



GUINAMIJING
FAGUANG ZENGQIANG YANJIU

硅纳米晶

发光增强研究

陈家荣 著

Guinamijing

Faguang Zengqiang Yanjiu

贵州民族大学学术文库

硅纳米晶发光增强研究

GUINAMIJING FAGUANG ZENGQIANG YANJIU

陈家荣 © 著

西南交通大学出版社

• 成 都 •

图书在版编目 (C I P) 数据

硅纳米晶发光增强研究 / 陈家荣著. —成都: 西

南交通大学出版社, 2017.7

ISBN 978-7-5643-5468-8

I. ①硅… II. ①陈… III. ①硅-晶体-纳米材料-
发光强度-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 122260 号

硅纳米晶发光增强研究

陈家荣 著

责任编辑	李 伟
封面设计	墨创文化
出版发行	西南交通大学出版社 (四川省成都市二环路北一段 111 号 西南交通大学创新大厦 21 楼)
发行部电话	028-87600564 028-87600533
邮政编码	610031
网 址	http://www.xnjdcbs.com
印 刷	成都蓉军广告印务有限责任公司
成品尺寸	170 mm × 230 mm
印 张	10.25
字 数	158 千
版 次	2017 年 7 月第 1 版
印 次	2017 年 7 月第 1 次
书 号	ISBN 978-7-5643-5468-8
定 价	58.00 元

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

PREFACE

与块体硅相比,镶嵌在 SiO_2 中的硅纳米晶 (Si-nc) 因具有制备工艺简单、成本低廉和安全无毒等特点,被认为是一种具有广泛应用前景的硅光源材料,成为多年来研究的热点之一。硅纳米晶具有光致发光 (PL)、电致发光 (EL) 等光学性质。其光致发光研究相对比较成熟,因此得到广泛应用;而电致发光的发光机理相对光致发光更加复杂,且发光强度较弱,其应用受到限制,难点在于如何使载流子有效地注入硅纳米晶内部而复合发光。本书主要从硅纳米晶的电致发光机理出发,研究提高硅纳米晶电致发光强度的方法,为硅基发光二极管的使用打下一定的基础。

本书共 8 章,具体安排如下:

第 1 章为绪论部分,主要介绍硅纳米晶发光的研究背景、现状及其发展,以及制备硅纳米晶所需的实验仪器和测试中所采用的方法。

第 2 章介绍制备硅纳米晶的设备及其主要技术,简要地介绍化学气相沉积法、离子束注入法、脉冲激光沉积法等常用的制备硅纳米晶的方法,重点介绍本书中所使用的反应蒸发方法,同时介绍表征硅纳米晶的方法,主要包括光致发光谱、拉曼光谱、电致发光谱、透射电子显微镜谱 (TEM) 等。之后通过比较不同样品的发光峰位、串联电阻和开启电压等参数来验证硅纳米晶电致发光的机理,得出了硅纳米晶的电致发光机理与小尺寸的硅纳米晶有关、而与大尺寸的硅纳米晶无关的结论,从而为提高硅纳米晶电致发光的强度提供理论依据。

第 3 章研究界面效应对硅纳米晶发光的影响,为提高硅纳米晶的发光强度提供了理论依据。实验中通过在不同的基体中 (Si_3N_4 、 SiO_2) 制备硅纳米晶样品,得到不同的界面态和界面势垒,研究界面效应在硅纳米晶发光中所起的作用。

第 4 章介绍场效应的定义及其应用, 研究场效应对硅纳米晶电致发光强度的影响。在前面章节已得到阻碍硅纳米晶电致发光应用的最大因素是其电致发光强度较低, 基于硅纳米晶的电致发光机理, 将场效应层 $i\text{-Si}$ 和 Al_2O_3 加入含硅纳米晶的发光二极管 (LED) 中, 通过测量其 $I\text{-}V$ 曲线, 得到在有源层与 $i\text{-Si}$ 和 Al_2O_3 之间都存在着界面电场。该电场有利于硅纳米晶中载流子的传输, 从而提高硅纳米晶的电致发光强度。通过实验得出: 加入 $i\text{-Si}$ 后, 硅纳米晶的电致发光强度增加 8.5 倍, 而加入 Al_2O_3 层后, 其强度增加 7.8 倍。将厚度为 10 nm 的 $i\text{-Si}$ 和 15 nm 的 Al_2O_3 同时加入发光二极管中, 硅纳米晶的电致发光强度可提高一个数量级。

第 5 章研究表面等离子体增强硅纳米晶的发光技术, 研究了一种制备 Ag 表面等离子体的新方法。将制备的 Ag 纳米颗粒加入 SiO_2 中可提高其电致发光强度, 其结果表明在界面处存在着电致的表面等离子体, 当退火温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, SiO_2 的电致发光强度最强。同样在含硅纳米晶的发光二极管中加入 Ag 纳米颗粒后, 当退火温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其电致发光强度可提高 5.2 倍。

第 6 章从提高电致发光强度最基本的方法——提高硅量子点的浓度出发, 初步研究了量产硅量子点的制备方法及其发光特性, 通过改变硅量子点的浓度和离心速率等参数, 得出最佳的量产硅量子点制备条件, 从而得出较强的光致发光和电致发光强度。

第 7 章研究了 H 钝化和 Ce^{3+} 掺杂对硅纳米晶光学增益的增强, 通过实验得出: 当进行双面掺杂和 H 钝化之后, 硅纳米晶的光学增益可得到大大提高。当功率密度为 0.04 W/cm^2 时, 无增益存在, 而随着脉冲功率密度从 0.04 W/cm^2 增加到 0.3 W/cm^2 , 可得到较高的增益。

第 8 章对本书的研究内容进行了总结, 并对其将来的应用进行了展望。

作 者

2017 年 3 月

目 录

CONTENTS

1	绪 论	1
1.1	研究背景	1
1.2	硅纳米晶发光的研究现状及进展	3
1.3	实验设备及其技术	6
1.4	本研究的工作目标	15
1.5	本书安排及取得的主要成就	16
	参考文献	17
2	硅纳米晶的制备及其电致发光机理研究	21
2.1	硅纳米晶的制备	21
2.2	硅纳米晶的结构特性和光学特性的表征	24
2.3	硅纳米晶的电致发光机理研究	28
2.4	本章小结	38
	参考文献	38
3	界面效应对硅纳米晶发光的影响	42
3.1	不同基体材料样品的制备	44
3.2	硅纳米晶的发光光谱	47
3.3	界面效应对硅纳米晶发光的影响	52
3.4	其他因素对硅纳米晶电致发光强度的影响	61
3.5	本章小结	64
	参考文献	64
4	场效应在硅纳米晶电致发光中的增强研究	68
4.1	样品的制备	72
4.2	界面电场的验证	74
4.3	场效应层厚度的优化	78

4.4	样品的光致发光和电致发光强度	79
4.5	场效应对硅纳米晶电致发光强度的增强研究	81
4.6	本章小结	85
	参考文献	86
5	表面等离子体在硅纳米晶发光中的增强研究	90
5.1	表面等离子体 (Surface Plasmons)	92
5.2	样品的制备	96
5.3	表面等离子体的表征	99
5.4	表面等离子体对硅纳米晶发光的增强研究	102
5.5	本章小结	106
	参考文献	107
6	量产硅量子点的制备及其发光研究	111
6.1	量产硅量子点的制备方法	111
6.2	量产硅量子点的光学性质和结构表征	115
6.3	量产硅量子点的光致发光及电致发光研究	119
6.4	本章小结	125
	参考文献	125
7	硅纳米晶光学增益的增强研究	129
7.1	硅纳米晶光学增益的测试方法与模拟计算	130
7.2	样品的制备	134
7.3	H 钝化与 Ce^{3+} 掺杂对硅纳米晶光增益的增强研究	134
7.4	本章小结	139
	参考文献	139
8	总结与展望	143
8.1	内容总结	143
8.2	展 望	145
附 录		147
附录 1	实验试剂列表	147
附录 2	硅纳米晶形成的微观过程	148
附录 3	增强硅纳米晶光致发光的方法	150

1 绪 论

1.1 研究背景

众所周知，硅是最重要的半导体材料之一。地球上硅含量丰富，其机械和热学性能好，并且很容易被氧化成高质量的二氧化硅。二氧化硅不仅绝缘性能好，而且还是很好的扩散阻挡层材料，所以硅是现代微电子器件的基石。但由于受到微电子器件制备工艺的限制，要想再进一步提高微电子器件的集成度已经非常困难^[1]。另外，电子的传输需要大量金属线连接，且电子本身传输速度慢，因此，微电子作为信息载体所传输的信息量较小。而光纤通信中传输信息的载体是光子，光纤连接可以解决金属线连接和电子本身传输速度慢等问题^[2]，因而若以光子代替电子作为信息载体，就可以实现超大容量信息存储、超高速信息传输和信息处理。基于此，要求电子集成发展成光电子集成。目前，光子集成的思路是：将光源、调制器、探测器等有源器件集成在同一个衬底材料上，利用光波导、隔离器、耦合器和滤波器等无源器件将其连接起来，形成完整的集成光路。基于硅的光电集成技术，对硅光源、硅基波导和硅基谐振腔都提出了迫切的需求，在过去的十几年里，硅基波导和硅基谐振器已得到了解决，而硅光源还有待进一步研究。

块体硅是一种禁带宽度为 1.12 eV 的间接带隙半导体材料，其能带

结构如图 1.1 所示。即在 k 空间中，其导带底与价带顶对应着不同的 k 值。根据动量守恒定律，其发光过程需要声子的参与才能完成，因此，块体硅的发光内量子效率极低，为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 量级（内量子效率是指辐射跃迁概率与总跃迁概率的比值）。

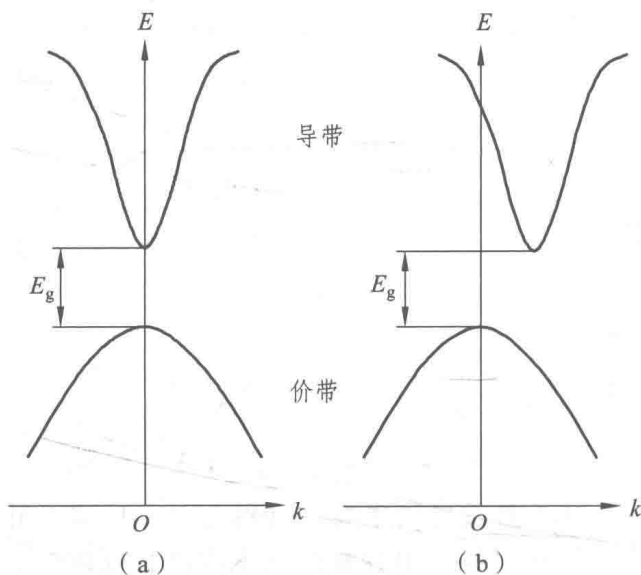


图 1.1 直接带隙与间接带隙材料的能带结构图

然而，根据海森堡测不准原理可知：

$$\Delta P \cdot \Delta X \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.1)$$

当位置的不确定性 ΔX 越小时，则波矢的不确定性 Δk 就越大^[3]。因此，当块体硅的尺寸减小到数纳米量级时，动量的不确定性将增大，导带底与价带顶的动量可能由于动量的弥散对应同一个 k 值，从而削弱了动量守恒的限制，导致硅的辐射复合概率大幅增加，如图 1.2 所示，即量子限制效应（Quantum Confinement Effect）较为显著^{[4][5]}。量子限制效应，又称为量子尺寸效应，即当材料的尺寸减小到一定程度，其能带和带隙都将发生显著变化，导致其光学性质也发生变化，其能带关系式为

$$E = E_g + \frac{C}{d^n} \quad (C > 0, 1 < n < 2) \quad (1.2)$$

式中, E_g 为材料的禁带宽度。

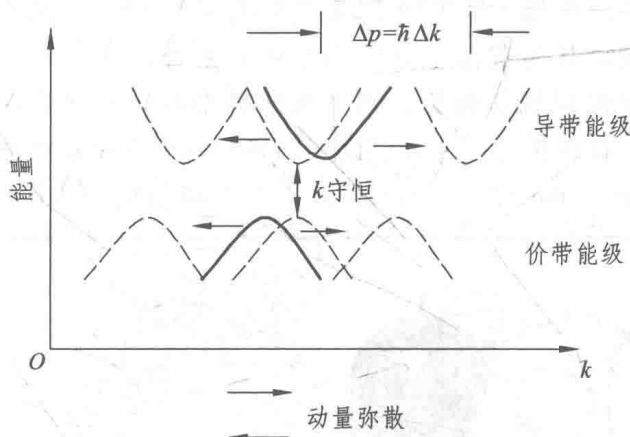


图 1.2 硅纳米晶的动量弥散图

因此, 间接带隙的硅材料在常温下的发光成为可能, 在过去十几年里, 已经成为制备硅光源的首选材料。尽管硅基材料在制备、表征、调制等方面都取得了重大进步, 但要实现高质量、高效率的硅光源还需要进一步研究。

1.2 硅纳米晶发光的研究现状及进展

硅纳米晶是纳米尺度的硅材料的统称。在本书的讨论中, 硅纳米晶是指采用热蒸镀-高温热退火发生相分离制备的镶嵌在 SiO_2 或 Si_3N_4 中的纳米尺度的晶体硅。

1990 年, Canham 通过改变制备工艺在室温下观察到多孔硅可以发射强的可见光^[6], 当时该荧光被认为是源于被腐蚀的多孔硅材料中, 载流子受到二维的量子限制效应, 带隙展宽, 导致发光。后来的研究工作证实多孔硅发射的可见光是由构成多孔硅的纳米晶粒受到三维量子约束产生的结果。之后, 人们对硅的发光有了新的认识, 在多孔硅发光机理的基础研究及其可能的技术应用方面做了大量的工作。在发光机理方面, 主要提出了量子约束效应^{[7][8]}, 认为量子点发光是由于量

子约束效应引起的。量子约束-表面态模型^[9]，该模型认为在发光中表面态起着重要的作用；量子约束-发光中心模型^[10]，该模型承认量子约束效应，但同时认为载流子是在发光中心复合的，而发光中心可以是各种因素引起的局域能级等，如氧缺陷模型和多种缺陷综合模型，如图 1.3 所示。在应用方面，人们已经制备出与大规模集成电路相匹配的多孔硅二极管。1996 年，Hirschman 等人^[11]将氧化的多孔硅作为发光器

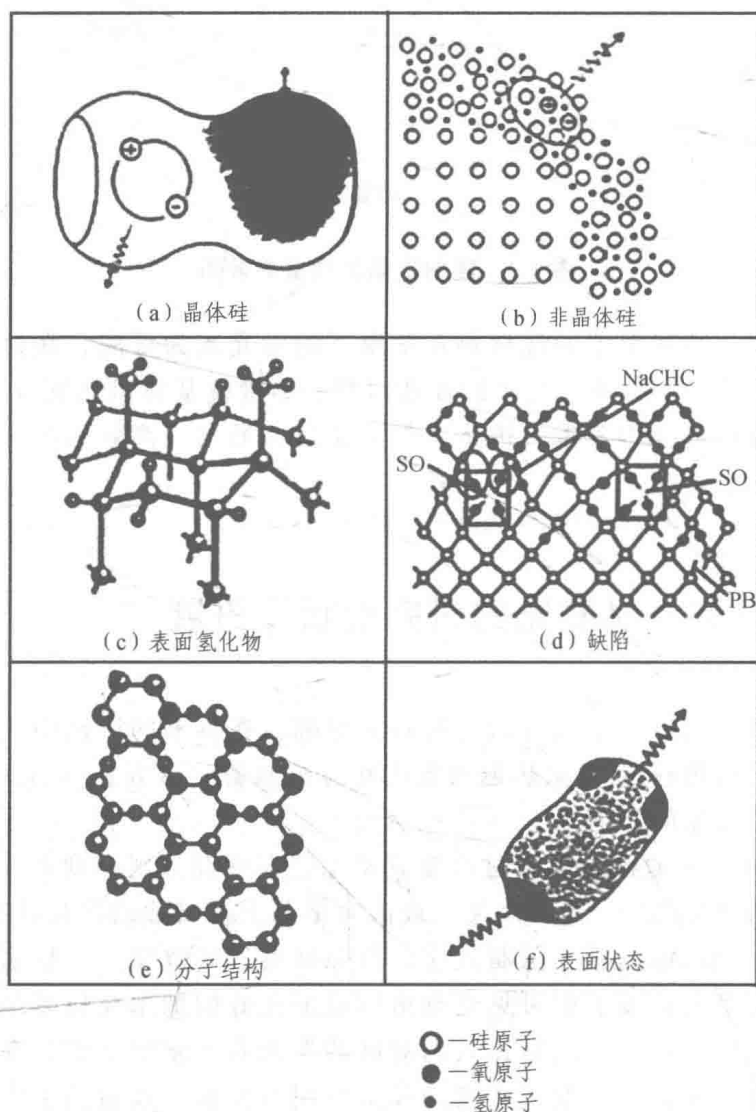


图 1.3 多孔硅的 6 个发光机理图

件和硅双极型晶体管集成在一起,初步实现了全硅基光电子集成器件的原型。但由于多孔硅的脆性和发光不稳定性以及易老化等特点阻碍了其在光电集成方面的实际应用,所以至今没有关于多孔硅光增益的报道,说明多孔硅不具有放大特性,所以不适合做激光。相对于多孔硅而言,将硅纳米晶镶嵌在 SiO_2 介质中形成的结构称为“镶嵌在 SiO_2 介质中的硅纳米晶 (Si-nc)”。硅纳米晶具有发光的稳定性、结构的稳固性以及受激辐射特性,在过去的十几年里已成为制作硅光源的优选材料^{[12][13]}。

L. Pavese^[14]等人曾在硅纳米晶中观察到受激辐射现象,这为硅激光器的研究提供了理论依据。朱江^[15]等人应用可调缝宽 (VSL) 测量方法也研究了硅纳米晶在受激辐射下的光学增益,发现多层的 SiO/SiO_2 结构有较高的光学增益。陈永彬^[16]等人利用高功率激光对硅纳米晶薄膜进行激光预退火处理来提高硅纳米晶的光致发光强度。而方应翠^[17]、谢志强^[18]等人通过在硅纳米晶中掺入适量的 Ce^{3+} 来提高硅纳米晶的光致发光强度。已有文献报道^{[19][20][21]},将 Er 掺入 SiO_2 包裹的硅纳米晶中,在光激发和电注入的情况下可观察到 Er 离子有 $1.5\ \mu\text{m}$ 的发光。

相对于硅纳米晶的光致发光机理而言,硅纳米晶的电致发光要复杂得多,其原因在于宽带隙的包裹介质的存在。Jambois^[22]等人观察到在电注入激发下的电致发光谱,并且观察到电致发光峰位波长从 $1\ 000\ \text{nm}$ 移动到 $750\ \text{nm}$,并且在 $830\ \text{nm}$ 处光致发光与电致发光重合,作者认为电致发光来源于硅纳米晶的发光。L. Ding^[23]等人利用离子束注入方法制备硅纳米晶薄膜,观察到 $600\ \text{nm}$ 的电致发光峰,认为是非桥氧空位缺陷发光。而其他文献通过实验证明^[24],载流子的横向注入比垂直注入电致发光强度要强 20 倍,但是横向注入下观察到的 $620\ \text{nm}$ 左右的电致发光,被认为是由热电子弛豫发光产生的。秦国刚等人^[25]利用离子注入的方式制备硅纳米晶薄膜,观察到 $700\ \text{nm}$ 的电致发光峰,并认为此电致发光来源于 SiO_2 中的发光中心。林恭如课题组^[26]利用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 方法制备硅纳米晶薄膜,观察到 $625\ \text{nm}$ 和 $768\ \text{nm}$ 两个电致发光峰,并认为 $625\ \text{nm}$ 峰为硅纳米晶高能级载流子复合发光,而 $768\ \text{nm}$ 峰为硅纳米晶载流子在基态的发光。

到目前为止,人们所公认的电致发光机理主要有:① 缺陷发光,

认为硅纳米晶的电致发光是由二氧化硅中的缺陷发光引起的；② 能带填充模型，认为硅纳米晶的电致发光是由注入的电子-空穴对复合发光而产生的；③ 尺寸选择模型，认为硅纳米晶的电致发光是由小尺寸的硅纳米晶作用而产生的。在本书中，我们通过制备不同结构的硅纳米晶样品来验证硅纳米晶的电致发光机理与尺寸选择模型相符，缺陷发光模型和能带填充模型不满足电致发光机理。

阻碍硅纳米晶的电致发光应用最主要的因素是其强度较低，已有文献报道通过不同的方法来提高硅纳米晶的电致发光强度。李丁^[27]等人通过制备 Si/SiO₂ 多层薄膜的方法来提高硅纳米晶的电致发光强度，样品中 Si 层起到提高硅纳米晶浓度和提供载流子传输通道的作用，更有利于载流子的传输，从而使电致发光增强。Chul Huh^[28]等人利用 Si₃N₄ 作为包裹层来提高载流子的传输，由于 Si₃N₄ 的禁带宽度低于 SiO₂，载流子在 Si₃N₄ 中更容易传输，所以可提高硅纳米晶的电致发光强度。L.Kamyab^[29]等人通过改变传统的载流子注入方式，即将纵向的载流子传输转变成横向的载流子注入，从而提高了载流子的复合概率，提高了硅纳米晶的电致发光强度。本书主要采用在不同的包裹介质（SiO₂、Si₃N₄）中制备硅纳米晶样品，研究界面效应在光致发光和电致发光中的作用，利用场效应、表面等离子体等方法来提高硅纳米晶的电子-空穴复合概率，从而提高电致发光强度。

1.3 实验设备及其技术

1.3.1 主要实验设备及其技术

1. 光学多层薄膜镀膜机

在整个硅纳米晶样品的制备过程中，样品主要采用光学多层薄膜镀膜机来制备。本研究中所使用的镀膜机为北京北仪创新真空技术有限公司生产的型号为 DMDE-4500 的光学多层薄膜镀膜机，如图 1.4 所示。该系统主要是由真空系统、蒸发系统和检测系统三部分组成。其中，真空系统主要由前级分子泵和后级机械泵两级真空泵级联构成，

其极限真空度为 2×10^{-5} Pa。镀膜时, 首先使用机械泵将真空室和前级抽到分子泵的工作环境, 约 5 Pa 的低真空, 然后再利用分子泵将真空室的真空度抽到高真空, 约 4×10^{-4} Pa, 即可开始制备硅纳米晶材料^{[30][31]}。

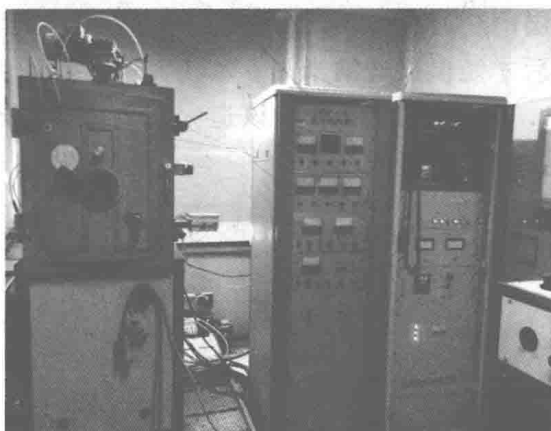


图 1.4 光学多层薄膜镀膜机

蒸发系统主要有电阻加热（主要利用电能转换成热能的原理来加热材料, 从而达到材料的熔点。但由于电路自身的内阻限制, 所加电流不能无限增加, 所以该方法主要用于制备熔点较低的材料, 如 SiO 、 CeF_3 、ITO 等）和电子束蒸发（主要利用电子束轰击靶材, 使得靶材表面局部获得较高的温度, 从而达到材料的熔点。该方法主要用于制备熔点较高的材料, 如 Si 、 SiO_2 、 Si_3N_4 等）两种方式。电子枪的型号为 DEF-6H, 加速电压为 6 000 V。

检测系统主要是对所制备的材料进行厚度监测, 从而实现实时、定量地监测所制备材料的厚度。监测系统的核心部件是晶体振荡器, 该部件的精度较高, 最小分辨率可达到 1 Å。

2. 单层及多层薄膜的制备

（1）低熔点薄膜的制备：将所需制备的材料放入自制的钼舟中, 然后通过调节偏压来调节通过钼舟的电流, 从而达到制备材料的熔点使其融化, 最后蒸镀到衬底材料上。

（2）高熔点材料的制备：将所需制备的材料放入特制的坩埚中, 然后通过调节电子枪的束流来改变电子枪光斑的能量大小, 该能量使

所制备的材料融化，从而蒸镀到衬底材料上。

3. 高温退火炉

利用光学多层薄膜镀膜机制备的样品中无硅纳米晶存在，需通过高温退火相分离之后才能形成硅纳米晶。本研究中所使用的高温退火炉为管式高温退火炉，如图 1.5 所示。该退火炉的温度调节范围为 20 ~ 1 200 °C，恒温区范围约为 10 cm。

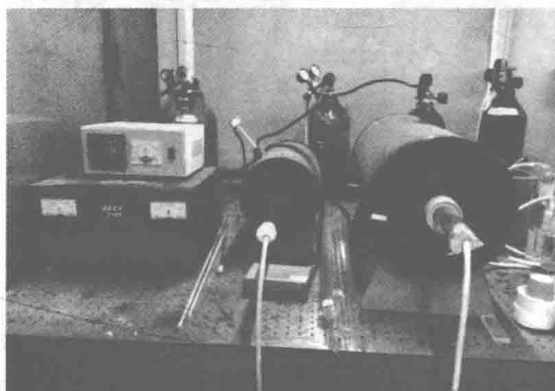


图 1.5 管式高温退火炉

4. 高温退火相分离方法

将制备好的薄膜从镀膜机中取出，放入管式高温退火炉内进行退火，其退火温度为 1 100 °C，退火时间为 1 h，在退火的同时通入 N_2 作为保护气体，其流量为 220 sccm (1 sccm=1 mL/min)。在退火过程中发生如下相分离过程：



待温度降到 550 °C 后拉到退火炉管口冷却，最终得到纳米尺度的晶态型的硅。

5. 荧光分光光度计

本研究中主要使用荧光分光光度计（日立公司型号为 F-4500 的荧光分光光度计）来测量硅纳米晶的发光强度，如图 1.6 所示。该光谱

1 绪 论

仪主要由光源（功率为 450 W 的氙灯）、单色器、信号探测器等部件组成。由于在测试过程中用氙灯作为光源，根据氙灯的广谱特性，该光谱仪可以使用波长在 200 ~ 900 nm 的光谱对测试样品进行激发。



图 1.6 荧光分光光度计

6. 金属电极制备设备

对于硅纳米晶电致发光光谱的测量，需要制备金属电极。本研究中所使用的制备金属电极的仪器由北京铁仪机械设备厂生产，如图 1.7 所示。该系统主要由真空系统和蒸发系统两部分组成。其中，真空系统由前级扩散泵和后级机械泵组成，其真空极限度为 4×10^{-4} Pa。当腔体内的真空度达到 2×10^{-3} Pa 时，即可进行金属电极的制备。



图 1.7 金属电极制备镀膜机

7. 金属电极的制备

本研究主要采用 p-Si 作为衬底材料，该衬底为单面抛光，在抛光

面蒸镀硅纳米晶,在 p-Si 的非抛光面利用电阻加热的方法蒸镀 Al 电极作为正电极, Al 电极的厚度约为微米量级, 蒸镀好后在退火炉中进行快速退火, 使其形成良好的欧姆接触。在硅纳米晶的表面制备一个回形的 Al 电极作为负电极, 蒸镀好后在退火炉中进行热退火, 使其形成良好的接触, 其回形区域内圈作为硅纳米晶的发光区域。

8. 高速离心机

在自然沉积过程中, 硅量子点只能形成疏松的堆积结构, 很难实现密堆积, 这对研究硅量子点的发光带来了一定的弊端。因此, 本研究采用高速离心沉积的方法来制备密堆积的硅量子点, 所使用的设备如图 1.8 所示。该仪器的工作原理是在溶液挥发的同时, 利用高速离心的辅助作用, 使量子点处于 500g 以上的超重状态之下, 量子点的堆积即可形成致密的结构^[32]。



图 1.8 高速离心机

1.3.2 光学特性及其结构特性表征技术

1. 光致发光谱 (Photoluminescence, PL)

能量较高(激发光波长为 300 nm)的光束照射到硅纳米晶薄膜上, 激发薄膜内的硅纳米晶颗粒, 使之形成电子空穴对, 其中导带内的电子弛豫到能量较低的能态, 与价带顶的空穴复合, 从而发光。通过测量硅纳米晶的光致发光, 可知其发光峰位、强度、尺寸大小等信息。