

# 纳米硅量子点/氮化硅三明治结构的电致发光

徐 伟 严敏逸 许 杰 徐 骏 黄信凡 陈坤基

(南京大学物理学院与电子科学与工程学院, 江苏 南京 210093)

**摘要** 采用等离子体化学气相沉积技术制备了两种不同非晶硅层厚度的氮化硅/氢化非晶硅/氮化硅三明治结构, 研究了不同能量激光退火对薄膜晶化的影响。通过拉曼分析, 发现在激光能量为 320 mJ 时, 样品开始晶化, 随着能量的提高晶化程度增加, 在 340 mJ 时达到最大。根据拉曼晶化峰的偏移, 计算得出硅量子点尺寸为 2.8 nm 和 4.7 nm, 表明三明治结构对形成的硅量子点的尺寸具有限制作用。设计并制备了基于该结构的电致发光器件, 在偏压大于 10 V 时, 在室温下可观测到电致发光。发现不同激光能量下晶化后的样品的电致发光强度不同, 发光峰位在 680 nm 和 720 nm 附近。分析表明电致发光来源可以归结为电子空穴对在硅量子点中的辐射复合发光。

**关键词** 光电子学; 硅量子点; 激光晶化; 电致发光

**中图分类号** O472+.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0706003

## Electroluminescence from Amorphous SiN/Si Quantum Dots/Amorphous SiN Sandwiched Structures

Xu Wei Yan Minyi Xu Jie Xu Jun Huang Xinfan Chen Kunji

(School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China)

**Abstract** Amorphous SiN/amorphous Si/amorphous SiN sandwiched structures with two different thicknesses of amorphous Si are prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Raman spectra demonstrate the formation of Si quantum dots (QDs) when the laser energy is above 320 mJ and the sizes can be controlled as small as 2.8 nm and 4.7 nm, which suggests that the size-controllable Si QDs can be formed due to constrained confined effect in sandwiched structures. Room temperature electroluminescence (EL) can be detected when the applied voltage is above 10 V, and the intensity varies under different laser energies. The EL spectrum peaks are at 680 nm (2.8 nm QDs) and 720 nm (4.7 nm QDs) which are attributed to the radiative recombination of injected electrons and holes within the Si QDs.

**Key words** optoelectronics; Si quantum dots; laser crystallization; electroluminescence

**OCIS codes** 160.4236; 310.6860; 040.6040

### 1 引 言

作为微电子技术的核心基础材料, 半导体硅在微电子领域具有十分重要的地位。目前, 在硅材料上发展起来的集成电路技术已成为电子计算机、通信和自动控制等信息技术进步的关键。随着人类社会的日益发展, 对信息的传递速度、储存能力、处理功能提出了越来越高的要求。但是由于集成电路的特征尺寸已进入了深亚微米尺度, 进一步缩小尺寸会使得微电

子技术受到物理、技术和经济等多方面的制约和挑战。尤其半导体器件在尺寸低于 10 nm 时, 会出现量子效应, 从而导致根据经典理论设计的器件不能正常工作。如果能在硅芯片中引入光电子技术, 用光波代替电子作为信息载体, 则可大大地提高信息传输速度和处理能力, 使电子计算机、通信和显示等信息技术发展到一个全新的阶段。因此, 为了实现硅基单片光电集成, 就需要解决硅基光源问题。但由于硅是间接

**收稿日期**: 2012-02-01; **收到修改稿日期**: 2012-03-01

**基金项目**: 国家自然科学基金(61036001)、江苏省 333 工程项目和中央高校基本科研业务费专项资金(1116021003)资助课题。

**作者简介**: 徐 伟(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事硅基半导体方面的研究。E-mail: xwtaient@gmail.com

**导师简介**: 徐 骏(1968—), 男, 博士, 博士生导师, 主要从事硅基半导体方面的研究。

E-mail: junxu@nju.edu.cn(通信联系人)

带隙半导体,为了满足动量守恒原理,电子由导带底跃迁到价带顶发出光子时,需要发射或吸收声子,间接跃迁到价带顶。可是这种间接跃迁几率非常小,因此硅的发光效率很低<sup>[1~3]</sup>。

多年来为了克服硅材料发光效率低的问题,人们进行了不懈的努力。随着对多孔硅与纳米硅发光性质的深入研究<sup>[4]</sup>,人们意识到利用硅基低维结构可以有效地提高硅基材料的发光效率,其中利用激光晶化或者热退火的方法处理非晶硅 a-Si/SiO<sub>2</sub>, a-Si/SiN 多层膜结构以实现高效硅基发光是近几年来引人注目的方向之一<sup>[5~8]</sup>。在 a-Si/SiO<sub>2</sub>, a-Si/SiN 多层膜结构中,可以利用 a-Si 子层的厚度来调控晶化后形成的纳米硅尺寸。同时作为势垒层的 SiO<sub>2</sub> 和 SiN 对阱层载流子有很好的限制作用,可极大地提高载流子辐射复合几率,改善发光效率。并且势垒层对纳米硅也具有钝化作用。但由于硅和二氧化硅能带的偏移比较大,会导致载流子隧穿进入纳米硅量子点(QDs)的注入效率较低,因此在技术上需要制备出超薄的二氧化硅层。而硅和氮化硅之间的势垒比较低,有可能更容易实现载流子的注入<sup>[9]</sup>,因此近年来对 Si/SiN 体系的制备与发光特性的研究越来越受到关注。

在先前的工作中,本课题组利用准分子脉冲激光晶化技术制备了 SiN/Si 量子点/SiN 三明治结构,研究了不同 Si/N 比构成的势垒层对三明治结构电致发光(EL)的影响,在室温下获得了较高的电致发光效率<sup>[10,11]</sup>。在此基础上,本文通过等离子体化学气相沉积(PECVD)系统在 p-Si 衬底上生长制备 SiN/a-Si/SiN 三明治结构。在生长过程中,控制非晶硅层的厚度分别为 2 nm 和 4 nm,并选择不同激光能量对样品进行激光退火,在三明治结构中制备出尺寸可控的纳米硅量子点。对样品的晶化程度和电致发光特性做了系统的研究和分析。

## 2 实验方法

利用 PECVD 技术,以 SiH<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub> 作为反应气源,在 p-Si(1~3 Ω·cm)和石英衬底上,淀积了 SiN/a-Si/SiN 三明治结构<sup>[12]</sup>。样品制备过程所用的技术参数如下:衬底温度为 250 ℃,射频源频率为 13.56 MHz,功率为 30 W,反应气压为 20 Pa。SiN 层由 SiH<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub> 混合气体以流量比 5:1 制得,厚度为 20 nm;a-Si 子层由 SiH<sub>4</sub> 和 Ar 混合气体淀积得到,厚度在两种样品中分别是 2 nm 和 4 nm。最后再淀积一层厚度为 30 nm 的 SiN 势垒层。

在制得 SiN/a-Si/SiN 三明治样品后,利用波长为 248 nm、脉冲宽度为 30 ns 的 KrF 准分子激光器,在空气环境中,分别以 320,340,360 mJ 三种能量,对两种不同 a-Si 子层厚度的样品进行单脉冲的激光晶化。激光被聚焦在一个方形区域,大小为 0.5 cm×0.5 cm。随后在 p-Si 衬底的背面蒸镀上 1 μm 厚的 Al 电极,并在样品的正面蒸镀 250 nm 厚的点状氧化铟锡(ITO)透明电极,电极直径为 1.5 mm。在室温下,用荧光光谱仪测试正向偏压下样品的电致发光谱,并用 Keithley 2611A 源电流表来测试样品的电流-电压(I-V)曲线。

## 3 结果分析

利用激光拉曼光谱对原始沉积的 SiN/Si/SiN 三明治结构和激光晶化后样品的结构进行了表征,激发光是波长为 488 nm 的氩离子激光。图 1 给出了原始沉积在石英衬底上三明治结构样品的拉曼谱。由图可知,该样品只存在明显的位于 480 cm<sup>-1</sup> 处的非晶峰,这个峰位对应于非晶硅的类横向光学模式(类 TO 模)。

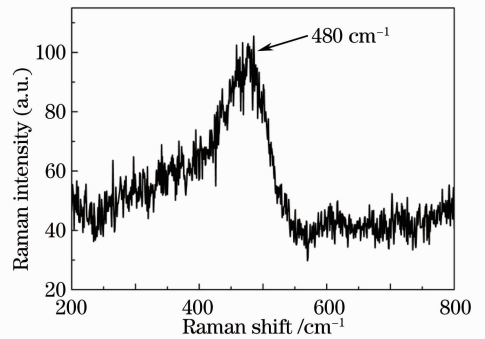


图 1 原始沉积石英样品的拉曼谱

Fig. 1 Raman spectra of as-deposited quartz sample

图 2(a)显示了 a-Si 子层厚度为 2 nm 的样品在三种不同激光能量下的拉曼谱。在激光能量为 320 mJ 时处理的样品仍然是非晶态结构占据主导地位,随着激光能量提高到 340 mJ,在拉曼谱中出现位于 516.5 cm<sup>-1</sup> (对应于晶化纳米硅的 TO 模式峰)的晶化峰信号,说明此时三明治结构中的非晶硅子层已被晶化。随着激光能量进一步提高至 360 mJ,仍可以看到晶化峰的 TO 振动模式,但晶化峰的拉曼信号开始减弱。这说明激光能量在 340 mJ 的时候,样品的晶化程度最高。图 2(b)是子层厚度 4 nm 的样品在上述三种激光能量下的拉曼谱。同样是在 340 mJ 的激光能量下,有着最高的晶化率。另外在 320 mJ 的时候,样品已经开始晶化,

这可能是因为随着子层厚度的增加,激光在该层的热弛豫时间变长,从而更容易结晶。该样品的晶化峰的峰位在  $519\text{ cm}^{-1}$  附近。

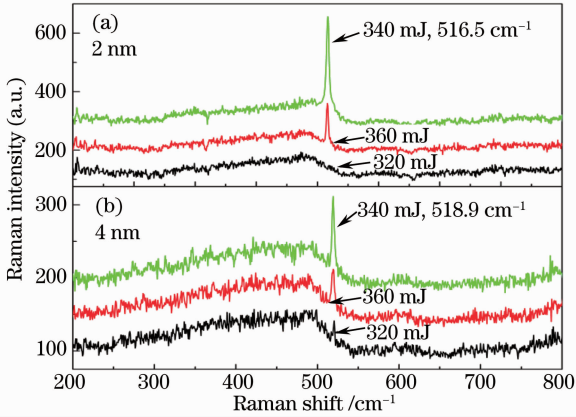


图 2 (a) 2 nm a-Si 子层厚度石英样品在不同激光能量下的拉曼谱; (b) 4 nm a-Si 子层厚度石英样品在不同激光能量下的拉曼谱

Fig. 2 (a) Raman spectra of 2 nm quartz samples under different laser energies; (b) Raman spectra of 4 nm quartz samples under different laser energies

上述两种不同 a-Si 厚度石英样品对应的晶化峰峰位有所不同。根据键极化模型,利用拉曼峰相对于单晶硅 TO 振动模 ( $521\text{ cm}^{-1}$ ) 的偏移,晶粒尺寸的大小可表示为<sup>[13]</sup>

$$\Delta\omega = \omega(L) - \omega_0 = -A \frac{\alpha}{d} \gamma, \quad (1)$$

式中  $\omega(L)$  为纳米硅的 TO 模式峰位,  $\omega_0$  为单晶硅的 TO 模式峰位,  $A$  和  $\gamma$  为常数,  $A = 47.41\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma = 1.44$ ,  $\alpha$  为晶体硅的晶格常数,  $\alpha = 0.543\text{ nm}$ ,  $d$  为理想球形晶粒直径。可以看出,峰位偏离  $521\text{ cm}^{-1}$  处的单晶硅标准晶化峰越远,晶粒尺寸越小。根据实验结果,可以计算出 4 nm 子层厚度形成的晶粒尺寸约为 4.7 nm, 2 nm 子层厚度的样品形成的晶粒尺寸约为 2.8 nm。注意到对这两种样品,晶化后的拉曼峰位基本不随激光能量的变化而变化。这说明在不同激光能量下晶化形成的量子点尺寸基本不变,反映出利用三明治结构可以很好地控制晶化形成的纳米硅量子点的尺寸。值得说明的是,根据先前对激光晶化样品的透射电子显微镜研究结果,晶化只发生在 a-Si 子层。而 SiN 层由于材料带隙较大,热稳定性较好,在晶化过程中基本不受影响<sup>[11]</sup>。

对制备在 p-Si 衬底上的三明治结构样品,在样品上表面和 Si 衬底背面分别蒸镀上 ITO 膜和 Al 电极构成了电致发光器件,器件的结构如图 3 所示。

当在样品上下电极间加上大于 10 V 的正向偏压后(正向偏压指的是相对于 p-Si 衬底背面的 Al 电极,样品上表面 ITO 电极接负极),可以在室温下探测到样品的电致发光信号。在电极反向后,基本探测不到电致发光信号。对于 2 nm 子层厚度的样品,样品的开启电压(发光器件的电致发光信号能够被测量系统探测到的电压)约为 14 V,而 4 nm 样品的开启电压约为 10 V。

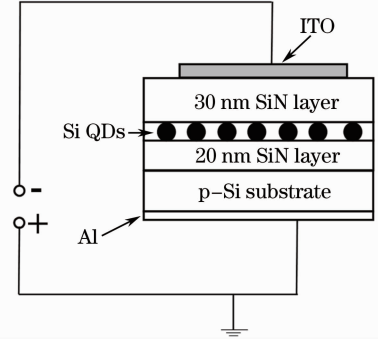


图 3 电致发光器件测试示意图

Fig. 3 Schematic diagram of testing EL device

图 4 给出了子层厚度为 4 nm 的样品经过 340 mJ 的激光能量处理后,在不同偏压下的电致发光光谱。电致发光谱显示出随着正向偏压的增加,覆盖整个可见光区域的电致发光峰的强度逐渐增加。而且不同偏压下的电致发光峰位均在 720 nm 附近,峰位基本保持不变,该电致发光峰可能来自于电子空穴对在硅量子点中的辐射复合或者是硅量子点/氮化硅的界面态缺陷发光<sup>[14]</sup>。进一步计算了电致发光峰的积分强度,发现随着偏压增加,积分强度增加,20 V 偏压下的电致发光峰的积分强度是 14 V 偏压下的 3 倍。

为了进一步研究电致发光特性,图 5 给出了硅子层厚度为 2 nm 和 4 nm 的样品在不同的激光能

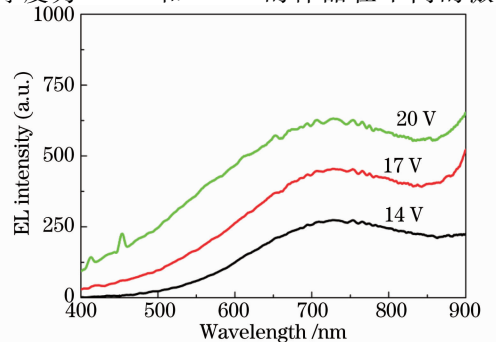


图 4 子层厚度为 4 nm 的样品经过 340 mJ 的激光退火后在不同偏压下的电致发光谱

Fig. 4 EL spectra of 4 nm samples after 340 mJ laser crystallization under various biases

量退火后的电致发光谱,为了便于比较,测试条件均在相同的注入电流下进行。从图中可以看出,两种子层厚度的样品都在 340 mJ 激光退火后有着最强的电致发光。在 340 mJ 激光退火后,样品的晶化程度最高,形成的纳米硅量子点的分布最为密集。可以推测,大部分的发光来源于纳米硅量子点。对于子层厚度为 2 nm 的样品而言,随着激光能量的变化,峰位没有明显变化,在较高偏压下发光峰位都位于 680 nm 处,如图 5(a)所示。这表明,不同的激光能量晶化后的样品,虽然晶化程度有所不同,但晶化后形成的纳米硅尺寸并没有明显改变,从而使得电致发光峰位的偏移并不明显,这和拉曼峰所观测

到的不同激光能量处理后晶化拉曼峰位置基本不变的现象是一致的。图 5(b)显示的是子层厚度为 4 nm 的样品在不同激光能量下的电致发光谱,与子层厚度为 2 nm 的样品不同的是,它的峰位位于 720 nm 附近。根据量子限制效应,尺寸较小的量子点的能带展宽程度较大,因此随着量子点尺寸的减小,发光峰位蓝移,这说明样品的电致发光主要来源可能是注入的电子和空穴在纳米硅量子点中的辐射复合<sup>[11,15]</sup>。而实验结果也表明可以通过控制 SiN/Si/SiN 三明治结构中的硅子层的厚度来控制最终形成的量子点的尺寸,以调节发光峰位。

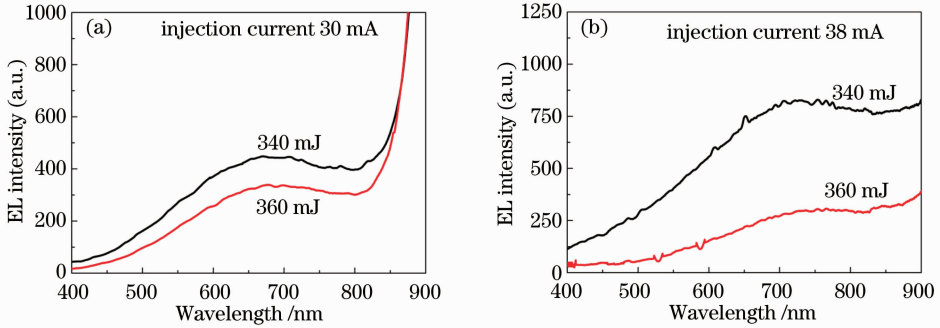


图 5 (a) 子层厚度为 2 nm 的样品经过不同激光能量退火后的电致发光谱;(b) 子层厚度为 4 nm 的样品经过不同激光能量退火后的电致发光谱

Fig. 5 (a) EL spectra of 2 nm samples under various laser energies; (b) EL spectra of 4 nm samples under various laser energies

根据有限深势阱下的有效质量近似模型<sup>[16]</sup>,对于三维球型量子点,带隙宽度可以表达为

$$E = \Delta E_{e,h, \text{reduced}} + E_{\text{Bulk}} = \frac{\Delta E_{e,h}}{(1 + 2\hbar/R \sqrt{2m_{e,h}^* V_{e,h}})^2} + E_{\text{Bulk}}, \quad (2)$$

$$\Delta E_{e,h} = \frac{3\hbar^2 \pi^2}{2m_{e,h}^* R^2}, \quad (3)$$

式中  $\Delta E_{e,h, \text{reduced}}$  为有限深势阱增加的带隙,  $\Delta E_{e,h}$  为无

限深势阱增加的带隙,  $E_{\text{Bulk}}$  为体硅带隙,  $m_e^*$  ( $0.19 m_0$ ) 和  $m_h^*$  ( $0.286 m_0$ ) 分别代表电子和空穴的有效质量<sup>[16]</sup>,  $R$  为纳米硅量子点的直径,  $V_{e,h}$  表示的是电子和空穴的势垒高度, 考虑到 SiN 的禁带宽度是 2.8 eV<sup>[11]</sup>, 晶体硅的带隙  $E_g$  为 1.12 eV, 选取了  $V_e = 0.8$  eV,  $V_h = 0.9$  eV<sup>[17]</sup>。经过计算, 峰位在 680 nm 电致发光峰对应的量子点大小为 2.8 nm, 在 720 nm 的电致发光峰对应的大小为 3.2 nm。对于子层厚度为

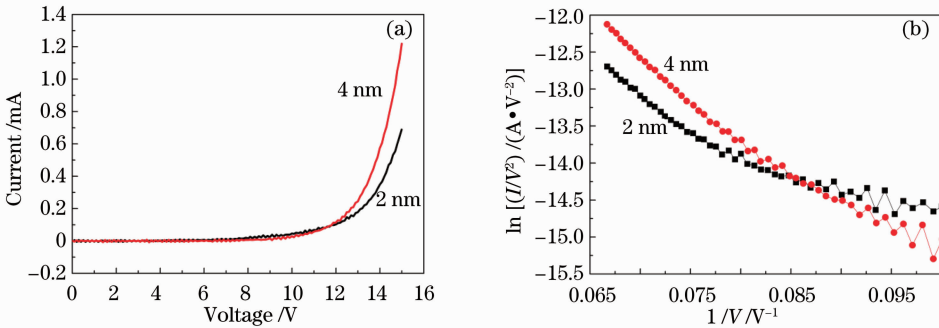


图 6 (a) 2 nm 和 4 nm 三明治结构电致发光器件的  $I-V$  特性图;(b)  $I-V$  特性曲线的 F-N 拟合结果

Fig. 6 (a)  $I-V$  curves of sandwiched structure EL devices with dot sizes of 2 nm and 4 nm; (b) F-N simulation results of  $I-V$  curves

2 nm 的样品, 纳米硅量子点的尺寸与从拉曼测试结果中估算的值符合得较好, 而对于子层厚度为 4 nm 的样品, 两者估算的值有一定偏差, 有待进一步通过制作透射电子显微镜样品来研究比较。

图 6(a) 给出了经过 340 mJ 激光晶化后的 SiN/Si 量子点/SiN 三明治结构电致发光器件的  $I-V$  特性图。可以看到, 对于子层厚度为 4 nm 的样品, 其电流比 2 nm 的样品要大一些, 在偏压为 12 V 时, 电流就开始有明显增加, 而 2 nm 的样品在 14 V 之后电流才有明显变化。这与电致发光器件的开启电压的变化相一致。对测得的  $I-V$  特性曲线利用 Fowler-Nordheim(F-N) 隧穿公式进行了拟合<sup>[18]</sup>

$$J = \frac{fE^2 q^3 \exp(-4 \sqrt{2m\Phi_B^3}/3hqE)}{16\pi^2 \hbar \Phi_B}, \quad (4)$$

式中  $J$  为电流密度,  $f$  为校正因子,  $E$  为电场强度,  $q$  为电子电量,  $m$  为电子有效质量,  $\Phi_B$  为介质层势垒高度。其结果示于图 6(b) 中, 可以看出在器件开启后, 其载流子的注入较好地遵循 F-N 隧穿模型。这说明电子和空穴是通过 F-N 量子隧穿机制隧穿过 SiN 势垒, 再注入到量子点中进行辐射复合而发光的。

## 4 结 论

利用 PECVD 技术制备了 a-Si 子层厚度分别为 2 nm 和 4 nm 的 SiN/a-Si/SiN 三明治结构, 通过控制 KrF 准分子脉冲激光的辐照能量获得了含有纳米硅量子点的三明治结构。拉曼光谱结果表明, 厚度较厚的样品在较低的激光能量下就能晶化, 实验上发现在激光能量为 340 mJ 时, 样品的晶化程度最好。根据拉曼晶化峰位估算出纳米硅量子点尺寸分别为 2.8 nm 和 4.7 nm, 反映了三明治结构对形成的纳米硅量子点的尺寸有较好的限制作用。基于纳米硅量子点结构制作了电致发光原型器件, 在室温下观测到了电致发光信号, 发现经过不同激光能量晶化后的样品的电致发光峰位不变。而不同尺寸的量子点的电致发光峰位不同, 呈现出量子尺寸效应, 说明发光来源于注入的电子空穴对在量子点中的复合。对样品的  $I-V$  特性分析表明载流子是通过 F-N 量子隧穿过程注入到量子点中复合发光的。

## 参 考 文 献

1 L. Pavesi. Silicon-based light sources for silicon integrated circuits[J]. *Advances in Optical Technologies*, 2008, **2008**: 416926

2 J. Xu, K. Makihara, H. Deki *et al.*. Electroluminescence from Si quantum dots/SiO<sub>2</sub> multilayers with ultrathin oxide layers due to bipolar injection [J]. *Solid State Commun.*, 2009, **149**(19-20): 739~742

3 R. Soref. The past, present, and future of silicon photonics[J]. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2006, **12**(6): 1678~1687

4 L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10): 1046~1048

5 A. Anopchenko, A. Marconi, E. Moser *et al.*. Low-voltage onset of electroluminescence in nanocrystalline-Si/SiO<sub>2</sub> multilayers[J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(3): 033104

6 G. G. Qin, G. Z. Ran, K. Sun *et al.*. Light emission from nanoscale Si/Si oxide materials[J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2010, **10**(3): 1584~1595

7 W. Xu, H. C. Sun, J. Xu *et al.*. Electroluminescence with micro-watt output from ultra-small sized Si quantum dots/amorphous SiO<sub>2</sub> multilayers prepared by laser crystallization method[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **258**(1): 346~349

8 Zhao Man, Zhao Mei, Fan Xiuying *et al.*. Effects of thermal annealing on the properties of GaN metal-semiconductor-metal UV photodetectors [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 822~825

赵 曼, 赵 梅, 范秀英等. 热退火对氮化镓金属-半导体-金属结构紫外光电探测器性能的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 822~825

9 G. R. Lin, Y. H. Pai, C. T. Lin *et al.*. Comparison on the electroluminescence of Si-rich SiN<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub> based light-emitting diodes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(26): 263513

10 Gao Xun, Song Xiaowei, Guo Kaimin *et al.*. Optical emission spectral characteristics of glass plasma induced by nanosecond laser pulse[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(3): 0315002

高 勋, 宋晓伟, 郭凯敏等. 纳秒激光烧蚀光学玻璃的等离子体发射光谱特性[J]. *中国激光*, 2011, **38**(3): 0315002

11 J. Zhou, G. R. Chen, Y. Liu *et al.*. Electroluminescent devices based on amorphous SiN/Si quantum dots/amorphous SiN sandwiched structures [J]. *Opt. Express*, 2009, **17**(1): 156~162

12 Fan Huanhuan, Zhang Yueguang, Shen Weidong *et al.*. Optical properties of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films fabricated by atomic layer deposition[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(10): 1031001

范欢欢, 章岳光, 沈伟东等. 原子层沉积制备 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜的光学特性研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(10): 1031001

13 J. Zi, H. Buscher, C. Falter *et al.*. Raman shifts in Si nanocrystals[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(2): 200~202

14 P. Photopoulos, A. G. Nassiopoulou, D. N. Kouvatso *et al.*. Photo- and electroluminescence from nanocrystalline silicon single and multilayer structures[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2000, **69-70**: 345~349

15 M. Wang, X. Huang, J. Xu *et al.*. Observation of the size-dependent blueshifted electroluminescence from nanocrystalline Si fabricated by KrF excimer laser annealing of hydrogenated amorphous silicon/amorphous-SiN<sub>x</sub>: H superlattices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(6): 722~724

16 Y. Rui, S. Li, J. Xu *et al.*. Size-dependent electroluminescence from Si quantum dots embedded in amorphous SiC matrix[J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**(6): 064322

17 G. Conibeer, M. Green, E. C. Cho *et al.*. Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(20): 6748~6756

18 S. Nagano, M. Tsukiji, K. Ando *et al.*. Mechanism of leakage current through the nanoscale SiO<sub>2</sub> layer[J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(7): 3530~3535