

非晶 Si/SiO₂ 超晶格结构的交流电致发光

孙甲明, 钟国柱, 范希武

(中国科学院激发态物理开放研究实验室, 吉林 长春 130021)

(中国科学院长春物理研究所, 吉林 长春 130021)

摘要: 设计并用磁控溅射方法制备了非晶 Si/SiO₂ 超晶格结构, 以高纯多晶 Si 为靶材, 当以 Ar+O₂ 为溅射气氛时, 得到 SiO₂ 膜, 仅以 Ar 为气氛时, 得到 Si 膜。重复地开和关 O₂ 气, 便交替地得到 SiO₂ 和 Si 膜。衬底在靶前往返平移, 改变平移的速度或者改变溅射的功率, 可以控制膜的厚度。通过透射电镜的照片可以看出 SiO₂ 和 Si 膜具有均匀的周期结构, 用低角 X-射线反射谱表征了超晶格的周期结构和各层的厚度。透射光谱表明, 光学吸收边随 Si 层厚度的减小向短波方向移动; 从退火前和退火后样品的喇曼光谱的变化可判断硅量子点的存在及其尺寸。利用双绝缘层的交流电致发光器件结构, 首次获得非晶 Si/SiO₂ 超晶格的蓝绿色电致发光, 在发射光谱中存在几个分立的发光谱带, 随 Si 层厚度的减小, 短波发光谱带的相对强度增加。

关键词: 超晶格; 电致发光; Si 量子点

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)01-0024-05

1 引言

半导体 Si 是优秀的 IC 材料, 但是由于其禁带宽度窄只能给出红外发光, 如能从 Si 材料上获得可见光发射, 这将有利于在 Si 材料上实现光-电集成一体化。90 年代初, 多孔硅(PS)的发现^[1], 展示了硅基材料可见光发射的可能性, 并归因为量子限制效应。我们用富 Si-SiO₂ 薄膜成功地实现了蓝色 ACEL^[2], 认为在 SiO₂ 薄膜中存在纳米硅微粒, 在 SiO₂ 中被加速的过热电子碰撞激发纳米硅微粒产生电子-空穴, 然后复合发光, 由于量子限制效应, 给出蓝色 ACEL。1996 年 Lu 等^[3]利用 MBE 技术制备了非晶 Si/SiO₂ 超晶格, Si 层厚度为 1~3nm, 观测到峰值能量为 1.6~2.3eV 的光致发光(PL), PL 的峰值能量与非晶 Si 层厚度的关系服从量子限制效应。Sullivan 等^[4]用磁控反应溅射技术制备了非晶 Si/SiO₂ 超晶格结构, 也获得了可见光波段的 PL。

本实验根据富 Si-SiO₂ 薄膜中纳米硅微粒可以给出蓝色 ACEL 的结果, 将其改进为非晶 Si/SiO₂ 超晶格结构, 使纳米硅微粒都集中在 Si 层中, 使发光中心的密度可以提高, 而且可以通过控制 Si 层厚度来调控硅微粒的尺寸分布; 将硅微粒从 SiO₂ 层移出, 使其更纯净, 有利过热电子的加速和能量积累。两者均有利于获得较高亮度的 ACEL。

2 实验

2.1 非晶 Si/SiO₂ 超晶格制备

射频磁控溅射系统具有三个垂直配置的矩形靶, 其中之一为高纯多晶硅靶, 衬底可以控制在靶前往返匀速运动。溅射气体为高纯 Ar 气和 O₂ 气, 通过质量流量计进入真空室。预先将真空室抽至高真空 2×10^{-4} Pa, 设定 Ar 气的流量为 70ml/s, O₂ 气流量为 24ml/s。混合后进入真空室, 调整大阀门维持总气压为 2Pa, 如果关闭 O₂ 气, 溅射室中只有 Ar 气, 气压约为 1.3Pa。随着衬底在靶前的不断往返运动, 控制 O₂ 气的开和关, SiO₂ 和 Si 层依次沉积在衬底上, 衬底材料为石英片或 Si 片, 衬底温度维持在 250 左右。根据需要膜厚可以通过溅射功率或者衬底移动速度来控制。表 1 给出了几个样品的溅射条件与参数。

2.2 Si/SiO₂ 超晶格结构的判定

2.2.1 断面透射电镜分析

采用 JEM-2010 型高分辨率透射电镜, 加速电压为 200kV, 淀积在 Si(100) 衬底上的 Si/SiO₂ 超晶格的断面透射电镜照片示于图 1, 从断面照片可以清楚地看出明暗条纹, 由于 Si 层的原子密度较大, 显示为暗条纹, SiO₂ 层的原子密度较小, 为亮条纹, 超晶格具有均匀的周期结构, 从照片测得 SiO₂ 层厚度为 4nm, Si 层厚度为 3nm。

收稿日期: 1999-04-05; 修订日期: 1999-10-21

基金项目: 国家高技术“863”材料委员会、国家自然科学基金重大基金资助项目(批准号 69896260)

作者简介: 孙甲明(1968-), 男, 1998 年在中国科学院长春物理所获理学博士学位, 现为中国科学院物理所博士后。

表 1 几个样品的制备条件与参数

Table 1 Parameters and fabricating conditions of some samples.

样 品	EL-5 [#]		EL-6 [#]		EL-7 [#]		EL-8 [#]	
	SiO ₂	Si	SiO ₂	Si	SiO ₂	Si	SiO ₂	Si
功率/ kV	1.00	1.00	1.00	0.80	1.00	0.70	1.00	0.50
往返次数	1	1	1	1	1	1	1	1
膜厚/nm	4.0	3.0	4.0	2.4	4.0	1.8	4.0	1.5

透射电镜对 Si 层结构分析表明大部分区域为非晶相, 局部微区存在有序结构。

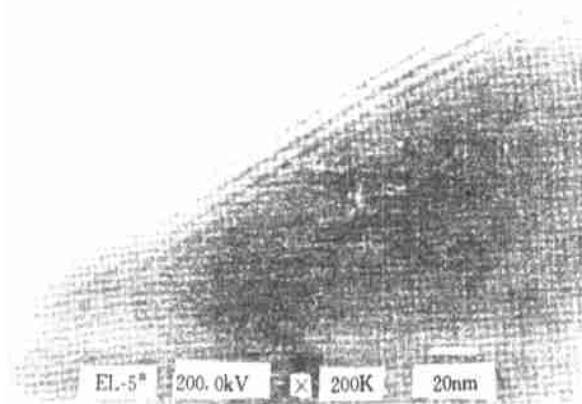


图 1 Si/SiO₂ 超晶格的断面透射电镜照片。亮条纹为 SiO₂ 层, 暗条纹为 Si 层

Fig. 1 Lateral TEM photo of Si/SiO₂ superlattice. bright line: SiO₂ layer; dark line: Si layer.

2. 2. 2 低角 X-射线反射谱

对于周期性超晶格结构, 低角 X-射线反射谱可以确定其等效反射面的间距(d), d 值可由布拉格公式求出。

$$2d \sin \theta = m \quad (m = 1, 2, \dots)$$

式中 θ 为反射角, λ 为 X-射线波长, 对于 CuK 辐射, $\lambda = 0.1540598 \text{ nm}$ 。图 2 为不同 Si 层厚度的 Si/SiO₂ 超晶格样品的低角 X-射线反射谱, 其中 SiO₂ 层的厚度均为 4nm, 可以确定 Si 层的厚度 d_{Si} 分别为 3.0, 1.5, 1.0 和 0.7nm。在反射谱中只有一级反射峰出现, 说明 Si/SiO₂ 界面不十分陡, 可能在 Si 层和 SiO₂ 层之间存在过度区 SiO_x ($x < 2$)。

2. 2. 3 透射光谱

图 3 为不同 Si 层厚度的 40 个周期 Si/SiO₂ 超晶格透射光谱。光学吸收边随 Si 层厚度的减小向短波方向移动, 表明带隙随 Si 层厚度的减小而增加, 可以归结为超晶格中的量子限制效应引起的带隙展宽。

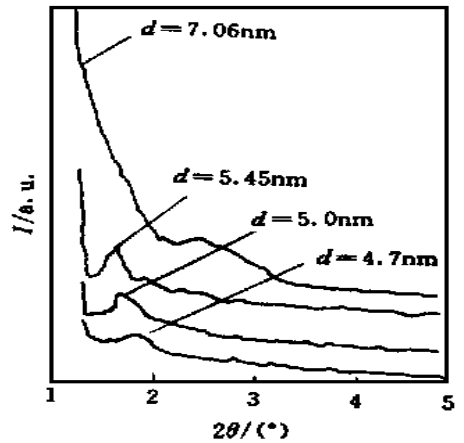


图 2 不同 Si 层厚度的 Si/SiO₂ 超晶格样品的低角 X-射线反射谱 $d_{\text{Si}} = 3, 1.5, 1.0, 0.7 \text{ nm}$; SiO₂ 层均为 4.0nm

Fig. 2 Low angle X-ray reflection spectra of Si/SiO₂ superlattice with different thickness of Si layer. $d_{\text{Si}} = 3, 1.5, 1.0, 0.7 \text{ nm}$; $d_{\text{SiO}_2} = 4.0 \text{ nm}$.

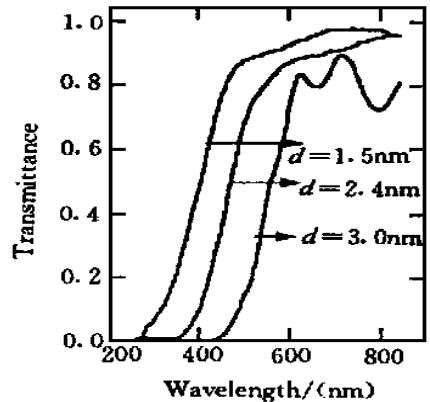


图 3 不同 Si 厚度的 Si/SiO₂ 超晶格样品的室温透射光谱

Fig. 3 Transparent spectra of Si/SiO₂ superlattice with different thickness of Si layer.

2. 2. 4 激光喇曼光谱

在透射电镜照片中, 可以看到超晶格中 Si 层实际上是由许许多多直径不同的硅微粒组成,

为确定硅微粒的大小及其结晶性, 测量了 40 个周期的 Si/SiO₂ 超晶格在退火前后喇曼光谱的变化, 见图 4。

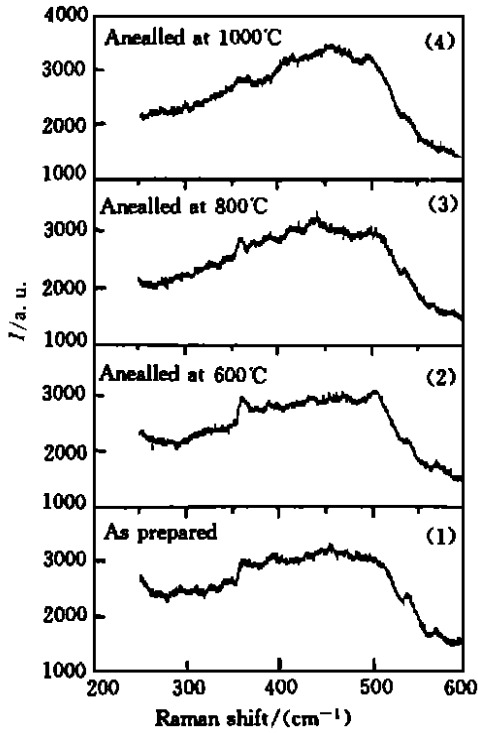


图 4 热退火前后 Si/SiO₂ 超晶格的喇曼光谱的变化
(1) 未经退火, (2) 600 , (3) 800 , (4) 1000

Fig. 4 Raman spectra of Si/SiO₂ superlattice before and after annealing.

样品中 Si 层厚度为 1.8 nm, SiO₂ 层 4.0 nm。图中曲线 (1)、(2)、(3)、(4) 分别为未退火和在 N₂ 气氛下经 600、800、1000 热退火 30 分钟之后样品的喇曼光谱。经过热退火的样品, 位于

496~502.4 cm⁻¹ 的峰明显增强, 可以估算出硅量子点的直径为 1.87~2.3 nm, 表明热退火使 Si 层中的部分 Si 微粒重结晶形成量子点。

2.3 Si/SiO₂ 超晶格的交流电致发光

Si/SiO₂ 超晶格交流电致发光结构为夹心式, 见图 5。其中第一和第二绝缘保护层 Ta₂O₅ 都在同一过程中制备的, 超晶格中 SiO₂ 层厚度均为 4.0 nm, 编号为 EL-5[#]、6[#]、7[#] 和 8[#] 样品的 Si 层厚度分别为 3.0、2.4、1.8 和 1.5 nm。超晶格的周期数为 6。

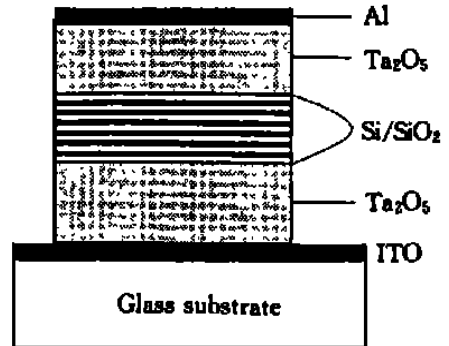


图 5 Si/SiO₂ 超晶格交流电致发光结构简图

Fig. 5 Scheme of Si/SiO₂ superlattice ACEL structure.

图 6 为 4 个 Si 层厚度不同的超晶格样品的电致发光光谱。在绿色到紫外区域, 存在几个分立的发光谱带, 虽然由于薄膜的干涉效应, 可以产生一些干涉峰, 但是上述的发光峰的位置是不随膜厚而改变。表明几个分立的发光谱带与一定粒度的 Si 晶粒有关, 根据硅量子点的直径与带隙理论计算, 分立的发光谱带的位置及对应的硅量子点直径列于表 2。

表 2 几个发光谱对应的 Si 量子点的直径及原子层数

Table 2 Relation of spectral peaks with diameter and atomic layer of Si quantum dots.

谱带中心位置/eV	2.5	2.85	3.1	3.54
发光 Si 晶粒直径/nm	2.2~2.3	1.9~2.0	1.7~1.8	1.5
Si 原子层数	10	9	7~8	6

随着 Si 层厚度的减小, 短波发光峰的相对强度增加, 说明电致发光光谱的峰值相对强度与超晶格的量子限制效应有关。因为 Si 层厚度减小了, Si 层中直径较大的硅量子点数目将减少, 而直径较小的硅量子点数目将增加, 硅量子点直径的统计平均值应当与 Si 层厚度相接近, 因此

在电致发光光谱中, 随 Si 层厚度的减小各发光谱带的峰值位置没有明显的移动, 但高能侧的发光谱带强度却相对增强。

图 7 给出不同 Si 层厚度的超晶格样品的电致发光亮度与传导电流峰值的关系, 从图中可以看出发光亮度与传导电流峰值成线性关系, 其斜

率就是相对量子效率。Si 层的厚度在 3~1.8nm 范围内, 随 Si 层厚度的减小, 发光的量子效率增加, 当 Si 层厚度为 1.8nm 附近时量子效率达到最大值, 表明 Si 层厚度等于发光在蓝绿区的硅量子点直径的平均值时, 能够发光的量子点最多, 所以发光效率也最高。

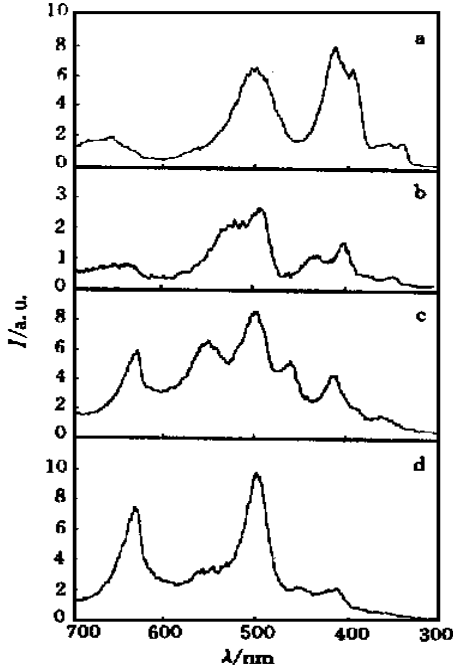


图 6 Si 层厚度不同的 4 个超晶格样品的电致发光光谱 (a) $d_{Si}=1.5\text{nm}$, (b) $d_{Si}=1.8\text{nm}$, (c) $d_{Si}=2.4\text{nm}$, (d) $d_{Si}=3\text{nm}$

Fig. 6 EL spectra of Si/SiO₂ superlattice with different thickness of Si layer.

3 结 论

采用磁控溅射方法制备了非晶 Si/SiO₂ 超晶

格结构, 通过透射电镜、低角 X-射线反射谱, 表

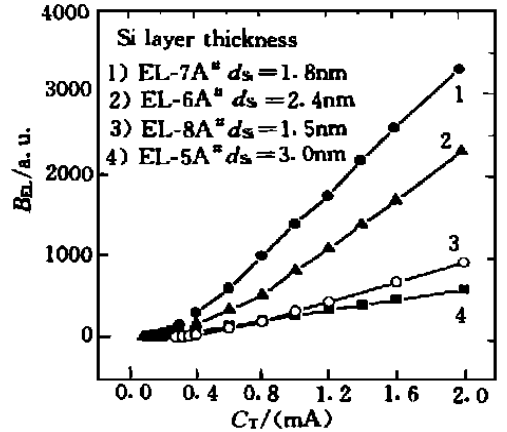


图 7 不同 Si 层厚度的 Si/SiO₂ 超晶格样品的电致发光亮度与传导电流的关系 (a) $d_{Si}=1.5\text{nm}$, (b) $d_{Si}=1.8\text{nm}$, (c) $d_{Si}=2.4\text{nm}$, (d) $d_{Si}=3\text{nm}$
Fig. 7 The dependence of EL brightness on transmissive current in Si/SiO₂ superlattice samples with different thickness of Si layer.

征了 Si/SiO₂ 超晶格周期性结构; 通过透射光谱和退火前后激光喇曼光谱的测量, 表明在 Si 层中存在硅量子点, 量子限制效应使带隙展宽。首次获得了 Si/SiO₂ 超晶格结构的蓝绿色电致发光, 6 个周期的 Si(1.8)nm/SiO₂(4nm) 超晶格结构电致发光亮度达 $1.4\text{cd}/\text{m}^2$ 。其电致发光光谱具有多峰结构, 随 Si 层厚度的减小, 各谱带峰值的位置变化较小, 但高能侧的发光峰相对增强。光谱的多峰结构可归结为 Si 层中硅量子点的直径以原子层为单位的台阶变化; 发光峰相对强度随 Si 层厚度的改变可归结为 Si 层厚度对其中硅量子点尺寸分布的调制作用。

参 考 文 献

- [1] Read A J, Needs R J, Nash K J, *et al.* First-principles calculations of the electronic properties of silicon quantum wires [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**: 1232.
- [2] Sun Jiaming, Zhong Guozhu, Fan Xiwu, *et al.* Blue ACTFEL from Si-rich SiO₂ containing silicon nanocrystallites [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1998, **19**(3): 227 (in Chinese).
- [3] Lu Z H, *et al.* *Nature*, 1995, **37**: 258.
- [4] Sullivan B T, Lockwood D J, Labbe H J, *et al.* Photoluminescence in amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 3149.

ACEL from Si/ SiO₂ Superlattices

SUN Jia-ming, ZHONG Guo-zhu, FAN Xi-wu

(*Laboratory of Excited State Processes, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China*)

(*Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China*)

Abstract

Si/SiO₂ superlattice structure was designed and prepared by rf magnetron sputtering technique. The high pure polycrystal Si was taken as sputtering target. SiO₂ film was obtained by using Ar+ O₂ as sputtering atmosphere; Si film was obtained by using Ar as sputtering atmosphere; Si/SiO₂ superlattice structure was prepared by shutting off O₂ or opening O₂ repeatedly. The thicknesses of Si and SiO₂ layers were controlled by sputtering power or velocity of moving substrate in front of target. The periodic structure of superlattice was demonstrated by TEM and low-angle X-ray reflection spectra. The optical transparence spectra showed that the optical absorption edge shifted to shorter wavelength when thickness of Si layer was decreased. Laser Raman spectra of the samples before and after annealing gave the evidence of existence of Si quantum dots in Si layer and the size of Si quantum dots. Blue-green ACEL from Si/SiO₂ superlattice with double insulating layers structure was obtained for the first time. There were several emission bands in EL spectrum. When the thickness of Si layer is decreased, the intensity of the shorter wavelength emission band increased quickly.

Key words: superlattice; electroluminescence; Si quantum dots