深处定域态的跳跃传导

用作薄膜电致发光加速层的非晶 SiO_2 中存在杂质,对用杂质及高纯 SiO_2 分别作加速层的电致发光器件的传导电流与电压关系的研究表明, SiO_2 中是否存在杂质对电子加速倍增是非常重要的^[5]。图1和图2分别是用不同厚度的杂质及高纯 SiO_2 膜作加速层

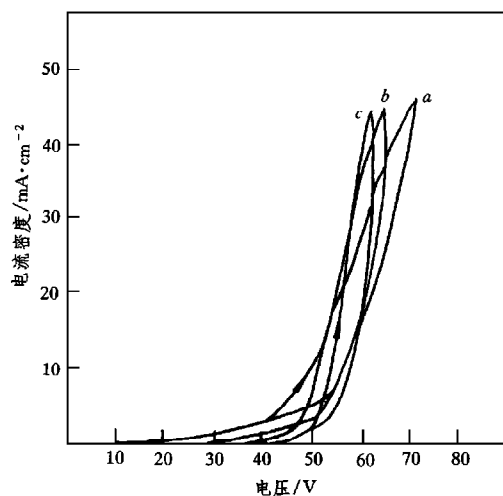


图1 不同厚度杂质 SiO_2 作加速层的电致发光器件的传导电流与电压关系曲线 SiO_2 厚度: 曲线 a 为 30 nm, 曲线 b 为 50 nm, 曲线 c 为 70 nm

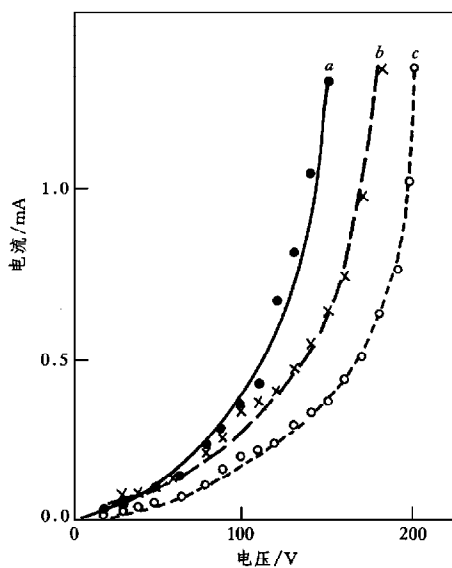


图2 不同厚度高纯 SiO_2 作加速层的电致发光器件的传导电流与电压关系曲线 SiO_2 厚度: 曲线 a 为 20 nm, 曲线 b 为 40 nm, 曲线 c 为 60 nm

时,薄膜电致发光器件的传导电流-电压关系曲线。图1中,对应着 a, b, c 三条曲线,随着 SiO_2 厚度的增加,传导电流-电压曲线陡度有明显的增加。这说明在杂质 SiO_2 层中有明显的电子倍增发生。图2中,用高纯 SiO_2 作加速层的器件的传导电流-电压曲线,并没有随 SiO_2 层厚度的增加而变陡的现象,而只是向高电压的方向移动。所以,高纯 SiO_2 层在电致发光器件中的作用仅是一个电介质层,起分压作用,而含杂质的 SiO_2 作加速层时有明显的电子倍增过程发生。

除杂质外,非晶 SiO_2 中还存在着大量的缺陷,如悬挂键、空位等。杂质和缺陷会在能

隙深处形成定域带. 电场较低时, 进入 SiO_2 膜中的电子具有较低的能量, 它们被禁带中的陷阱俘获; 电场较高时, 被定域态中心所俘获的电子可被激发至导带. 因为能隙中各能量状态都是定域化的, 其中的电子不存在像晶体中的自由电子那样的共有化运动, 电子只能在定域态中心之间进行跳跃式传导. 电子在能隙深处定域态之间的迁移率与费密能级附近处的状态密度、两态间的能量差及电场强度等因素有关. 下面我们根据实验结果来估算能隙深处定域态中电子的迁移率.

1) 费密能级附近状态密度的测量

空间电荷限制电流法^[6]是一种测量非晶态半导体隙态密度的方法. 当外电压加在两个电极上时, 将向样品体内注入非平衡的电子. 这些电子占据了高于准费密能级的空定域能级, 形成空间电荷, 并引起了准费密能级的移动. 当外加电压达到一定程度时, 这些空间电荷将扩展到样品内部, 电流就被这些空间电荷所限制. 相应地, 电流和外加电压的关系也就与准费密能级之上的定域态有关. 所以从测量到的超过欧姆电流的电流-电压特性可求得高于平衡费密能级的隙态密度分布.

我们测量了非晶 SiO_2 的传导电流-电压特性, 样品是 500 nm 的非晶 SiO_2 薄膜, 见图 3. 其传导电流-电压曲线分三个区域: I 区是服从欧姆定律的区域, II 区是超过欧姆电流的电流-电压特性区域, III 区是无陷阱空间电荷限制电流值区域. 借助电流-电压对数值的微分变化关系 $m(V) = d \ln j / d \ln V$, 可以计算出隙态密度^[7] $N(E_F^n)$,

$$N(E_F^n) = \frac{\chi_1 \epsilon \epsilon_0}{e L^2 k T} \frac{V}{m(V) - 1}, \quad (1)$$

式中, E_F^n 为准费密能级; χ_1 为由于内场的不均匀性引入的修正因子, 一般取值为 $\chi_1 = 0.75$; ϵ 为 SiO_2 的相对介电常量, $\epsilon = 3.8$; L 为样品厚度; V 为外加电压. 取图 3 中区域 II, 即超过欧

姆电流的电流-电压特性区域开始处不同电压时的电压、电流密度数据 ($3.0 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 15V 及 $4.2 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 20 V), 代入(1)式计算出的态密度就是费密能级附近的态密度 $N(E_F)$. 这里算得 $N(E_F) = 2.33 \times 10^{18} (\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$.

2) 费密能级附近定域态中电子的迁移率

电子在定域态之间以跳跃的形式传导, 引起的电流密度^[8]是

$$j = 2 e R k T N(E_F) \nu_{ph} \exp \left[-2 \alpha R - \frac{W}{k T} \right] \sinh \left(\frac{e R F}{k T} \right). \quad (2)$$

电子的迁移率 μ 的表达式如下:

$$\mu = \frac{j/F}{e N(E_F) k T} = \frac{2 R \nu_{ph}}{F} \exp \left(-2 \alpha R - \frac{W}{k T} \right) \sinh \left(\frac{e R F}{k T} \right). \quad (3)$$

式中, R 为两定域态间的距离, 由总的陷阱密度值 $H_a = 1.48 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ^[4], 可算出相邻

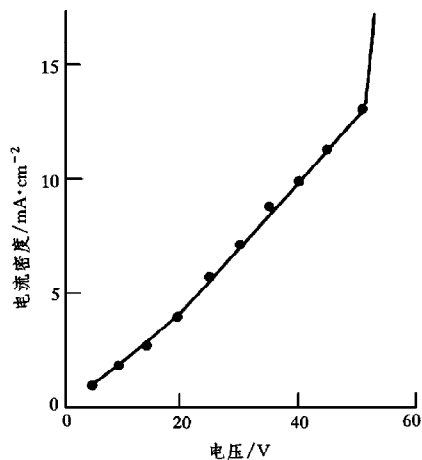


图 3 杂质非晶 SiO_2 层的电流密度-电压特性曲线

的两定域态之间的距离 $R \simeq (H_a)^{1/3} = 8.8 \text{ nm}$; W 为两态间的能量差, 即陷阱的平均势垒高度; α 为定域态电子波函数的衰减因子, $\exp(-2\alpha R)$ 表示两定域态电子波函数的重叠参数; ν_{ph} 为电子的热振动频率, 室温下, $\nu_{ph} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$; eRF 是外加电场引起的附加能量项; 电场强度 F 一般在 2 MV/cm 数量级以上. 由于 $eRF \gg kT$, 所以迁移率的表达式(3)可简化成

$$\mu = \frac{R\nu_{ph}}{F} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT} + \frac{eRF}{kT}\right). \quad (4)$$

可见强场下迁移率与电场强度有关.

对于强定域化状态, 两态间能量差^[8] $W \sim \frac{1}{R^3 N(E_F)}$, 代入 R 及 $N(E_F)$ 的数值, 得 $W \sim 0.63 \text{ eV}$. 此值远大于 $kT(0.026 \text{ eV})$, 使得电子难以靠热运动从一个定域态跳跃至另一个定域态. 但由于外加高电场的存在降低了两定域态间的势垒高度, 因此, 实际上两态间的能量差, 即跳跃激活能值远比 0.63 eV 小得多, 电子可以依靠热辅助跳跃到另一定域态中去. 可见, 跳跃传导过程中, 迁移率的内容起了本质的变化, 在迁移过程中呈现出热激活能, 跳跃传导过程实际上是电场增强的热辅助跳跃传导过程.

将已知的数据代入(4)式得到迁移率 $\mu = 1.30 \times 10^{17} \exp(-2\alpha R) (\text{m}^2/\text{Vs})$. 定域态电子的迁移率值一般很小, 由此可推断 $\alpha R \gg 1$. 这表明能隙深处费密能级附近定域态的传导是近程跳跃传导, 即跳跃传导只在最近邻的定域态之间发生.

2.2 导带尾定域态中电子的跳跃传导

带尾定域态的能量范围较窄, 带尾态的存在对载流子的输运起陷阱作用. 外电场较低时, 进入 SiO_2 的电子能量较低, 这些电子也可能被带尾定域态俘获. 此外, 能隙深处定域态上的电子也可被激发至带尾定域态. 电子在带尾定域态之间的传导也是跳跃式传导. 由于带尾态是弱定域化的, $\alpha R \ll 1$, 所以迁移率的表达式(4)在此情况下简化成

$$\mu = \frac{R\nu_{ph}}{F} \exp\left(-\frac{W_1}{kT} + \frac{eRF}{kT}\right). \quad (5)$$

两态间的能量差^[8] $W_1 = [4\pi R^3 N(E)/3]^{-1}$, $N(E)$ 为带尾态密度.

根据 Brorson 等^[9]的计算结果, 在电场强度 $F \geq 2 \text{ MV/cm}$ 的范围内, 电子在 SiO_2 中典型的能量弛豫长度约为 3 nm , 此值可作为两带尾定域态之间的距离 R . 将 $R = 3 \text{ nm}$, $\nu_{ph} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $F = 2 \text{ MV/cm}$ 及 $T = 300 \text{ K}$ 代入(5)式, 得到 $\mu = 1.76 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{W_1}{kT}\right) (\text{cm}^2/\text{Vs})$. 带尾定域态中电子的迁移率要比扩展态中的低 2—3 个数量级. 假设非晶 SiO_2 带尾定域态的迁移率比扩展态的约小两个数量级, 即导带尾定域态中 $\mu = 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (下面将估算出导带扩展态中电子的迁移率约为 $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), 则可算出导带尾中两态间能量差 $W_1 \sim 0.64 \text{ eV}$, 从而可求得导带尾定域态密度 $N(E) \simeq 1.38 \times 10^{19} (\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$.

同样, 外电场的作用也使导带尾定域态之间的平均势垒降低了许多, 导带尾定域态中电子的输运也是电场增强的热辅助跳跃传导.

2.3 导带扩展态中电子的传导

分层优化薄膜电致发光器件中非晶 SiO_2 的电子倍增是由于其导带尾和禁带中的陷阱能级对电子的俘获和离化引起的. 电场较低时, 进入 SiO_2 膜中的电子被禁带中的定域中心俘获, 此时电子在定域态之间进行跳跃式传导. 电场较高时, 一部分电子直接注入到 SiO_2 膜中导带, 另一部分能量较低电子被膜中的陷阱俘获再被激发到导带. 由于普尔-夫伦克耳效应^[10], 降低了陷阱势垒, 使得电子注入前被陷阱俘获的电子有一部分通过热激发而进入导带, 从而诱导出正电荷, 外部电场被加强, 产生了陷阱辅助的大电流现象. 随着电场的提高, 陷阱电子可趋于完全离化, 使离化趋于饱和.

在导带扩展态中, 电子仍像晶态半导体中导带的自由电子那样有一定的迁移率值, 但由于长程无序的干扰, 使得非晶 SiO_2 中电子的迁移率比晶态半导体的小得多.

1) 导带扩展态中电子迁移率的估算

在外加电场中, 电子因加速会从电场中获得能量, 直到它与晶格振动波或与其他质点发生散射时为止. 如果能量净增加, 则电子能量就增加. 对于绝缘体或非简并半导体内的电子, 通常将数值为 kT 的能量增加视为平均能量的大变化. 在电场的作用下电子的平均动能

$$E_k = \frac{3}{2} kT_e, \quad (6)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, T_e 为电子温度. 当 T_e 大于晶格温度时, 电子变成过热电子. 在分层优化的薄膜电致发光器件中, 过热电子的平均能量范围可高达 $0.58\text{—}1.58\text{ eV}$ (相应的电场强度是 $2\text{—}4\text{ MV/cm}$)^[11], 而传统的夹层结构中电子的平均能量只有 0.3 eV . SiO_2 加速层使电子的平均能量提高了 $0.28\text{—}1.28\text{ eV}$. 由(6)式可计算出 SiO_2 中过热电子的平均温度为 $0.22 \times 10^4\text{—}1.00 \times 10^4\text{ K}$.

假定电子能量分布近似为麦克斯韦分布时, 电子的平均速度为

$$V = (2kT_e / m^*)^{1/2}, \quad (7)$$

m^* 为导带电子的有效质量. 对 SiO_2 , 其导带扩展态电子质量接近自由电子的质量^[12]. 从(7)式可以估算出非晶 SiO_2 中电子的平均速度约为 $2.6 \times 10^7\text{—}5.5 \times 10^7\text{ cm/s}$. 此值与 Hughes 的结果^[13]在数量级上一致.

高电场下, 迁移率 μ 与电子速度 V 和电场强度 F 有如下关系^[12]:

$$\mu = \frac{V}{F} \frac{V_0}{V_0 - V}, \quad (8)$$

其中 V_0 为在 SiO_2 的击穿场强下过热电子的速度. 当 $V \ll V_0$ 时, $\mu \simeq V/F$, 由此估算出扩展态电子的平均迁移率约为 $13\text{ cm}^2/\text{Vs}$. 此值比 Fitting 等^[12]用 Monte Carlo 方法计算得到的 SiO_2 中电子迁移率值 $20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 略小. 非晶的导带扩展态的电子迁移率与最小金属电导率和迁移率边界处的状态密度有关. 下面我们对这两个数值作一估算.

2) 最小金属电导率及迁移率边界处态密度

在非晶态半导体中, 当费密能量 E_F 大于迁移率边 E_c 时, 电子像晶态半导体中的那样作共有化运动; 当 $E_F < E_c$ 时, 电子只能在热激发情况下发生跳跃式传导. 费密能级 E_F

位于临界能量 E_c 附近时的电导率叫最小金属电导率^[8]. 非晶 SiO_2 导带扩展态中电子的迁移率与最小金属电导率 $\sigma_{\min}$ 和迁移率边界的态密度 $N(E_c)$ 的关系如下:

$$\mu = \sigma_{\min} / eN(E_c) kT, \quad (9)$$

其中 e 为电子的质量. 对于具有面心立方结构的 SiO_2 , $\sigma_{\min}$ 具有如下的形式^[8]:

$$\sigma_{\min} = 0.049 \left(\frac{e^2}{\hbar a} \right), \quad (10)$$

a 为原子间距. 由于在非晶 SiO_2 的导带底附近, Si 轨道特征占主要成分, 所以原子间距 a 取相邻 Si 原子之间的距离^[14]. 由 Si—O 键长及 Si—O—Si 键角的数值可知, Si 原子之间的距离是 0.3 nm. 从 (10) 式可以计算出非晶 SiO_2 的最小金属电导率约等于 $396 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. 将迁移率及最小金属电导率的数据代入 (9) 式, 得出迁移率边界态密度 $N(E_c)$ 约为 $7.4 \times 10^{21} (\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$.

3 结 论

本文讨论了高电场下非晶 SiO_2 中电子的输运特性, 获得了以下结论:

1) 根据实验数据计算出非晶 SiO_2 导带扩展态中电子的迁移率约为 $13 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 最小金属电导率为 $396 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, 导带迁移率边界处状态密度为 $7.0 \times 10^{21} (\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$.

2) 用空间电荷限制电流法测得非晶 SiO_2 费密能级 E_F 处态密度约为 $2.33 \times 10^{18} (\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$, 估算出费密能级附近两定域态间的平均势垒为 0.63 eV, 但由于外加高电场的存在, 使得平均势垒降低了许多. 这样, 电子可借助热运动跳跃传导, 即电子在能隙深处的定域态之间的输运是电场增强的热辅助跳跃传导.

3) 推算出导带尾定域态中电子迁移率约为 $0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 导带尾定域态密度约为 $1.38 \times 10^{19} (\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$, 带尾定域态中陷阱的平均势垒高度为 0.64 eV, 但由于外加高电场的影响, 电子在导带尾定域态间的输运也是电场增强的热辅助跳跃传导.

- [1] Xu Xurong *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **101**(1990), 1004.
- [2] Xu Xurong *et al.*, *Acta Polytech. Scand. Appl. Phys.*, **170**(1990), 133.
- [3] Xu Xurong *et al.*, *Sol. Stat. Commun.*, **72**(1990), 803.
- [4] 王文静等, 物理学报, **44**(1995), 1164.
- [5] 徐叙 等, 自然科学进展, **3**(1992), 260.
- [6] D. V. Lang, *Phys. Rev.*, **B25**(1982), 5285.
- [7] S. Nespurek, *J. Appl. Phys.*, **51**(1980), 2098.
- [8] 何宇亮等, 非晶态半导体物理学(高等教育出版社, 北京, 1989), 第 173 页.
- [9] S. D. Brorson *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), 1302.
- [10] 高观志、黄 维, 固体中的电输运(科学出版社, 北京, 1991), 第 363 页.
- [11] Lei Gang, Xu Xurong, *Acta Polytech. Scand. Appl. Phys.*, **170**(1990), 295.
- [12] H. J. Fitting, A. Von Czarnowski, *Phys. Stat. Sol.*, **A93**(1986), 385.
- [13] R. C. Hughes, *Sol. Stat. Elec.*, **21**(1978), 251.
- [14] 蔡 军等, 物理学报, **44**(1995), 1121.

HIGH-FIELD ELECTRON TRANSPORT OF AMORPHOUS SiO₂ AS ACCELERATING LAYER IN THE LAYERED OPTIMIZATION TFEL

LOU ZHI-DONG XU ZHENG¹⁾ XU CHUN-XIANG YU LEI TENG FENG XU XU-RONG¹⁾²⁾

(*Institute of Material Physics, Tianjin Institute of Technology, Tianjin 300191*)

1)(*Department of Physics, Northern Jiaotong University, Beijing 100044*)

2)(*Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021*)

(Received 22 January 1997; revised manuscript received 4 April 1997)

ABSTRACT

Amorphous SiO₂ is used as the accelerating layer in the layered optimization thin film electroluminescent devices. In this paper we discuss the effects of high electric fields on the transport of electrons in amorphous SiO₂. The energy differences between two localized states in the vicinity of the Fermi level or in the tail of the conduction band are lowered due to high electric fields. Therefore, electron transport in these localized states is in the form of thermally-assisted hopping conduction strengthened by electric fields. Based on the experimental data we calculate the average mobility value of electrons in the conduction band, the minimum metal conductivity and the densities of states near the Fermi level and the mobility edge.

PACC: 7860F; 7270H; 7125M