

文章编号: 1000-5013(2007)02-0147-04

富纳米硅氮化硅薄膜光致发光机制

曾友华, 郭亨群

(华侨大学 信息科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 对于富纳米硅氮化硅薄膜的光致发光, 其电子-空穴对存在3类光激发-光发射过程. 通过对富纳米硅氮化硅薄膜光致发光模型的数值模拟对比分析, 提出富纳米硅氮化硅薄膜光致发光是量子限制模型和能隙态模型发光机制共同作用的结果. 利用得到的结论, 讨论一些已报道的富纳米硅氮化硅薄膜光致发光实验结果.

关键词: 纳米硅; 氮化硅薄膜; 光致发光; 发光机制

中图分类号: O 484.4⁺ 3; TN 304.1⁺ 2; TN 383⁺ .2

文献标识码: A

1990年, 文[1]报道了多孔硅在室温下的强可见光致发光现象, 突破了以往具有间接带隙的体硅不能有效发光的禁区. 近年来, 有大量的研究报道, 观测到来自富纳米硅氧化硅薄膜这类低维纳米硅基材料的可见光, 分别给出了相应的发光机制解释, 其中量子限制模型、氧化物缺陷模型和量子限制发光中心模型^[2-4]等最为典型. 作为包埋纳米硅颗粒的母体材料, 与氧化硅相比, 氮化硅有较低的载流子限制势垒, 这在电致发光器件的应用中对于载流子的注入是非常有利的. 因此, 氮化硅是更好的候选材料, 已引起一些研究者的关注. 迄今为止, 在不同沉积工艺下制备的富纳米硅氮化硅薄膜, 已观测到其光致发光现象, 但发光机制还不清楚, 主要有量子限制模型和能隙态模型两种发光机制观点^[5-7]. 本文讨论了富纳米硅氮化硅薄膜光致发光机制, 并解释存在以上两种不同发光机制的原因.

1 理论分析

对于强发光的富纳米硅氮化硅薄膜光致发光, 不同发光机制有不同观点. 量子限制模型认为, 当镶嵌于氮化硅薄膜的纳米硅粒尺寸足够小时, 由于量子限制效应, 纳米硅粒的能隙就会显著增宽; 光激发的电子-空穴对在带间辐射复合而发射强可见光, 发射光子的能量和纳米颗粒的尺寸密切相关. 能隙态模型认为, 富纳米硅氮化硅薄膜内的杂质和缺陷, 在氮化硅带隙中形成的缺陷态是发光的主要原因. 我们考虑到这两种情况. 因此, 纳米硅镶嵌氮化硅材料其缺陷可为电子陷阱或空穴陷阱, 类似于纳米硅/氧化硅系统^[1-4]. 我们认为, 富纳米硅氮化硅薄膜的电子-空穴对的光激发-光发射过程, 可归结为以下3类. (a) 光激发和光发射均发生在纳米硅内部, 称为量子限制模型发光机制. (b) 激发态的电子和空穴分别隧穿到氮化硅内部缺陷态能级, 随后, 被电子陷阱缺陷俘获的电子与被空穴陷阱缺陷俘获的空穴分别通过复合发光. (c) 光激发和光发射发生在有缺陷态的氮化硅层内所有允许的能态之间. (b)和(c)称为能隙态模型发光机制. 在以往非晶态氮化硅薄膜和富纳米硅氮化硅薄膜光致发光实验中, 文[8-10]分别说明了光激发-光发射过程(a)和(c)存在, 但均没有考虑到光激发-光发射过程(b)发生. 我们认为, 过程(b)在富纳米硅氮化硅薄膜光致发光中隐蔽地存在.

考虑上面描述过的富纳米硅氮化硅薄膜的两种光激发-光发射过程(a)和(b). 在富纳米硅氮化硅薄膜中, 设非平衡电子-空穴对的辐射复合在过程(a), (b)中分别为 τ_{ar} 和 τ_{br} . 对于镶嵌在约为5.3 eV带隙

收稿日期: 2006-08-27

作者简介: 曾友华(1979), 男, 硕士研究生, 主要从事光电子材料与器件的研究; 通信作者: 郭亨群(1944), 男, 教授, 硕士生导师, E-mail: hqguo@hqu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(60336010, 60678053)

的氮化硅中的纳米硅粒, 纳米硅粒内的电子和空穴处于 1.5~ 2.0 eV 的深势阱中^[6-7], 无限深势阱近似适用. 假设纳米硅粒是等尺寸的立方体形颗粒, 并使用有效质量和无限深势阱, 近似可获得纳米硅粒内的非平衡电子-空穴对的内部辐射复合寿命 τ_{ar} . Hybertsen 计算得到关系式^[4] 为

$$\tau_{ar} = \frac{[k_0^2 - (2\pi/L)^2]^2 L^6}{a_r E_0(L) \sin^2(k_0 L/2)}.$$

上式中, $a_r = \frac{512\pi^4 q^2 n_r (|P_{cv}|^2/2m)}{3m \hbar^2 c^3 k_0^2}$, $k_0 = 0.85(2\pi/a)$, $E_0(L) = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2L^2}(\frac{1}{m_l} + \frac{1}{m_t} + \frac{3}{m_h})$. 其中, L 是纳米硅粒尺寸, n_r 是体硅的折射率, P_{cv} 是体硅的垂直跃迁偶极子矩阵元, a 是体硅的晶格常数, m 是真空中电子质量, q 是电子电荷量, \hbar 是约化普朗克常数, c 是真空中光速, $E_0(L)$ 为纳米硅粒内的电子和空穴基态能量差, E_g 是体硅的带隙, m_l 和 m_t 分别是纳米硅粒内的电子纵向有效质量和横向有效质量, m_h 是其空穴的有效质量. 考虑到 m_l , m_t 和 m_h 可能是纳米硅粒尺寸 L 的函数^[4], 避免直接取体硅的电子和空穴有效质量值带来太大误差, 尤其是空穴的有效质量, 可以用纳米硅粒尺寸与纳米硅粒的电子-空穴跃迁发射峰值能量关系式($E(L) = E_g + 2.4/L^2$)中的 $E(L)$ 代替 $E_0(L)$. 数值计算 E_g 的取值是取晶态硅的带隙值 1.12 eV 为例的, 从而可计算得到过程 (a) 辐射复合几率 $1/\tau_{ar}$.

对于过程 (b) 的辐射复合几率 $1/\tau_{br}$, 纳米硅粒内激发态的电子被氮化硅层内电子陷阱缺陷俘获, 而纳米硅粒内激发态的空穴被氮化硅层内空穴陷阱缺陷俘获, 再分别通过复合发光. 类比于秦国刚等^[4] 纳米硅内激发态的电子和空穴被氧化物内缺陷发光中心俘获, 发光中心俘获的电子-空穴对复合发光. 两者载流子隧穿而被俘获几率, 主要取决于缺陷的俘获截面和电子与空穴的隧穿几率, 又有俘获截面主要取决于光子发射过程的速率^[4]. 粗略地认为, 两者辐射复合寿命表达式相同. 在文[4]中的近似条件下, 进一步取电子陷阱缺陷密度和空穴陷阱缺陷密度相等及相应的俘获截面相等近似, 有

$$\frac{1}{\tau_{br}} b_{re} \frac{d^0 (N_d/2) \eta_r}{[U_{0e} - E_e(L)]^{1/2} L^4}.$$

上式中, $b_{re} = \frac{\pi^3 \hbar^4}{4 \sqrt{2}}(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t})(\frac{1}{m_l^{3/2}} + \frac{2}{m_t^{3/2}}) \frac{1}{U_{0e}}$, $E_e(L) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2L^2}(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t})$. 其中, d^0 是缺陷的俘获截面, U_{0e} 是电子的氮化硅势垒高度, $E_e(L)$ 是纳米硅粒内的电子基态能量, N_d 是起辐射复合和非辐射复合作用的缺陷密度(以下简称缺陷密度), η_r 是量子发光效率. 因以上计算采用了氮化硅层厚零近似, 所以对界面缺陷的直接俘获同样成立.

对于实际的富纳米硅氮化硅薄膜, 纳米硅粒的尺寸分布通常是不均匀的, 其分布函数可采用归一化高斯分布近似^[4], 有

$$\varrho(L) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{(L - L_m)^2}{2\sigma^2}].$$

式中, L_m 是纳米硅粒的最可几尺寸, σ 是均方根偏差. 因要考虑量子限制效应, 则要关注的镶嵌在有限深势阱的氮化硅薄膜内的纳米硅粒大小 L 有上下限. 因此, 有

$$\langle \frac{1}{\tau_{ar}} \rangle = \int_{L_{min}}^{L_{max}} \frac{1}{\tau_{ar}} \varrho(L) dL, \quad \langle \frac{1}{\tau_{br}} \rangle = \int_{L_{min}}^{L_{max}} \frac{1}{\tau_{br}} \varrho(L) dL.$$

比较过程 (a) 的平均辐射复合几率 $\langle 1/\tau_{ar} \rangle$ 和过程 (b) 的平均辐射复合几率 $\langle 1/\tau_{br} \rangle$, 则可以知道在发光过程中两过程的过程贡献大小关系. 当过程 (a) 的平均辐射复合几率等于过程 (b) 的平均辐射复合几率, 即

$$\langle 1/\tau_{ar} \rangle = \langle 1/\tau_{br} \rangle.$$

则可以得到临界的缺陷密度 $N_{d,c}$ 与纳米硅粒的最可几尺寸 L_m 的函数关系式为

$$N_{d,c} = \frac{2a_r}{b_{re} \eta_r d^0} \times \frac{\int_{L_{min}}^{L_{max}} \frac{E_0(L) \sin^2(k_0 L/2)}{[k_0^2 - (2\pi/L)^2]^2 L^6} \cdot \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{(L - L_m)^2}{2\sigma^2}] dL}{\int_{L_{min}}^{L_{max}} \frac{1}{(U_{0e} - E_e(L))^{1/2} L^4} \cdot \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{(L - L_m)^2}{2\sigma^2}] dL}. \tag{1}$$

在文[11] 计算得到氮化硅薄膜某些缺陷有 10 nm^2 量级的俘获截面, 在文[12] 制备获得富纳米硅氮化硅薄膜较大的量子发光效率为 5%. 在本文的数值计算中, $d^0 = 10 \text{ nm}^2$, $|P_{cv}|^2/2m = 4 \text{ eV}^{[4]}$, $\eta_r = 5\%$. 当富纳米硅氮化硅薄膜中的纳米硅分布函数的参数 σ , L_{min} 和 L_{max} 已知, 根据式 (1) 就确定了 L_m 与 $N_{d,c}$ 的对

应函数关系. 对于要关注的, 分布在氮化硅薄膜内纳米硅粒尺寸范围的, 纳米颗粒太小的, 氮化硅势垒限制的纳米硅粒内载流子的量子化基态能量将高于相应势垒, 有效质量和无限深势阱近似不成立. 纳米颗粒达到 50 nm 以上的, 量子限制效应对纳米硅能隙改变近似为零, 量子限制效应基本不起作用. 考量以上因素, 设定两组分布参数. (1) 当 $L_{\min} = 1.5 \text{ nm}$, $L_{\max} = 50 \text{ nm}$ 时, 调整 $\sigma(\text{nm})$ 分别为 0.8, 0.6 和 0.4 (对应图 1(a) 曲线 1, 2, 3). (2) 当 $\sigma = 0.6 \text{ nm}$, $L_{\max} = 50 \text{ nm}$ 时, 调整 $L_{\min}(\text{nm})$ 分别为 1.50, 1.55, 1.60 (对应图 1(b) 曲线 1, 2, 3). 对两组进行数值计算, 并绘出了相应的 L_m 与 $N_{d,c}$ 关系图, 如图 1 所示.

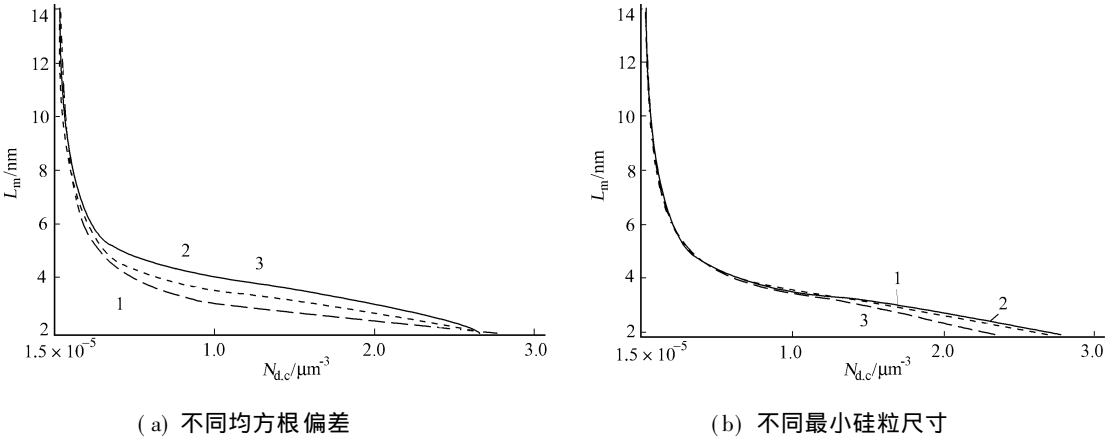


图 1 $N_{d,c}$ 与 L_m 函数关系图

Fig. 1 Relationship between functions $N_{d,c}$ and L_m

2 讨论

从图 1 可以看到, 在获知以上参数的情况下, 对于 (L_m, N_d) 点恰好落在 $L_m - N_{d,c}$ 曲线上的富纳米硅氮化硅薄膜, 有 $\langle 1/\tau_{ar} \rangle = \langle 1/\tau_{br} \rangle$. 这表明发光过程 (a) 和 (b) 有相同的几率. 对于 (L_m, N_d) 点落在 $L_m - N_{d,c}$ 曲线下方的富纳米硅氮化硅薄膜, 有 $\langle 1/\tau_{ar} \rangle > \langle 1/\tau_{br} \rangle$, 发光过程 (a) 比发光过程 (b) 有更大的几率; 对于 (L_m, N_d) 点落在 $L_m - N_{d,c}$ 曲线上方的富纳米硅氮化硅薄膜, 有 $\langle 1/\tau_{ar} \rangle < \langle 1/\tau_{br} \rangle$, 发光过程 (a) 比发光过程 (b) 有更小的几率. 对于点 (L_m, N_d) 远离 $L_m - N_{d,c}$ 曲线的富纳米硅氮化硅薄膜, 有 $\langle 1/\tau_{ar} \rangle \gg \langle 1/\tau_{br} \rangle$ 或 $\langle 1/\tau_{ar} \rangle \ll \langle 1/\tau_{br} \rangle$, 则只需考虑发光过程 (a) 或发光过程 (b).

对于图 1(a) 中具有 $\sigma = 0.6 \text{ nm}$ 分布的富纳米硅氮化硅薄膜, 当 $L_m(\text{nm})$ 分别为 1.8, 4.5, 9.0, 14.0 时, $N_{d,c}(\mu\text{m}^{-3})$ 分别为 2.786, 0.414 9, 7.735×10^{-2} 和 3.055×10^{-3} ; 而对于图 1(b) 中具有 $L_{\min} = 1.55 \text{ nm}$ 分布的富纳米硅氮化硅薄膜, 当 $L_m(\text{nm})$ 分别为 1.8, 4.5, 9.0, 14.0 时, $N_{d,c}(\mu\text{m}^{-3})$ 分别为 2.702, 0.414 8, 7.735×10^{-2} 和 3.055×10^{-3} . 结合图 1 可以看到, 在纳米硅粒最可几尺寸约 5 nm 处, 其最可几尺寸增大, 临界缺陷密度变化较小, 而其最可几尺寸小量减小, 临界缺陷密度大幅度增加. 对于纳米硅粒实际分布一般都达 10 km^{-2} 量级^[7, 12] 以上的富纳米硅氮化硅薄膜的 (a) 和 (b) 两发光过程, 要求含大于约 5 nm 尺寸硅粒的氮化硅薄膜缺陷密度相比颗粒分布量级更小发光过程 (a) 才起主要作用是很苛刻的, 而富含小于约 5 nm 尺寸硅粒的氮化硅薄膜缺陷密度相比颗粒分布量级相当或更大些发光过程 (a) 起主要作用则容易; 要求富含小于约 5 nm 尺寸硅粒的氮化硅薄膜缺陷密度相比颗粒分布密度大量级发光过程 (b) 才起主要作用是较少见的, 而富含大于约 5 nm 尺寸硅粒的氮化硅薄膜缺陷密度相比颗粒分布密度相当或更大发光过程 (b) 起主要作用则容易. 因此, 在文[9-13], 纳米硅粒的平均尺寸 (nm) 分别为 1.8, 3.0, 3.0, 3.0, 4.5, 研究者没有考虑到发光过程 (b) 和 (c) 的存在, 只用发光过程 (a) 就较好地解释了观测到的富纳米硅氮化硅薄膜的光致发光; 在文[14-15]中, 纳米硅粒的平均尺寸达到数十纳米, 甚至百纳米, 研究者没有考虑到发光过程 (a) 和 (b) 的存在, 只用发光过程 (c) 就较好地说明了观测到的薄膜光致发光, 这是可以理解的.

3 结束语

富纳米硅氮化硅薄膜光致发光, 是量子限制模型与能隙态模型发光机制共同作用的结果, 其电子

空穴对存在 3 类光激发-光发射过程. 发光过程与纳米硅粒尺寸、缺陷的俘获截面、量子发光效率, 以及起辐射复合和非辐射复合作用的缺陷密度等因素有关.

参考文献:

[1] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. Appl Phys Lett, 1990, 57: 1 046-1 048.

[2] 彭英才, 何宇亮. 硅基纳米材料发光特性的研究进展[J]. 量子电子学报, 1999, 16(1) : 1-7.

[3] 秦国刚. 纳米硅/氧化硅体系光致发光机制[J]. 红外与毫米波学报, 2005, 24 (3) : 165-173.

[4] QIN Guo gang, LI Yur jie. Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale silicon particle embedded silicon oxide [J]. Phys Rev, 2003, B68: 085309

[5] LIU Yur zhen, SHI Wang guan, et al. Study of photoluminescence spectra of Si rich SiN_x films [J]. Materials Letters, 2004, 58: 2 397-2 400.

[6] 王 颖, 申德振, 刘益春, 等. 包埋于氮化硅薄膜中的硅团簇的光致发光特性[J]. 发光学报, 2004, 25(6) : 705-709

[7] PEI Z, HWANG H L. Formation of silicon nanodots in luminescent silicon nitride [J]. Appl Surf Sci, 2003, (212-213) : 760-764.

[8] 许圣华, 辛 煜, 宁兆元, 等. ECR CVD 制备的非晶 SiO_xN_y 薄膜的光致蓝光发射[J]. 物理学报, 2003, 52(5) : 1 287-1 291.

[9] MO Chi mei, ZHANG Li de, XIE Luyi, et al. Luminescence of nanometer sized amorphous silicon nitride solids [J]. J Appl Phys, 1993, 73(10) : 5 185-5 188.

[10] 纪爱玲, 马利波, 刘 徵, 等. 纳米 Si-SiO_x 和 Si-SiN_x 复合薄膜的低温制备及其发光特性[J]. 物理学报, 2004, 53 (11) : 3 118-3 822.

[11] ARNETT P C, YUN B H. Silicon nitride trap properties as revealed by charge centroid measurements on MNOS devices[J]. Appl Phys Lett, 1975, 26(3) : 94-96.

[12] WANG Y Q, WANG Y G, CAO L, et al. High efficiency visible photoluminescence from amorphous silicon nanoparticles embedded in silicon nitride [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83(17) : 3 474-3 476.

[13] KIM Baek hyun, CHO Chang hee, KIM Tae wook, et al. Photoluminescence of quantum dots in silicon nitride grown by NH₃ and SiH₄[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(3) : 091 908-091 910

[14] 董立军, 刘渝珍, 陈大鹏, 等. 富硅氮化硅薄膜的荧光发射[J]. 发光学报, 2005, 26(3) : 380-384.

[15] 王小波, 刘渝珍, 奎热西, 等. SiH₂Cl₂-NH₃ 配比对 α-SiN_x: H 薄膜 PL 峰的影响[J]. 发光学报, 2005, 26(4) : 502-505.

Photoluminescence Mechanism of Silicon Rich
Silicon Nitride Thin Films

ZENG You-hua, GUO Heng-qun

(College of Information Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: There are three types of photoexcitation-photoemission processes for electron-holes in the photoluminescence from silicon-rich silicon nitride thin films. In this paper, based on the comparative analysis of the numerical simulation of photoluminescence mechanism models for silicon-rich silicon nitride thin films, we suggest that photoluminescence of silicon-rich silicon nitride thin films is a result of the quantum confinement model photoluminescence mechanism and the energy gap states model photoluminescence mechanism operating together, and use the obtained conclusion we discuss some photoluminescence experimental results reported about silicon-rich silicon nitride thin films.

Keywords: nanoscale silicon particles; silicon nitride thin films; photoluminescence; luminescence mechanism

(责任编辑: 黄仲一)