

奈米結晶矽嵌入氮化矽基材的電激發光放射

李清庭*、蔡泰成

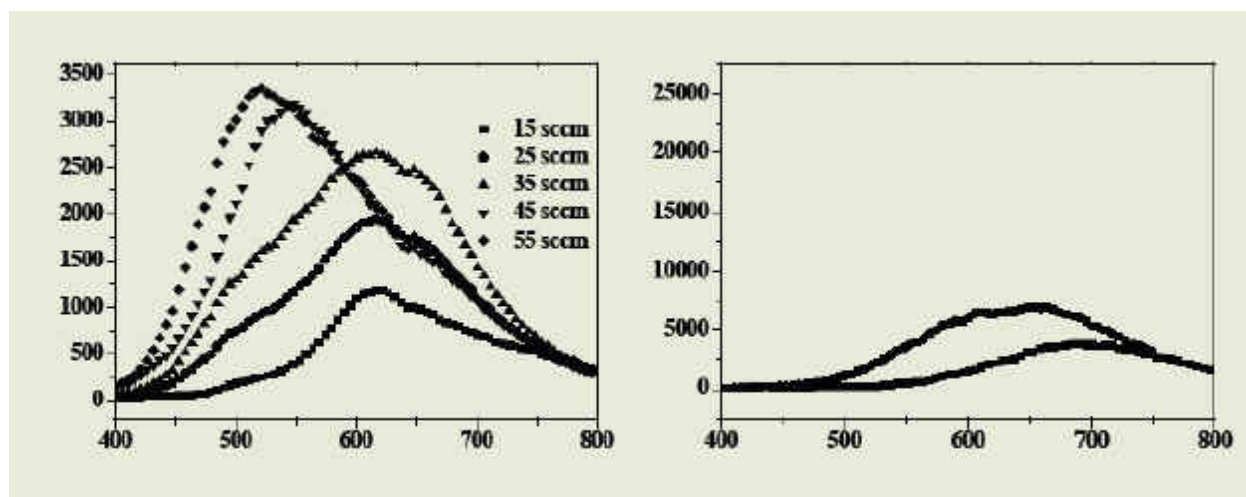
國立成功大學微電子研究所

ctlee2ee.ncku.edu.tw

NANOTECHNOLOGY 18 (27): Art. No. 275707 JUL 11 2007

由於量子侷限效應(quantum confinement effect)和表面化學效應(surface chemistry effect)能有效改善光發射的效率，因此能以矽為基礎材料作為光電積體電路。近年來，許多研究均致力於探討以矽材料為基礎之低維度奈米矽結構，以探討其在光激發下所造成的光發射機制，如多孔矽和奈米矽嵌入氧化矽和氮化矽基材。然而，由於其光發射效率相當低，以致嚴重的限制多孔矽在光發射元件應用的可能性。此外，由於矽和二氧化矽之間的高能障使得無法有效的利用奈米矽嵌入氧化矽基材在電激發光元件應用的製作，因此，奈米矽嵌入氮化矽基材將成為以矽為基礎的光電元件和光電積體電路材料。目前已開發出許多技術和方法來成長奈米矽嵌入氮化矽基材，然而，通常必須在高溫中成長或經過後續的高溫熱處理才可以形成奈米結晶矽(Applied Physics Letters, 86, 091908(2005))，但高溫的處理過程會使電元件與光元件的特性退化。雷射輔助電漿增強式化學氣相沈積的方法以前曾被用來沈積薄膜和奈米矽簇集(Physical Review B, 48, 4883(1993))，於本研究中，在低溫下且不必經過高溫熱處理，利用雷射輔助電漿增強式化學氣相沈積的方式成長奈米結晶矽嵌入氮化矽基材，並且可用此材料製作電激發光元件。

在雷射輔助電漿增強式化學氣相沈積系統中，將二氧化碳雷射(波長為10.6 微米)經由硒化鋅窗口導入傳統的電漿增強式化學氣相沈積系統。為了避免對基板加熱，二氧化碳雷射的入射角為88度。在成長過程中，以氫氣稀釋的矽烷(SiH₄ (4%))和氮氣做為沈積氮化矽薄膜的反應氣體。電漿增強式化學氣相沈積系統的工作壓力為500 毫托(mTorr)，射頻功率為100瓦，二氧化碳雷射的功率為3.瓦/平方公分。

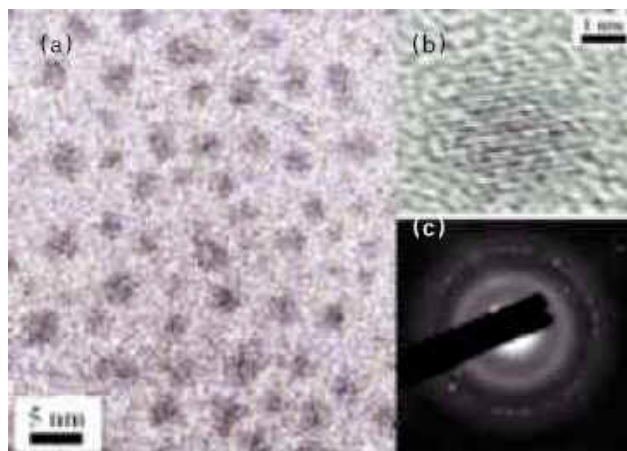


圖一、氮化矽薄膜(a)無雷射輔助(b)有雷射輔助成長在不同氮氣流量下的光激發光譜。

對於矽烷流量為250 sccm，圖一(a)和(b)分別表示氮化矽薄膜沈積時，於不同氮氣流量下，在沒有雷射輔助和有雷射輔助的光激發光譜量測結果。在圖一(a)中，可以看到光激發光譜的位置位於620，540和516奈米(nm)，相當於薄膜內的缺陷所貢獻出的光譜(Journal of Applied Physics, 73, 5185(1993))，因此，沒有雷射輔助所成長的氮化矽薄膜所發出的光激發光可歸因於薄膜內的缺陷。對於圖一(b)所顯現出的光激發光

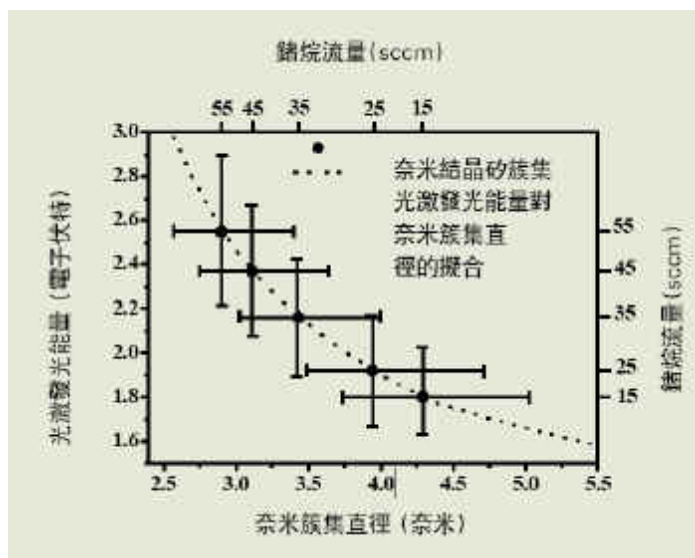
譜量測結果，有雷射輔助成長的氮化矽薄膜所發出的光激發光強度較沒有雷射輔助成長的為強，而且發光的光譜位置並非全在相當於缺陷所導致的波長。由此可以推論，有雷射輔助所成長的氮化矽薄膜中，其光激發光並非由薄膜內的缺陷所導致。假若光發射是由奈米簇集的表面態所引起，其相關的能隙寬度會藉由奈米矽簇集表面的氮含量增加而減小(Applied Physics Letters, 88, 183103 (2006))。當薄膜中的氮含量藉由氮氣流量增加，其相關的光激發光譜的位置會有紅移(red-shift)現象，然而，圖一(b)所顯現出的光激發光譜隨著氮氣流量的增加而藍移(blue-shift)，因此可以推論發光機制並非由奈米矽和氮化矽薄膜的界面(interface)所造成。

利用高解析穿透式電子顯微鏡觀察奈米矽簇集嵌入雷射輔助成長的氮化矽薄膜。圖二(a)所顯示為有雷射輔助成長且矽烷和氮氣的流量分別為250和55 sccm的氮化矽薄膜之高解析電子顯微鏡圖像，由此圖像可以觀察到奈米矽簇集嵌入氮化矽基材，其奈米矽簇集的直徑約為2.9奈米。然而，在沒有雷射輔助成長的氮化矽薄膜中，並未觀察到奈米矽簇集的存在。圖二(b)和(c)分別顯示出奈米矽簇集的高解析晶格圖像和電子繞射圖，在低溫下藉由雷射輔助成長且未經過熱處理的氮化矽薄膜，可以觀察到奈米矽簇集存在。就我們所知，這是首先在低的成長溫度且未經過後續的熱處理就可成長的奈米矽簇集嵌入氮化矽薄膜。



圖二、雷射輔助成長氮化矽薄膜的(a)HRTEM影像(b)高解析晶格影像(c)電子繞射圖。

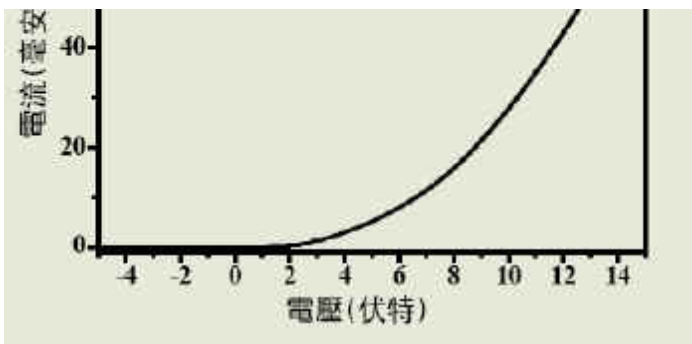
光激發光譜的能量和奈米矽尺寸的關係如圖三所示，奈米矽簇集的尺寸隨著氮氣流量增加而減少，經由量子侷限效應，較小尺寸的奈米簇集會發射出較高能量的光譜，因此光激發光譜的位置隨著氮氣流量增加而往較高的能量移動。藉由擬合光激發光譜的位置和奈米矽簇集的尺寸，能隙(E (eV))和奈米矽簇集的尺寸(d (奈米))之間的關係可以表示為 E (eV) = $1.17 + (11.6 / d^2)$ 。由雷射輔助所成長氮化矽薄膜的高解析穿透式電子顯微鏡圖像，在氮氣流量分別為 25 sccm, 35 sccm和55 sccm時，奈米矽簇集的密度分別為 $8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$, $2.1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 和 $4.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。奈米矽簇集的密度隨著氮氣流量增加而增加。由於光激發光的強度和奈米矽簇集的密度相關，可以推論隨著氮氣的流量增加，光激發光強度也增強，此現象可由圖一(b)的結果加以驗證。



圖三、光激發光能量和奈米矽簇集尺寸對氮氣流量的關係圖。

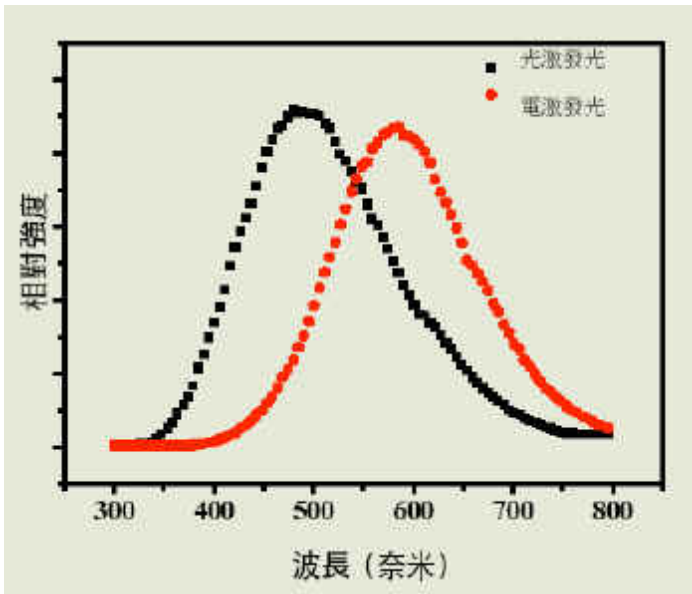


利用矽烷和氮氣流量分別為 250 sccm和55 sccm的成長條件，沈積厚度為100奈米的氮化矽薄膜於P型矽基板上，厚度為300奈米的錒錫氧化物和厚度為200奈米的鋁薄層，分別沈積在氮化矽薄膜的上方和P型矽基板的底部，然後利用半導體參數分析儀HP4145B量測電



圖四、發光元件的電流-電壓特性圖。

主要是由於電子電洞在奈米矽內部復合所造成。然而，在順向偏壓時，電激發光譜位於 590 奈米是由於載子穿透進入氮化矽薄膜內的發光中心所導致。



圖五、發光元件的光激發和電激發光譜。

流-電壓 (current - voltage) 特性，如圖四所示。圖五顯示出發光元件在室溫下量測且注入電流為 50 毫安培 (mA) 的電激發光譜。由圖中可以觀察到電激發光譜位於 590 奈米，和光激發光譜位於 486 奈米比較，有紅移的現象發生。量子侷限/發光中心模型描述光發射是由於三種不同的載子復合過程互相競爭，在我們的實驗結果，電子電洞對 (electron-hole pair) 藉由光激發的方式產生，且光激發光主

利用雷射輔助電漿增強式化學氣相沈積系統，藉由雷射輔助成長，可以在低溫且不必經由後續的熱處理過程，成長奈米結晶矽嵌入氮化矽基材。奈米結晶矽的尺寸和相關的光激發光譜位置可藉由調整氮氣的流量控制。藉由光激發光譜的結果，可以得知在雷射輔助成長的氮化矽薄膜中，其發光源來自於嵌入氮化矽基材的奈米矽簇集，從高解析的穿透式電子顯微鏡影像可觀察到此奈米矽簇集。藉由奈米矽簇集的電子繞射圖，奈米結晶矽簇集可在雷射輔助成長的氮化矽薄膜中形成。奈米矽相關的電激發光顯示出，利用雷射輔助電漿增強式化學氣相沈積系統所沈積的氮化矽薄膜可應用在發光元件的製作。