

# 纳米硅/非晶硅多层膜室温 可见光致发光研究\*

佟 嵩 刘湘娜 鲍希茂

(南京大学物理系 固体微结构物理国家实验室 南京 210093)

**摘要** 本文报道了在用等离子体增强化学汽相淀积法制备的氢化纳米硅(nc-Si:H)/氢化非晶硅(a-Si:H)多层膜中,未经任何后处理工艺,观察到室温可见光致发光(PL).当 nc-Si:H 层厚度由 4.0nm 下降至 2.1nm 时,PL 峰波长由 750nm 蓝移至 708nm.本文将这种对量大于 Si 单晶能隙的光发射归因于多层膜中 nc-Si:H 子层的量子尺寸效应.

**PACC:** 2530B, 2520F, 4220

当前,具有纳米尺寸晶粒的硅材料在室温下能发射可见光,并可望制成新的硅基光电子器件,因而倍受研究者的重视.已有多种方法用于制备这种具有发光性能的 Si 超细颗粒,例如电化学阳极氧化法<sup>[1]</sup>,微波等离子体法<sup>[2]</sup>,真空蒸发法<sup>[3,4]</sup>,r.f. 磁控溅射法<sup>[5]</sup>等等<sup>[6,7]</sup>.但是,为了获得有效且稳定的发光,上述方法制备的材料均需要“后处理”工艺:高温(>900℃)退火以及/或者化学腐蚀.近年,我们曾报道过用等离子体增强化学汽相淀积(PECVD)法,在衬底温度为 50—150℃,制备成具有光致发光(PL)性能的硅薄膜,而无需经过任何“后处理”工艺<sup>[3]</sup>.高分辨电镜(HREM)和喇曼散射测量证明这种材料的结构为纳米微细晶粒(平均晶粒尺寸在 2.6—2.8nm)镶嵌在非晶硅本底之中,其结晶度(结晶相所占之体积比)为 5—11%.我们的研究得出,这种 PECVD 薄膜的 PL 来自纳米晶粒的量子尺寸效应.与通常的多孔硅相比,其主要优良特性是结构致密且发光稳定.但是,由于结晶度低,故其发光强度比多孔硅大约低 2 个数量级,为进一步改善这种单层光发射薄膜的特性,我们研制了一种相关的新结构——逐层淀积的氢化纳米硅(nc-Si:H)/氢化非晶硅(a-Si:H)多层膜(ML).这种多层膜的光致发光也无需任何后处理工艺,在此作首次报道.

样品是在一个具有电容式电极的常规辉光放电装置中淀积而成.样品衬底选用抛光的 Si 单晶片和打毛的石英片两种.在我们的 ML 系列样品中,a-Si:H 层厚度( $L_a$ )固定为 7.0nm,而 nc-Si:H 层厚度( $L_n$ )则在 1.5nm 到 5.0nm 之间改变,周期数皆为 50.淀积过程中,衬底温度  $T_s$  固定为 300℃,辉光放电的 r.f. 功率密度固定为 0.44W/cm<sup>2</sup>.为使生长界面陡削,每一子层淀积完毕后皆中止高频辉光.两种子层淀积参数的差异有如下两点:(1)气

\* 国家自然科学基金资助项目

佟 嵩 男,研究生,从事硅基发光材料研究

刘湘娜 女,教授,对非晶、微晶、纳米晶硅薄膜的制备、结构和物性(尤其光学特性)进行过深入研究

1995 年 1 月 22 日收到本文

体体积比  $r_g(\text{SiH}_4/\text{SiH}_4+\text{H}_2)$ : 对(nc-Si:H)子层为 0.9Vol%, 对 a-Si:H 层为 4.2Vol%; (2)施加在样品衬底上的直流负偏压( $-V_b$ ); 对 nc-Si:H 子层为 200V, 对 a-Si:H 层,  $-V_b=0$ . 我们还按多层膜中两种子层的淀积条件分别淀积了 a-Si:H 与 nc-Si:H 两种单层膜, 得出它们的生长速率分别为 0.2nm/s 和 0.03nm/s.

为了研究多层膜样品的性质, 让我们先来了解与各子层相关的上述单层膜的性质. a-Si:H 单层膜样品的室温暗电导率为  $2.8 \times 10^{-7}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , 其电导激活能和由 Tauc 公式<sup>[10]</sup>算出的光学能隙分别为 0.78eV 和 1.86eV. nc-Si:H 单层膜样品的室温暗电导率和电导激活能分别为  $3.8 \times 10^{-1}(\Omega \cdot \text{cm})$  和 0.12eV. nc-Si:H 的这些很特殊的性质是源于其独特的结构组态: HREM 显示出样品中的微细晶粒尺寸为 2.0—6.0nm, Raman 散射测量给出其平均晶粒尺寸为  $\sim 4.0\text{nm}$ , 其晶态体积比为  $\sim 52\%$  (详见参考文献 9). 由以上数据我们可以得出, 晶粒之间的平均距离大约仅为 1—3 个原子间距<sup>[9,11]</sup>, 这就使得在电场作用下, 相邻晶粒的载流子有可能隧穿过去. (关于这一推论, 在我们以前对 nc-Si:H 薄膜的恒定光电导研究中有过详细报道<sup>[12]</sup>).

图 1 为一块 ML 样品的 X 射线衍射图, 此样品的  $L_n=3.4\text{nm}$ ,  $L_a=7.0\text{nm}$ , 周期数为 50. 图 1 显示出样品具有周期性, 其相邻两子层的结构有差异, 界面较陡峭. 图 2 为具有不同  $L_n$  的三块 ML 样品的室温光致发光谱 (用  $\text{Ar}^+$  激光器的 514.5nm 线为激发光源). 此图示出, 当 nc-Si:H 子层厚度  $L_n$  由 3.4nm 下降到 2.1nm 时, PL 谱峰从 750nm 兰移到 708nm. PL 峰的半高宽 (FWHM) 在 0.30—0.34eV 范围, 与  $L_n$  值没有明显的依赖关系, 值得注意的是, 在我们的实验条件下, 当样品  $L_n > 4.0\text{nm}$  或者  $L_n < 1.6\text{nm}$  时, 没有观察到光致发光. 图 3 示出由样品 nc-Si:H 子层厚度归一化而得的 PL 效率与  $L_n$  的变化关系. 实验发现, 当  $L_n=2.1\text{nm}$  时, ML 样品的发光效率为最大, 而在  $L_n < 2.0\text{nm}$  时, PL 效率急剧下降. ML 样品的 PL 谱相当稳定, 在大气中用激光束照射样品两小时, PL 峰位置未见移动, 其强度也未见明显下降.

已知, a-Si:H 薄膜在室温不具有可见光范围的发光特性, nc-Si:H 单层膜亦复如此, 由此, 我们推测, 多层膜的光发射来源于 nc-Si:H 子层中的 Si 纳米晶粒在沿样品生长方向上受相邻 a-Si:H 子层所限制而产生的量子尺寸效应 (QSE). 这一物理思想正是我们本项实验的出发点. 需要强调指出的是, 我们的 ML 系列样品的诸淀积参数 ( $T_s$ ,  $-V_b$ , r. f. 功率以及气体比例) 均相同, 周期数也相同 (子层间界面数也相同), 而它们的 PL 表现出的差异仅仅与 nc-Si:H 子层的厚度变化有关, 这就有力地支持了我们以上的推测. 按照这一物理

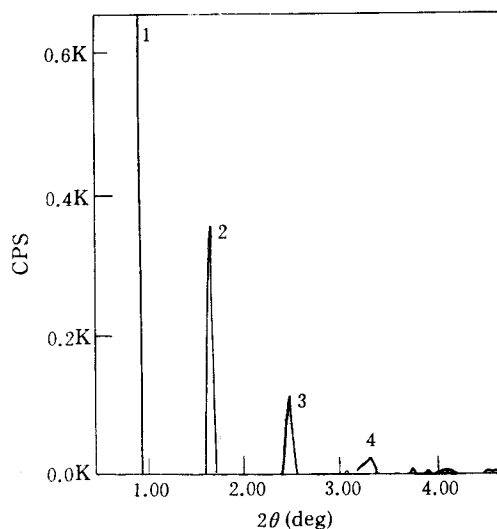


图 1 一块多层膜样品的 X 射线衍射图  
此样品的  $L_n=3.4\text{nm}$ ,  $L_a=7.0\text{nm}$ , 周期数为 50

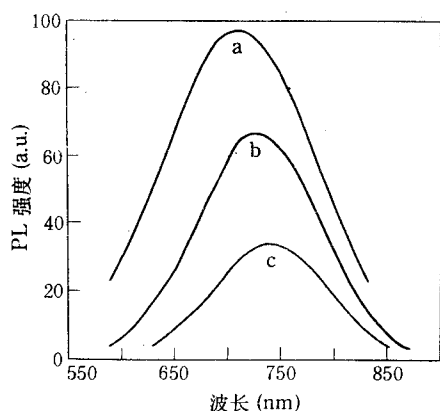
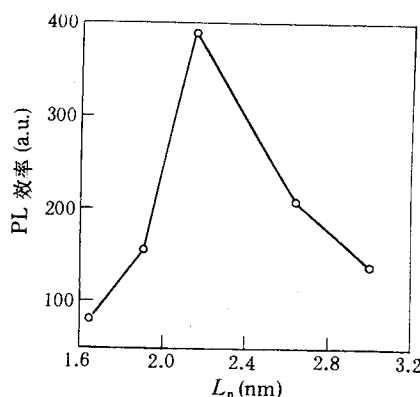


图2 三块样品的光致发光光谱

(a)  $L_n = 2.7\text{nm}$  (b)  $L_n = 3.0\text{nm}$ ; (c)  $L_n = 3.4\text{nm}$ 图3 光致发光效率与  $L_n$  之间的关系

思想,就很容易解释随着  $L_n$  减小,多层膜 PL 峰发生的蓝移,至于当  $L_n > 4.0\text{nm}$  时 PL 消失,我们认为这可能是由于在这一尺寸范围,QSE 不再有效之故. 另外,对于在  $2.1\text{nm} \leq L_n \leq 4.0\text{nm}$  尺寸范围,PL 效率随  $L_n$  减小而上升这一实验事实,我们认为可以用 QSE 理论模型来解释<sup>[13-15]</sup>,即认为在这种小尺寸情况,由于量子限效应使带隙展宽,而且载流子跃迁及复合过程,不必受动量守恒准则之约束,因而使跃迁及复合增强,PL 上升. 当  $L_n \leq 2.0\text{nm}$  时,随着  $L_n$  减小 PL 效率下降的实验事实是容易理解的,这是由于多层膜中 nc-Si : H/a-Si : H 界面的存在,使得作为发光材料 nc-Si : H 的体积相对减少. 这一因素将使 PL 下降. 上述两处相反因素作用的结果是在  $L_n = 2.1\text{nm}$  处出现 PL 最大值. 在  $L_n \leq 2.0\text{nm}$  的样品中,发光 nc-Si : H 的实际有效厚度要比原先预计的要薄得多,因而使按设计厚度归一化计算的 PL 效率下降,而其下降之急剧使我们推测,按本文所述条件制备之发光 ML 样品,其 nc-Si : H 子层厚度有一个下限,它处于  $L_n = 1.5-2.0\text{nm}$ . 当  $L_n$  小于此下限时,结晶相不复存在,即无序的界面区占据了整个 nc-Si : H 子层. 支持此一推论的实验事实是,在  $L_n < 1.6\text{nm}$  样品中,未曾观察到 PL. 我们注意到,对 CVD 纳米 Si 单层膜,Vepred<sup>[17,18]</sup>曾提出其中存在着微细晶粒尺寸有一个  $2.5-3.0\text{nm}$  的下限,低于此下限时,nc-Si 经过相变成为无序网络.

关于硅纳米尺寸微细晶粒能隙的有关理论研究报道<sup>[13,18,19]</sup>. 指出,随着尺寸减小,由于 QSE 而使能隙增宽. 其能隙大体上正比于晶粒尺寸平方的倒数. 但是,在我们的实验中,PL 峰能量位置随  $L_n$  平方的倒数的单调上升不像线性关系那么快. 由此,我们认为,光生载流子的激发过程是在纳米晶粒内部,但其辐射复合并非发生在晶粒内部的“能带-能带(band-to-band)”过程<sup>[15]</sup>,而可能是发生在晶粒表面的“局域态-能带(bound-to-band)”过程. 已知,在 nc-Si : H 微细晶粒之间以及在多层膜各子层之间的界面,均存在大量的局域能态,这可能导致足够强的“局域态-能带”辐射复合.

结论:我们用 PECVD 法制备成功 nc-Si : H/a-Si : H 多层膜,未经任何后处理工艺过程,在室温观察到可见光范围的光发射. 将纳米硅子层的厚度从  $3.4\text{nm}$  降低到  $2.1\text{nm}$ ,可使光致发光峰的位置从  $750\text{nm}$  蓝移到  $708\text{nm}$ ,同时,发光效率有所增加. 但是,当  $L_n < 2.0\text{nm}$

时,发光效率急剧下降.推论,发光多层膜的  $L_n$  可能存在着一个大约为 1.5—2.0nm 的下限.我们认为这种多层膜的发光来源于其中 nc-Si:H 子层的量子尺寸效应.这种薄膜的优点是其发光性能稳定而且整个制备工艺与集成电路工艺完全相容.

**致谢** 作者感谢冯清海在样品制备方面作出的贡献,也感谢冯基文在 X 射线衍射测量方面的工作.

## 参 考 文 献

- [1] L. T. Canbam, Appl. Phys. Lett., 1990, **59**:1046.
- [2] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yanazaki *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **56**:2379.
- [3] H. Morisaki, F. W. Ping, H. Ono *et al.*, J. Appl. Phys., 1991, **73**: 1869.
- [4] H. Morisaki, H. Hashimoto, F. W. Ping *et al.*, J. Appl. Phys., 1993, **74**:2877.
- [5] Yukio Osaka, Keiji Tsunetomo, Fumitaka Toyomura *et al.*, Jpn. Appl. Phys., 1992, **31**:L365.
- [6] K. H. Jung, S. Shih, D. L. Kwong *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**:2467.
- [7] M. Ruckschloss, B. Landkammer, and Vepřek, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:1474.
- [8] Xiang-na Liu, Xiao-wei Wu, Xi-mao Bao *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**:220.
- [9] Yuliang He, Chenzhong Yin, Guangzhu Gheng *et al.*, J. Appl. Phys., 1994, **75**:797.
- [10] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Wiley, New York, 1974, Chap. 4.
- [11] H. Glieter, Prg. Mater. Sci., 1989, **33**:223.
- [12] H. N. Liu, Y. L. He, F. Wang *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 1993, **164—166**, 1005; Liu Hsiangna, He Yuliang, F. Wang *et al.*, Chin. Phys. Lett., 1993, **10**:752.
- [13] L. Brus, J. Chem. Phys., 1984, **80**:4403.
- [14] B. Delley and E. F. Steigmeier, Phys. Rev., 1993, **B47**:1397.
- [15] F. Koch, V. Petrove-Koch, T. Muschik *et al.*, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1993, **283**:197.
- [16] S. Vepřek, Z. Iqbal, and F. A. Sarott, Philos. Mag., 1982, **B45**:137.
- [17] S. Vepřek and E. A. Sarott, Phys. Rev., 1987, **B36**:3344.
- [18] S. Y. Ren and J. D. Dow, Phys. Rev., 1992, **B45**:6492.
- [19] B. Delley and E. F. Steigmeier, Phys. Rev., 1993, **B47**:1397.