

测试温度对 nc-Si:H 膜光致发光特性的影响*

彭英才

(河北大学电子与信息工程系,保定 071002)

刘 明 何宇亮 江兴流

(北京航空航天大学非晶态物理研究室,北京 100083)

李国华 韩和相

(中国科学院半导体研究所,半导体超晶格国家重点实验室,北京 100083)

摘要 利用常规等离子体化学气相沉积(PECVD)工艺制备了 nc-Si:H 膜,并对其光致发光(PL)特性从 10~250K 温度范围内进行了变温测量. 实验结果指出,随着测试温度升高,PL 峰值能量发生了 54meV 的红移,PL 强度在 $T > 80K$ 后呈指数下降趋势. PL 峰值能量的红移起因于带隙的收缩,而 PL 强度的减弱则是由于非辐射复合起了主导作用.

关键词 nc-Si:H 膜,光致发光,带隙收缩,非辐射复合,量子尺寸效应

1 引 言

单晶 Si 材料在电子学领域中的成功应用,极大地推动了信息科学技术的发展. 但由于它的间接带隙性质,其辐射复合的发光效率较 III-V 族材料的 GaAs 约低三个数量级,因此严重限制了它在光电子器件及其光信息处理中的应用. 尽管如此,由于 Si 材料具有易与成熟的 Si-VLSI 工艺相兼容,成本低廉以及机械强度高等优点,因此探索 Si 材料可见光发射特性的研究一直未停止过. 近年来,人们用微波等离子体化学气相沉积(MW PECVD)制备了超细 Si 颗粒和由电化学腐蚀方法制备了多孔硅,并观测到了室温下的可见光发射现象,从而引起了人们对硅基材料发光特性研究的极大热情^[1~3].

我们采用常规 PECVD 工艺,使用由高 H₂ 稀释的 SiH₄ 制备了 nc-Si:H 膜材料. 用透射电镜(TEM),X 射线衍射(XRD)、Raman 散射以及扫描隧道显微镜(STM)对 nc-Si:H 膜的研究表明,其结构分为两种组元;一种是 Si 细微晶粒,其尺寸为 3~6nm. 这些大量的晶粒以无序状态分布在整个膜层中;另一种是晶间界面,其界面区厚度约为 2~4 个原子层,这些大量的具有不同键合特征的界面对 nc-Si:H 膜的性质具有重要影响. 对于我们制备的 nc-Si:H 膜不需要任何后处理,已观测到了在低于室温条件下的光致发光. 首先简单分析 nc-Si:H 膜的发光机理,然后讨论测试温度对 nc-Si:H 膜光致发光特性的影响,并提出了提高发光强度的途径.

2 实验方法

测试所用 nc-Si:H 膜样品是用等离子体化学气相沉积(PECVD)系统,以高 H₂ 稀释的 SiH₄ 为反应气体在玻璃和石英衬底上制备的. 使用高 H₂ 稀释 SiH₄ 和在衬底上施加

* 河北省自然科学基金资助项目

1997年7月7日收到

适当的直流负偏压, 是沉积 nc-Si H 膜的两个重要条件. 在 nc-Si H 膜生长过程中, 如何选择最佳工艺参数并进行严格控制, 使薄膜中的 Si 晶粒尺寸尽量减小(~ 3 nm), 并使其保持一定的晶态比(30 ~ 45%) 是其发出可见光的关键. 因为 Si 晶粒越小, 量子尺寸效应越显著, 这对发可见光是有利的. 晶态比保持一定意指界面区域应具有一定宽度, 这样可使更多的 Si 晶粒具有量子限制作用. 如果晶态比过大, 则会加强 Si 晶粒之间的量子隧穿. 如果晶态比过小, 则薄膜会呈微晶 Si(μ c-Si H) 或非晶 Si(a-Si H) 状, 而不具有纳米相结构, 这些都不利于发可见光. 我们经过对生长条件的摸索, 选择了如下工艺参数: r · f 功率 40 ~ 80W, 衬底温度 150 ~ 250 , 气体稀释比 SiH₄/H₂ 为 0.6 ~ 1%, 衬底直流负偏压 - 120 ~ - 250V, 反室平衡气压 106.64 ~ 133.32Pa. 在此工艺条件下, 其膜层生长率约为 0.04nm/s.

对 nc-Si H 膜进行 PL 测量时, 是将样品置于恒温器内, 经低温致冷机循环制冷, 可获得从 10 ~ 300K 的任意温度. 激发光源是采用 Ar⁺ 激光器的 488nm 谱线. 当进行变温测量时, 将收集到的发光信号经单色仪分光进入光电倍增管, 再由锁相放大器放大后由记录仪给出. 所有光谱均经系统响应曲线进行了修正.

3 结果与讨论

如上所述, 由于 nc-Si H 膜是由大量排布无序的 Si 细微晶粒组成, 所以可把每一个小晶粒视为一个具有纳米量级的小量子点. 事实上, 我们的工作已经证实, nc-Si H 膜具有量子点特征和显著的量子尺寸效应(QSE)^[4,5]. 因此可以认为, nc-Si H 膜的光致发光机理是载流子的光激发发生在晶粒中的量子化能级之间, 而辐射复合发生在晶粒表面的缺陷能级之间. 其主要实验依据是, 随着平均晶粒尺寸由 3.4nm 减小到 2.6nm, PL 峰值位置从 750nm 蓝移至 680nm 处. 因此, 如何制备高质量的 nc-Si H 膜是改善其 PL 特性的关键.

图 1 给出了不同测试温度下 nc-Si H 膜的 PL 谱. 由图可以看出, nc-Si H 膜的光致发光有如下特点: 一是发光谱峰较宽, 此起因于 nc-Si H 膜中存在的大量无序排布, 且存在尺寸大小不一的 Si 细微晶粒; 二是随着测试温度的升高, 谱峰半宽(FWHM) 没有发生明显变化, 但发光强度随温度升高而显著下降, 尤其在 130K 时发光强度已经很弱, 在 250K 时已无发光现象; 三是随着谱峰强度的变化, 峰值能量也有变化. 由图 2 可知, 当测试温度从 10K 上升到 250K 时, PL 峰值能量红移了 54meV. 对此 PL 峰值能量红移的定性解释是: 按照半导体物理的观点, 对单晶 Si 而言, 随着温度升高, 带隙将有所减小. 由于 nc-Si H 膜中 Si

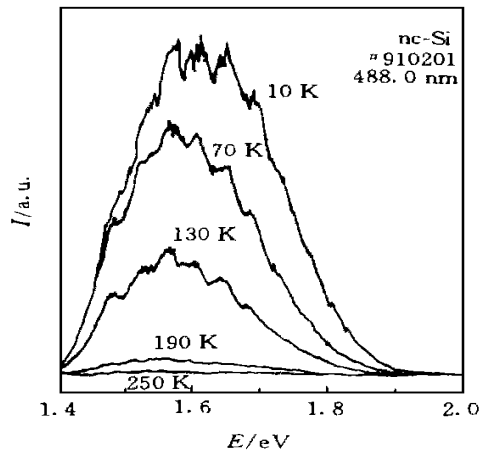


图 1 不同温度下 nc-Si H 膜的 PL 光谱

Fig. 1 The PL spectra of nc-Si H film at different temperature.

的小晶粒也具有晶态 Si 的性质, 其带隙也同单晶 Si 一样, 随温度升高而略有减小. 由此可以认为, PL 谱随测试温度升高而发生红移主要是由于 Si 细微晶粒的带隙收缩或变窄所致.

nc-Si H 膜的 PL 强度随温度的变化的直接关系由图 3 所示. 由图可以明显看出, 当测试温度从 10K 上升到 80K 时, PL 强度只有微弱减小. 进一步升高测试温度, PL 强度则呈指数下降. 一般地讲, 光生载流子的复合过程是由辐射复合和非辐射复合两个复合通道组成. 可以假定辐射复合是一种与温度无关的过程, 而非辐射复合是一种与温度呈相关的过程. 在低温下, 辐射复合在整个过程中占主导地位, 因此 PL 强度随温度升高而缓慢降低. 在温度升高 ($> 77\text{K}$) 时, 非辐射复合占主导地位, PL 强度随温度升高而呈指数下降. PL 强度与温度的关系遵从下式关系, 即

$$I(T) = \frac{1}{1 + \exp(-E_a/KT)} \quad (1)$$

其中 E_a 为激活能, K 为波尔兹曼常数. 取 $E_a = 85\text{meV}$, 画出了图 3 中的实线, 它与实验测得的值符合很好. 因此提高 PL 强度的有效途径是提高辐射复合效率, 降低非辐射复合效率. 在非辐射复合中, 微晶粒表面复合起了重要作用, 对 nc-Si H 膜中晶粒表面进行处理, 以降低表面缺陷态是提高 PL 强度的途径之一. 除此之外, 对 nc-Si H 膜进行适当的退火, 采用自组织生长制备具有高质量的 nc-Si H 膜, 或在 PECVD 生长中掺入某种元素(如 Cl)以提高 Si 晶粒的带隙, 或掺入某种发光中心等, 都会在某种程度上改善其 PL 特性.

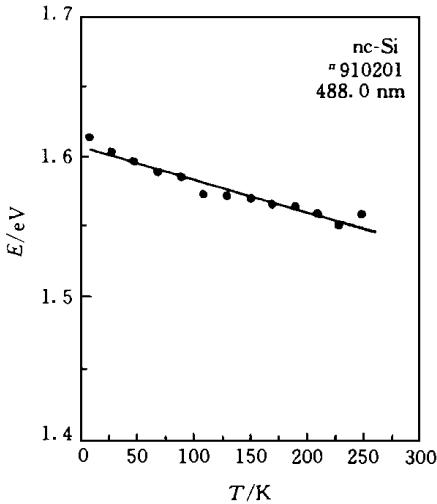


图 2 nc-Si H 膜的 PL 光谱峰值随温度的红移
Fig. 2 The red shift of peak position for nc-Si H film's PL spectra as function of temperature.

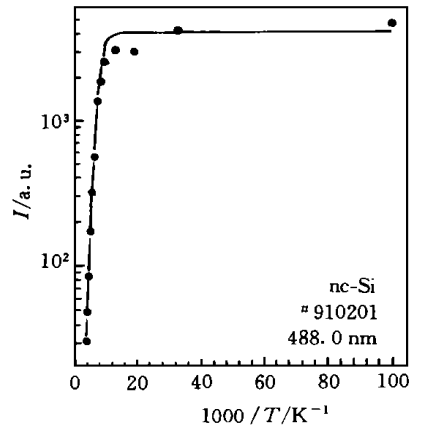


图 3 nc-Si H 膜的 PL 强度随温度的变化
Fig. 3 The intensity of nc-Si H film's PL as function of temperature.

4 结 论

采用 PECVD 法制备了发光 nc-Si H 膜, 同时, 对其 PL 谱进行了变温测量. 结果表明, 测试温度从 10K 升至 250K, PL 谱峰值能量红移了 54meV, 这种红移主要来自于带隙的收缩. PL 强度的温度特性在低温 (< 77 K) 区主要取决于辐射复合. 而在高温区主要取决于非辐射复合. 进一步提高 nc-Si H 膜层质量, 如对其进行退火处理, 或采用某种新工艺等以减小晶粒尺寸, 同时减少晶粒表面缺陷, 增加 Si 晶粒带隙宽度等, 可以达到改善 nc-Si H 膜光致发光特性的目的.

参 考 文 献

- [1] 彭英才. 硅基低维材料的可见光发射机理探讨, 固体电子学研究进展, 1998(待发表).
- [2] 佟 嵩, 刘湘娜, 王路春等. 物理学报, 1997, **46**: 1217.
- [3] Koshida N, Koyama H, Yamamoto Y *et al*, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2655.
- [4] 何宇亮, 余明斌, 吕燕武等. 自然科学进展, 1996, **6**: 700.
- [5] 彭英才. 河北大学学报(自然科学版), 1997, **17**: 36.

EFFECT OF MEASURE TEMPERATURE ON PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF nc-Si H FILMS

Peng Yingcai

(Department of Electronic and Informational, Hebei University, Baoding 071002)

Liu Ming He Yuliang Jiang Xingliu

(The Amorphous Physics Research Laboratory, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Li Guohua Han Hexiang

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083)

Abstract

nc-Si H films were prepared using conventional PECVD technique, and its photoluminescence (PL) properties was measured under different temperatures. The results point out that PL peak energy have red shift of 54meV with temperature increase, but light intensity are exponentially reduced after $T > 80$ K. The shift of PL peak is due to shrinkage of band gap, and reduction of PL intensity is due to that non-radiation combinations play an important actions in the light emission properties of nc-Si H films.

Key words nc-Si H films, shrinkage of band gap, non-radiation combination, quantum size effect