

研究快讯

Au/(SiO₂/Si/SiO₂) 纳米双势垒/n⁺-Si 结构的电致发光研究*

孙永科 衡成林 王孙涛 秦国刚[†]

(北京大学物理系 北京 100871)

马振昌 宗婉华

(信息产业部第十三研究所 砷化镓集成电路国家重点实验室 石家庄 050051)

(2000 年 1 月 28 日收到)

利用射频磁控溅射方法,在 n⁺-Si 衬底上淀积 SiO₂/Si/SiO₂ 纳米双势垒单势阱结构,其中 Si 层厚度为 2 至 4 nm,间隔为 0.2 nm,邻近 n⁺-Si 衬底的 SiO₂ 层厚度固定为 1.5 nm,另一 SiO₂ 层厚度固定为 3 nm. 为了对比研究,还制备了 Si 层厚度为零的结构,即 SiO₂(4.5 nm)/n⁺-Si 结构. 在经过 600 °C 氮气下退火 30 min,正面蒸上半透明 Au 膜,背面也蒸 Au 作欧姆接触后,所有样品都在反向偏置(n⁺-Si 的电压高于 Au 电极的电压)下发光,而在正向偏压下不发光. 在一定的反向偏置下,电流和电致发光强度都随 Si 层厚度的增加而同步振荡,位相相同. 所有样品的电致发光谱都可分解为相对高度不等的中心位于 2.26 eV(550 nm)和 1.85 eV(670 nm)两个高斯型发光峰. 分析指出该结构电致发光的机制是:反向偏压下的强电场使 Au/(SiO₂/Si/SiO₂) 纳米双势垒/n⁺-Si 结构发生了雪崩击穿,产生大量的电子-空穴对,它们在纳米 SiO₂ 层中的发光中心(缺陷或杂质)上复合而发光.

关键词:电致发光,纳米双势垒,高斯型发光峰,雪崩击穿

PACC:7860F

1 引 言

自从 Dimaria 等人首次报道了 Au/SiO₂(50 nm)/富硅 SiO₂(20 nm)/n-Si 结构的电致发光(EL)现象以来^[1],含纳米硅(锗)的富硅(锗)SiO₂ 结构的电致发光性质得到了广泛的研究^[2-8]. 多孔硅的强的光致发光被发现后^[9],它的电致发光很快也被观察到^[10,11]. 我们曾经报道了 Au/自然氧化硅/p-Si^[12]和 Au/纳米富硅 SiO₂/p-Si^[13]的电致发光现象. 然而,对于多孔硅或纳米硅镶嵌氧化硅体系的电致发光的机制,迄今还没有统一的认识.

1997 年和 1998 年,李安平等人和白国峰等人分别报道了 Au/纳米富硅 SiO₂层/n⁺-Si 结构的反向电致发光^[14]和 Au/自然氧化硅层/p⁺-Si 和

Au/自然氧化硅层/n⁺-Si 结构的反向电致发光^[15]. Yuan 等人在 1999 年报道了 Au/自然氧化硅层/n-Si 在反向偏压下的电致发光^[16].

1999 年我们以纳米 SiO₂/纳米 Si/纳米 SiO₂ 这个纳米双势垒(Nanometer Double-barrier,简称 NDB)结构替代 Au/纳米富硅 SiO₂/p-Si 中的纳米富硅 SiO₂ 制备出 Au/NBD/p-Si 结构,并发现它在正向偏置下(p-Si 电压高于 Au 电极)电致发光,观察到电致发光峰位和强度随 Si 层厚度增加而振荡的现象^[17]. 本实验中制备出 Au/NBD/n⁺-Si 结构. 与 Au/NBD/p-Si 结构相反,Au/NBD/n⁺-Si 在正向偏置下不发光,但在反向偏置(n⁺-Si 的电压高于 Au 电极)下发光. Au/NBD/n⁺-Si 的发光效率比 Au/NBD/p-Si 结构为高,具有电流和发光强度随 Si 层厚度增加而振荡的现象. 本文报道 Au/NBD/n⁺-

* 国家自然科学基金(批准号:59832100)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

Si 的电致发光现象 ,并讨论其机制.

2 实验与结果

衬底选用 100 晶向 ,电阻率约为 10⁻² Ωcm 的 n⁺ 型硅 .用 5% 的氢氟酸去掉衬底硅表面的自然氧化层后 ,立即置于射频磁控溅射装置中 (ION Tech INC MPS-3000FC) ,用氩离子束去除硅表面的剩余氧化层 .然后交替使用纯 SiO₂ 靶和电阻率约为 10⁻² Ωcm 的 n⁺-Si 靶 ,在 n⁺-Si 衬底上淀积 NBD 结构 .通过改变淀积时间控制 SiO₂ 和 Si 层的厚度 .其中挨着硅衬底的 SiO₂ 层厚度固定为 1.5 nm ,上层 SiO₂ 厚度固定为 3.0 nm ,纳米 Si 层厚度由 2 nm 变到 4 nm ,间隔为 0.2 nm ,共 11 种厚度 .为了对比 ,还制备了 Si 层厚度为零 ,即 NDB 为厚 4.5 nm 的 SiO₂ 层的样品 .

将 Si 层厚度不同的 NDB/n⁺-Si 结构在氮气中 ,600 °C 下退火 30 min .接着在硅衬底背面蒸上一层 Au ,以形成良好的欧姆接触 .最后 ,在所有样品的表面蒸上厚度约为 20 nm 的 Au 膜 ,制成半透明 Au 膜/NBD/n⁺-Si 结构 .电致发光测量在室温下进行 .

图 1 示出纳米 Si 层厚度不同的 Au/NDB/n⁺-Si

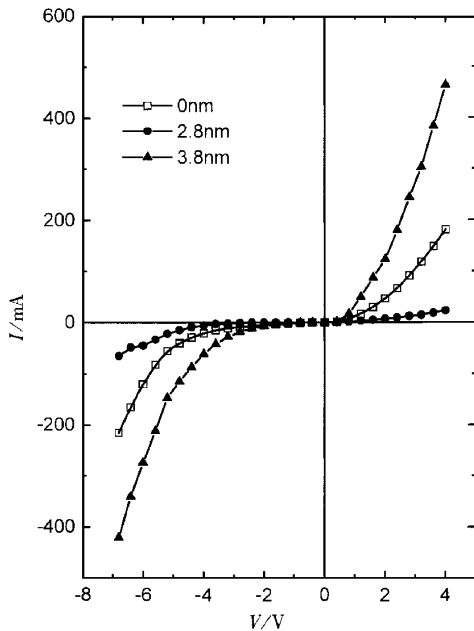


图 1 Si 层厚度为 0 2.8 和 3.8 nm 的 Au/NDB/n⁺-Si 结构的 I-V 特性曲线

结构的 I-V 曲线 .可以看到 ,与以前报道的 Au/NDB/p-Si 所表现出的良好的整流特性^[17]不同 ,

Au/NDB/n⁺-Si 结构的整流特性相当差 ,整流比小 .在反向偏置 4—5V 下 ,Au/NDB/n⁺-Si 结构端面的一些点开始发光 ,反向电压数值增加时 ,整个端面发光 ,且其发光强度不断增强 ,直至烧毁 ;但在正向偏置下不发光 .

图 2 示出部分 Au/NDB/n⁺-Si 结构在反向偏置为 6 V 时的电致发光谱 .可以清楚地看到电流 ,电致发光峰位和强度都随 Si 层厚度的增加而变化 .纳米 Si 层厚度为零的结构电致发光光谱 ,与 Si 层厚度为 2.2 和 3.4 nm 的结构电致发光光谱形状基本一样 .前者的电致发光强度比后二者稍强 ,但与纳米 Si 层厚度为 3.0 和 3.8 nm 等结构的光谱有很大差异 .

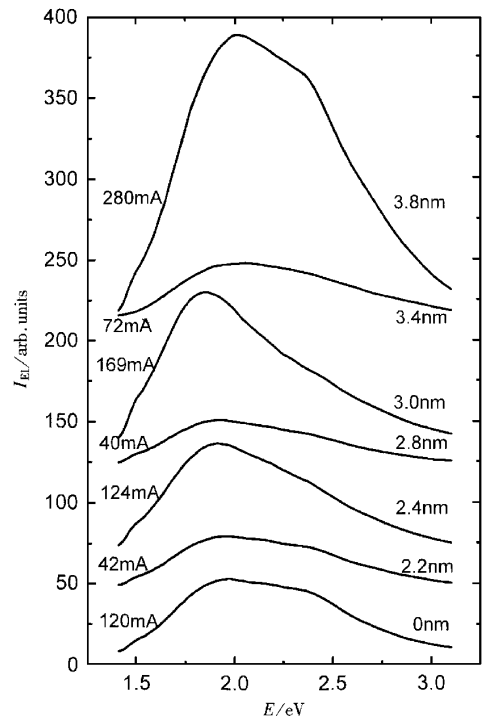


图 2 Si 层厚度为 0 2.2 2.4 2.8 3.0 3.4 和 3.8 nm 的 Au/NDB/n⁺-Si 结构在反向偏置 6 V 下的电致发光强度 I_{EL} 与发光能量 E 的关系图

发现所有 Au/NDB/n⁺-Si 结构的电致发光谱都可以相当好地分解为峰位位于 2.26 eV (550 nm) 和 1.85 eV (670 nm) 的两个高斯峰 (半高宽分别为 0.69 和 0.37 eV) .仅将对 Si 层厚度为 2.4 和 3.4 nm 的 Au/NDB/n⁺-Si 的电致发光谱做分解的情况示于图 3 .

图 4 给出 Au/NDB/n⁺-Si 结构在反向偏置 6 V 下的电流和分解电致发光谱所得的 2.26 和 1.85

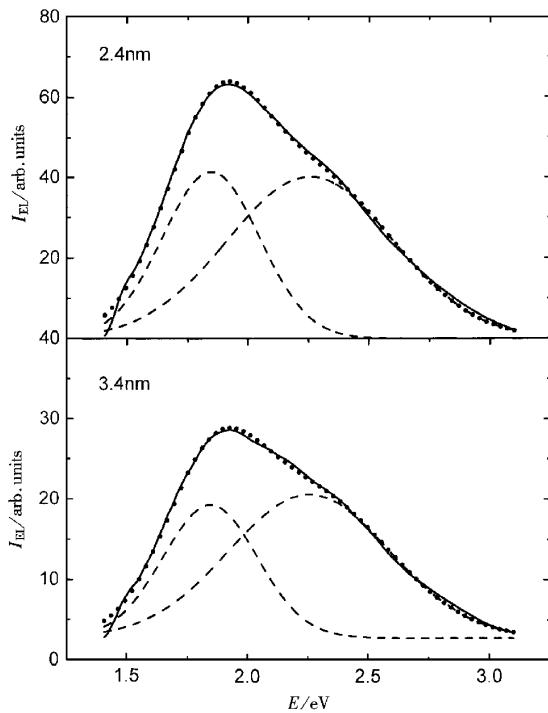


图3 Si层厚度为2.4和3.4 nm的Au/NDB/n⁺-Si结构在反向偏压6 V下的电致发光强度 I_{EL} 与发光能量 E 的关系图及其按能量分解成的两个峰位分别位于1.85和2.26 eV的高斯型发光谱——为实测的电致发光谱;---为分解成的两个高斯型发光谱;···为两个高斯型发光谱峰叠加而成的谱

eV的两个高斯型发光峰的强度作为纳米Si层厚度的函数。可以看到,电流和这两个高斯型发光峰的强度都随纳米Si层厚度增加而振荡,三者的位相相同,即当Si层厚度增加时,如果电流变大,两个高斯型发光峰的发光也都变强;如果电流变小,两个高斯型发光峰的强度也都减小。在Si层厚度为3.8 nm时,电流和发光强度同时达到最大值。还可以看到, Si层厚度为零的Au/NDB/n⁺-Si,即Au/SiO₂/n⁺-Si结构,同样发光,而且其电流或发光强度都处于Si层厚度不同的诸Au/NDB/n⁺-Si结构的电流或发光强度的最大值和最小值之间。

3 讨 论

可以肯定,Au/NDB/n⁺-Si结构的电致发光来自于电子-空穴对的复合,所以首先讨论电子-空穴对的来源问题。

对于Au/NBD/p-Si结构,p-Si有充足的空穴,Au电极中有充足的电子,在正向电压(p-Si的电压高于Au电极的电压)的驱动下,将它们注入NBD,

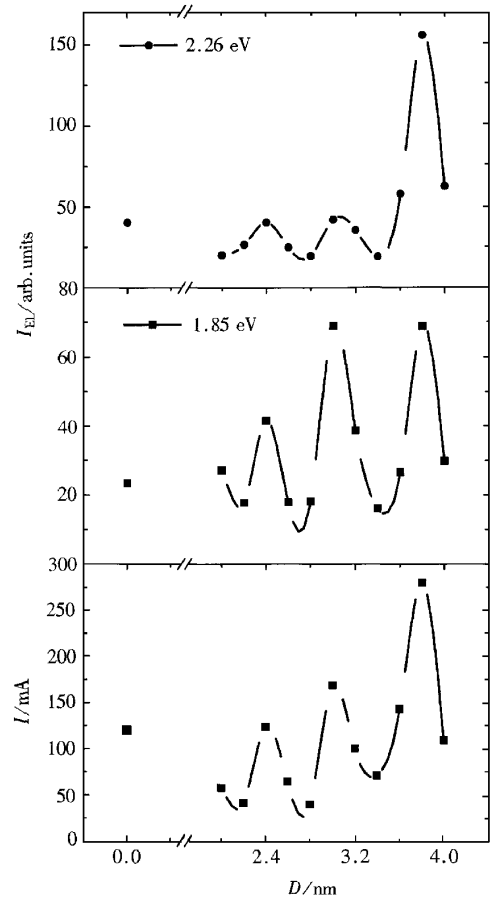


图4 Au/NDB/n⁺-Si结构在反向6 V偏压下的电流 I 及其电致发光谱分解所得两个高斯型发光谱的强度 I_{EL} 作为Si层厚度 D 的函数图

在其SiO₂层中复合而发光^[17]。而本实验中的Au/NDB/n⁺-Si仅在反向偏置下发光,即n⁺-Si衬底相对于Au电极要接正向电压,在n-Si中,空穴密度很低,没有足够数量的空穴可以被注入NBD。然而,当反向的电压足够高时,NBD中的电场就变得非常强。例如, Si层厚度为零的样品, SiO₂层的厚度为4.5 nm,当样品两端的电压为5 V时, SiO₂层中的电场就会达到 1.1×10^7 V/cm。对于其他的Si层厚度不为零的样品,由于Si层上的电压降远比SiO₂层的压降为小,所以SiO₂层中的电场强度也在 10^7 V/cm量级。如果考虑到介质层的厚度不是严格均匀的,那么局部电场强度会更高,因此在端面的几个点上首先发光的现象是容易理解的。SiO₂的击穿场强是 10^7 量级,所以我们认为Au/NDB/n⁺-Si结构在反向电致发光时是处于雪崩击穿状态。这从图1中的I-V曲线可以看出。Au/NDB/n⁺-Si雪崩击穿时,由金属注入的电子和由n⁺-Si注入的空穴在NBD中会碰撞电离出大量的电子-空穴对来,这些

电子和空穴在 NDB 中运动的过程中复合而发光。

进一步讨论电子-空穴对的复合发光的机制问题。Dimaria 等人在报道 Au/SiO₂(50 nm)/富硅 SiO₂(20 nm)/n-Si 结构的电致发光时提出了量子限制模型,认为是量子限制效应导致纳米硅带隙增宽,电子和空穴在带隙增宽的纳米硅中带带复合而发出可见光。但是用这一模型很难解释我们所观测到的现象。因为按照量子限制模型,应该有如下预期: Au/SiO₂(4.5 nm)/n⁺-Si 结构不应发光,即使假设 SiO₂ 中有少量纳米 Si 粒,发光也应远弱于 Au/NDB/n⁺-Si 结构的发光,因为后者有纳米 Si 层而前者没有;而且, Au/SiO₂(4.5 nm)/n⁺-Si 和 Au/NDB/n⁺-Si 结构的光谱峰位和形状相差应该很远,因为前者是零维的纳米 Si 粒发光,而后者是二维的纳米 Si 层发光;由于量子限制效应, Au/NDB/n⁺-Si 结构的发光峰位应该随纳米 Si 层厚度的增加而红移,发光强度应随纳米 Si 层厚度的增加而明显减弱。然而,实验事实与上述预期有很大出入:没有纳米 Si 层的 Au/SiO₂(4.5 nm)/n⁺-Si 结构也有相当强的电致发光,其发光强度处于 Si 层厚度不同的各结构的发光强度的最大值和最小值之间。另外,由图 2 可以看出, Si 层厚度为 2.2 和 3.4 nm 的样品的电致发光谱与 Au/SiO₂(4.5 nm)/n⁺-Si 相比,强度稍弱,但形状基本相同。Au/NDB/n⁺-Si 结构的发光峰波长并不随纳米 Si 层厚度的增加单调地红移,而是可以分解为两个发光能量与半高宽都一定的高斯型发光峰;而且,它的发光强度并不随纳米 Si 层厚度的增加单调地减弱,而是振荡的。

我们认为虽然量子限制效应在发光中起了重要作用,但是发光主要来源于 SiO₂ 中的发光中心,由热电子碰撞电离而产生的电子-空穴对主要通过 SiO₂ 层上的发光中心复合发光。但如果 SiO₂ 中只有一种发光中心,则发光波长是固定的,发光谱不会随纳米 Si 层的改变而改变。实际上 SiO₂ 中有多种发光中心,在本实验中有两种发光中心起了关键作用,一种发光能量为 1.85 eV(670 nm),另一种发光能量为 2.26 eV(550 nm)。为方便起见,把 1.85 eV 的发光中心记为 LC1,而把 2.26 eV 的发光中心记为 LC2。

对于本文报道的 Au/NDB/n⁺-Si 结构在反向偏置下的电致发光现象,可能的解释是:由 Au 电极注入的电子以及热电子碰撞电离产生电子的电子波到达邻近 n⁺-Si 衬底的 Si/SiO₂ 界面时部分被反射

回来,反射波与入射波在纳米 Si 层里发生干涉,干涉的具体情况与纳米 Si 层厚度有关,从而电子电流大小随纳米 Si 层的厚度增加而发生振荡。类似地空穴电流和总电流(电子和空穴电流之和)也就随纳米 Si 层厚度改变而振荡。电流大时,隧穿到 LC1 和 LC2 上复合的电子与空穴的数量也会增多;而电流减小时,隧穿到 LC1 和 LC2 上复合的电子和空穴的数量也减小,因此,两个发光峰的发光强度都随电流的振荡而振荡,具有相同位相,由图 4,当 Si 层厚度为 3.8 nm 时,2.26 eV 发光峰强度达到远比 Si 层为 2.4 与 3.0 nm 的极大大得多的最大值,这可能是因为:当纳米 Si 层为该厚度时,由于量子限制效应纳米 Si 层中载流子的能级变得刚好和 2.26 eV 发光中心能级对准而发生了共振隧穿所致。由于 SiO₂ 层中两种发光中心的能级位置和发光效率不一样,所以 Si 层厚度不同的样品的电致发光谱的两个高斯型峰强度的振荡虽然是同位相的,但其发光强度与电流的比值却不同。

4 结 论

本文研究了 Au/(SiO₂/Si/SiO₂) 纳米双势垒/n⁺-Si 结构在反向偏置下的电致发光,发现该结构的电致发光谱可以分解为峰位与半高宽都固定的两个高斯型发光峰,电流以及两个高斯型发光峰的强度都随纳米 Si 层厚度的增加而发生振荡,三者位相相同。样品中的电子-空穴对主要来源于热电子的碰撞电离,发光主要不是来自纳米 Si 层,而是来自纳米 SiO₂ 层中的发光中心。而且, SiO₂ 中的两种发光中心起了关键作用,它们的发光能量分别为 2.26 和 1.85 eV。量子隧穿和量子限制效应在电致发光过程中也起了重要作用。

- [1] D. J. Dimaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **56** (1984) 401.
- [2] G. G. Qin, A. P. Li, B. R. Zhang *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 2006.
- [3] K. V. Shcheglov, C. M. Yang, K. J. Vahala *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 745.
- [4] J. Yuan, D. Haneman, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 3328.
- [5] S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 2108.
- [6] A. P. Li, L. D. Zhang, Y. Z. Zhang *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **8** (1996) L223.
- [7] P. F. Trwoga, A. J. Kenyon, C. W. Pitt, *Electronics Letters*, **32** (1996) 1703.

- [8] J. Y. Zhang , X. L. Wu , X. M. Bao , *Appl. Phys. Lett.* , **71** (1997) 2505.
- [9] L. T. Canham , *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) ,1046.
- [10] J. Linnros , N. Lalic , *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3048.
- [11] L. Tsybeskov , S. P. Duttgupta , K. D. Hirschman *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2058.
- [12] G. G. Qin , Y. M. Huang , B. Q. Zong *et al.* , *Superlattices Microstruct.* **16** (1994) 387.
- [13] G. G. Qin , A. P. Li , B. R. Zhang *et al.* , *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 2006.
- [14] A. P. Li , G. F. Bai , K. M. Chen *et al.* , *Thin Solid Films* **325** (1998) ,137.
- [15] G. F. Bai , Y. Q. Wang , Z. C. Ma *et al.* , *J. Phys. :Condens. Matter* **10** (1998) L717.
- [16] J. Yuan *et al.* , *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 2358.
- [17] G. G. Qin , Y. Q. Wang , Y. P. Qiao *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **74** (1999) 2182.

ELECTROLUMINESCENCE FROM Au/(SiO₂/Si/SiO₂) NANOSCALE DOUBLE-BARRIER/n⁺-Si STRUCTURE *

SUN YONG-KE HENG CHENG-LIN WANG SUN-TAO QIN GUO-GANG

(*Department of Physics , Peking University , Beijing 100871 , China*)

MA ZHEN-CHANG ZONG WAN-HUA

(*State Key Laboratory for GaAs IC , 13th Institute of Ministry of Information Industry , Shijiazhuang 050051 , China*)

(Received 28 January 2000)

ABSTRACT

The (SiO₂/Si/SiO₂) nanoscale double-barrier/n⁺-Si structures with Si layers of various thicknesses were fabricated by the two-target alternative magnetron sputtering technique. The thicknesses of the Si layers in the structures are from 2 nm to 4 nm with an interval of 0.2 nm. The control samples with Si layers of 0 nm were also made. After these structures were annealed at 600 °C in a N₂ ambient for 30 min , electroluminescence (EL) from the Au/SiO₂/Si/SiO₂/n⁺-Si structures were observed under reverse biases (n⁺-Si is biased to positive). It was found that the current and EL intensity synchronously swing with increasing Si layer thickness. All EL spectra of the samples can be decomposed into two Gaussian luminescent spectra with peaks at 1.85 eV (670 nm) and 2.26 eV (550 nm). Analysis of experimental results indicates that the EL originates from the recombination of electrons and holes , which are produced in an avalanche process in the Au/(SiO₂/Si/SiO₂) nanoscale double-barrier/n⁺-Si structure , via luminescence centers in the SiO₂ layers.

Keywords : electroluminescence , nanoscale structure double-barrier , Gaussian luminescent spectra , avalanche

PACC : 7860F