

SiC/nc-Si 多层薄膜的光致可见发光谱的紧束缚理论

梁志均 王志斌 王 莉 赵福利 阳生红 何振辉 陈弟虎[†]

(中山大学物理系 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

摘要: 用 Vogl 提出的 sp^3s^* 紧束缚模型来研究碳化硅/纳米硅(SiC/nc-Si)多层薄膜的能带结构与其光致发光谱的关系, 并设计出 SiC/nc-Si 多层薄膜最佳结构为 $\{Si\}_1\{SiC\}_8$, 即碳化硅层的厚度是纳米硅层厚度的 8 倍时的超晶格结构蓝光发射的效率最高. 在等离子体增强化学气相沉积系统中, 通过控制进入反应室的气体种类逐层沉积含氢非晶 $SiC_x:H(a-SiC_x:H)$ 和非晶 $Si:H(a-Si:H)$ 薄膜, 然后经过高温热退火处理, 成功制备出了晶化纳米 SiC/nc-Si(多晶 SiC 和纳米 Si)多层薄膜. 利用截面透射电子显微镜技术分析了 a-SiC_x:H/nc-Si:H 多层薄膜的结构特性, 表明制得的超晶格结构稍微偏离设计, 它的结构为 $\{Si\}_1\{SiC\}_5$. 最后对晶化样品的光致发光谱进行研究, 详细分析了各个光致发光峰的物理本质.

关键词: 超晶格; 紧束缚理论; SiC/nc-Si 多层膜; 光致发光

PACC: 7855; 8140T

中图分类号: O520

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2006)S0-0072-04

1 引言

一直以来, 硅材料存在着发光效率低、禁带宽度小的缺点. 但自从 1990 年 Chnahm^[1] 在多孔硅中发现了量子限制效应导致的可见光波段红光的光致发光后, 使得这些缺点有希望得到改善, 并使得在硅基材料上集成光电器件也成为可能. 到了 1997 年, 人们发现了硅纳米晶可以发出绿色光^[2,3], 甚至蓝光波段的光致发光后, 又掀起了硅基发光材料研究的高潮. 近年来, 该领域的研究集中在半导体超晶格体系中, 特别是 Si-SiO₂ 多层膜体系^[4,5], 人们希望通过控制多层膜的结构以获得设想的能带结构, 以便获得更强的量子限制效应, 从而提高发光效率. 目前, 人们已经利用各种方法制备出不同的硅基多层膜^[4,5], 并报道室温和低温光致发光现象, 但多孔硅具有机械性能差, 发光不稳定等缺点, 而 Si-SiO₂ 体系也具有无法同时控制 nc-Si 和 SiO₂ 层的厚度的缺点. 有人预见未来的硅基材料将是碳化硅材料, 但目前对 SiC-Si 多层膜结构的研究, 无论在实验上还是在理论上, 远没有对硅纳米晶的研究成熟. 本文将用 Vogl^[7] 提出的 sp^3s^* 紧束缚方法研究 SiC-Si 多层膜体系的能带结构及其光致发光性质, 并且利用等离子体增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)系统制备出晶化碳化硅/纳米晶硅(SiC/nc-Si)多层薄膜, 测量其光致发光谱, 并与理论计算的结果进行了对比.

2 理论计算

要在实验上直接设计一个超晶格并优化其参数是比较困难的, 所以本文在紧束缚的理论框架上计算了 SiC-Si 超晶格系统能带结构, 希望探索出一个比较理想的超晶格结构以指导实验. 传统的 sp^3 紧束缚模型并不适用于计算化合物半导体, 特别是该算法无法准确地描述导带的结构, 因为紧束缚近似难以描述导带电子近似自由的特性, 于是我们用 Vogl 提出的 sp^3s^* 紧束缚模型^[6,7], 通过引入激发态的 s^* 与导带的 p 态相互作用, 从而得到对导带较好的描述.

我们采用如图 1 所示的 SiC/Si 的超晶格模型的结构, 沿着衬底单晶硅的 [001] 方向, 一层厚度为 m 原子层的单晶 SiC, 一层厚度为 n 原子层的单晶 Si, 交替生长成为 $\{Si\}_m\{SiC\}_n$ 的超晶格结构. 考虑要增大超晶格体系的带隙, SiC 层的厚度应稍大一点, 因此下文只讨论 $n > m$ 的情况.

立方 SiC 和 Si 单晶之间有 20% 的晶格失配, 在界面处会有位错, 因而原子结构非常复杂. 所幸的是本文所研究的多层膜结构中每一层都是非常薄的, 可简化地用外延应力薄膜的理论来处理. 很薄的外延薄膜刚形成时没有位错, 从无位错到有位错需要跨越一个势垒, 薄膜在达到临界厚度之前, 薄膜的应变能小于位错的生成能, 本文简化地认为薄膜的厚度小于临界厚度, 因此没有位错形成^[8]. SiC 薄膜在

[†] 通信作者. Email: stscdh@zsu.edu.cn

2005-10-11 收到, 2005-12-21 定稿

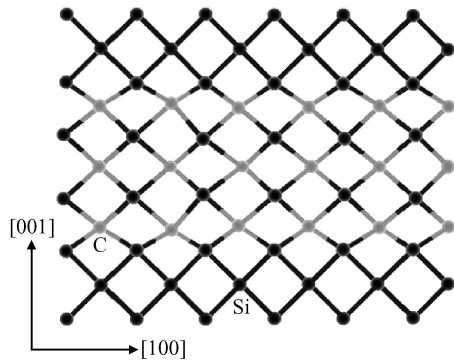


图1 SiC-Si的超晶格结构 灰色的硅碳键在[100],[010]方向被拉伸,在[001]方向被压缩.

Fig.1 Structure of the SiC/Si supper lattice

平行硅衬底的[100],[010]方向上受到拉伸的应力,使得晶格拉伸到与体硅的晶格常数相匹配,而垂直硅衬底方向的[001]方向上,SiC薄膜受到向内的应力,[001]方向的晶面间距被压缩,如图1所示.

为了找出一个最佳的多层膜参数,我们用这个应力薄膜的模型,计算 $\{Si\}_1\{SiC\}_n$ 超晶格系统的带隙随 n 变化的关系如图2所示.由图2的计算结果可知, n 在8~14范围内,超晶格体系的带隙达到最大.如果 n 太大,超晶格就会接近体材料的特性,如果 n 太小,即禁带宽度太小,则不能达到蓝光光致发光的要求.因此我们的超晶格参数要控制在这个范围才能取得比较好的蓝光发光效果.

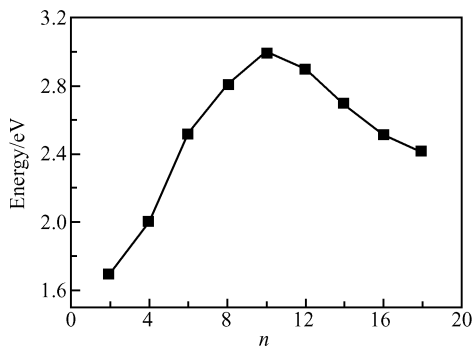


图2 $\{Si\}_1\{SiC\}_n$ 超晶格体系中带隙随 n 的变化关系图

Fig.2 Relationship between the energy gap and the number of atomic layer number of SiC in the SiC-Si supper lattice

3 实验

采用PECVD方法,在反应压力为100Pa,射频功率密度为 $0.3W/cm^2$,衬底温度为 $350^\circ C$ 的条件下,通过交替通入 $SiH_4 + CH_4$ 和 $SiH_4 + H_2$ 反应气体,在单晶Si(100)衬底上逐层沉积氢化非晶碳化硅(a-SiC_x:H)和氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜,从而

形成a-SiC_x:H/a-Si:H多层薄膜样品.通过沉积时间控制每层薄膜的厚度,在该沉积条件下,平均沉积速度约为 $4nm/min$.在此条件下分别生长出周期数位10,18,30的三个样品.在氮气氛保护下,在温度为 $1000^\circ C$ 的条件下热处理2h.

用截面透射电子显微镜(JE201010F,200 keV)分析了退火样品的多层膜结构,并采用钪铝石榴石四倍频激光器($355nm, 7\mu W$)激发样品,用Hamamatus C1587单缝扫描条纹相机记录,得到了退火样品的室温光致发光谱.

图3为一个典型退火样品的截面TEM照片,从图中可以看出SiC_x/nc-Si多层薄膜的结构.剖面TEM结果表明:较暗的薄层为晶化的碳化硅a-SiC_x,其厚度约为25nm,较亮的薄层为晶化的纳米硅nc-Si,其厚度约为5nm.多层膜间界面是陡峭的,超晶格结构基本形成.

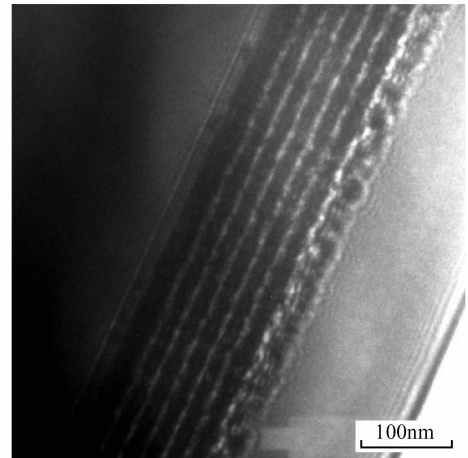


图3 退火后晶化的多层膜 TEM 图片

Fig.3 TEM micrograph of the SiC/Si supper lattice

图4是周期数不同的SiC/Si多层膜的PL光谱,其中主要的三个光致发光峰在412,512和595nm波长附近.发光峰A对不同的超晶格的周期数不敏感,随超晶格层数增加,A峰的峰形、峰位保持不变.而发光峰B峰位则在20nm波长范围内漂移.发光峰C的峰位发生蓝移,并且强度减弱,在周期数增加到30时,发光峰C的峰位波长蓝移了超过30nm,与发光峰B合并成一个很宽的发光带.

4 结果与讨论

根据TEM图像,可以看到碳化硅层的厚度与纳米硅层的厚度比约为5:1,稍微低于原定的超晶格设计,但晶化后样品的光致发光还是能观察到.为了分析图4的三个光致发光峰的发光机制,深入了解三个发光峰的物理本质,我们计算了纳米级层状

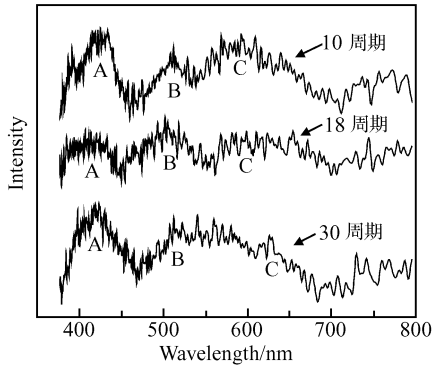


图 4 层数不同的 SiC/Si 多层膜样品的 PL 谱

Fig.4 PL spectra of samples with different number of layers

立方 SiC 的能带及其态密度图,如图 5(b)所示.

众所周知,体材料的立方 SiC 是间接带隙材料,导带的最低点在 X 点,价带的最高点在 Γ 点,是间接带隙,发光效率低.但由于量子限制效应, SiC 纳米晶的能带是直接带隙,而且带隙比体材料宽.图 5(b)是应用了 sp^3s^* 紧束缚算法得到的层状纳米 SiC 的间接带隙.由图可见,层状纳米 SiC 能带的价带最高点与导带的最低点都集中在 Γ 点,可见层状 SiC 变为直接带隙材料.

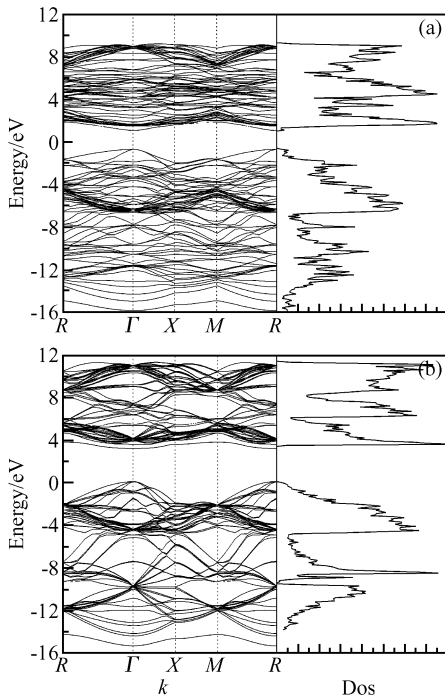


图 5 (a) $\{Si\}_1\{SiC\}_5$ 超晶格能带及其态密度图; (b) 纳米级层状立方 SiC 的能带及其态密度图

Fig.5 (a) Energy band structure and the density of state of the $\{Si\}_1\{SiC\}_5$ super lattice; (b) Energy band and the density of state of SiC thin layer with a nano-scale thickness

图 5(a)示出了 $\{Si\}_1\{SiC\}_5$ 超晶格模型的能带结构计算结果.对比图 5(a), (b), 可见,由于 $m < n$, $\{Si\}_m\{SiC\}_n$ 超晶格模型的能带结构与纳米级层状 SiC 能带结构相似,超晶格模型的能带更为复杂.因为纳米 Si 与 SiC 层的界面出现导致系统的对称性降低,部分简并能级分裂,并且在 $R-\Gamma$ 与 $X-M$ 方向上的价带顶的色散关系是由 Si 的 p_x, p_y 轨道的作用下形成的.系统带隙 $E_g(m, n)$ 是纳米 Si 的层数 m 和 SiC 的层数 n 的函数,膜层的厚度 $L_{si} = ma_{si}$, $L_{sic} = na_{sic\perp}$, (a_{si} 为单晶 Si 的 (001) 面的晶面间距, $a_{sic\perp}$ 是 SiC 的 (001) 面的晶面间距).与 Si-SiO₂ 超晶格体系不同的是,该体系更为复杂, E_g 不单是对纳米 Si 层的厚度较敏感,而且 SiC 层的厚度对 E_g 的影响也是起决定性作用的.由图 3 的 TEM 照片可见, SiC 层的厚度约是纳米 Si 层的 5 倍,按照图 2 的曲线,此时超晶格体系的带隙应为 2.3eV,这与图 4 的 PL 光谱的 B 峰对应的光子能量一致.周期数为 10, 18, 30 的三个样品, SiC/Si 层的厚度控制稍有偏差,因此超晶格体系的带隙稍有不同,从而导致 B 峰峰位在不同的样品中会稍有不同,但是峰位、峰形基本稳定.

A 峰的峰位随周期数的增长,峰位保持稳定,这一点无法用 $\{Si\}_1\{SiC\}_n$ 超晶格模型来解释,应该是其他发光机制引起的,很可能是纳米 SiC 和纳米 Si, 但因为发光峰 A 的光子能量比 $\{Si\}_1\{SiC\}_8$ 超晶格体系的带隙要大,并且峰位非常稳定,很可能是纳米 SiC 的发光峰.因此我们计算了厚度为 20nm 的层状 SiC 体系的能带结构,如图 5(b)所示,可见带隙为 3eV 左右,带隙宽度与发光峰 A 的光子能量相符合.并且,几十纳米的层状 SiC 体系的带隙对几个纳米的厚度变化不敏感, A 峰的峰位随周期数的增长,峰位可以保持稳定.

对于峰位为 589nm 的发光峰 C,我们认为是纳米 Si 的发光峰,当周期数较小时增加,峰位改变不大,当周期较大时,峰位有很大蓝移.根据图 1 的超晶格模型,这是由于 SiC 与纳米 Si 的晶格不匹配,薄膜受应力的影响,当薄膜厚度在临界厚度以下时,根据 Harrison 的专著^[9],应力的作用会使到近邻原子的相互作用减弱,体系带隙会稍有减少.当薄膜厚度在临界厚度以上时,应力的能量将释放出来,很可能导致大块的 Si 晶粒被应力撕裂成更小块的纳米晶,因为小晶粒的量子限制效应更为明显,所以发光峰 C 的峰位在周期数为 10, 18 的样品中差别不大,但在周期数为 30 的样品中有明显的蓝移,此现象是因为该样品的厚度超出了临界厚度所导致的.

5 总结

本文用 Vogl 提出的 sp^3s^* 紧束缚模型来研究

SiC/nc-Si 多层薄膜的能带结构与其光致发光光谱的关系,并由此设计出 SiC/nc-Si 多层薄膜的最佳结构, $\{\text{Si}\}_1\{\text{SiC}\}_8$ 的超晶格结构的蓝光发射效率最高.并且,我们用等离子体增强化学气相沉积成功制备出晶化纳米 SiC_x/nc-Si(多晶 SiC 和纳米 Si)多层薄膜.利用截面透射电子显微镜技术分析了 SiC_x/nc-Si 多层薄膜的结构特性,表明实验上制备出来的超晶格结构稍微偏离理论的设想,它的结构为 $\{\text{Si}\}_1\{\text{SiC}\}_5$.在分析晶化样品的光致发光谱后,我们发现波长为 512nm 的发光峰的光子能量恰好对应 $\{\text{Si}\}_1\{\text{SiC}\}_5$ 超晶格结构的带隙,由于 PECVD 在控制多层膜的厚度有偏差,因此该发光峰在不同的样品中峰位稍有不同.另外,我们还计算了层状 SiC 的能带结构,并可以解释波长为 412nm 发光峰的物理起源.最后,我们用超晶格结构应力模型成功解释了 589nm 的发光峰 C 随周期增加时,峰位的变化规律.

参考文献

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*,1990,57(10):104621048
- [2] Chen Q W, Zhu D L, Zhu C. A way to obtain visible blue light emission in porous silicon. *Appl Phys Lett*,2003,82(7):1018
- [3] Tamura H, Rükschloss M, Wirschem T. Origin of the green/blue luminescence from nanocrystalline silicon. *Appl Phys Lett*,1994,65(12):1537
- [4] Zacharias M, Heitmann J, Scholz R, et al. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals:a SiO/SiO₂ superlattice approach. *Appl Phys Lett*,2002,80(4):661
- [5] Ding L,Chen T P,Liu Y,et al. Thermal annealing effect on the band gap and dielectric functions of silicon nanocrystals embedded in SiO₂ matrix. *Appl Phys Lett*,2005,87(12):121903
- [6] Ivashchenko V I,Turchi P E A,Shevchenko V I,et al. Tight-binding molecular-dynamics simulations of amorphous silicon carbides. *Phys Rev B*,2002,66(19):195201
- [7] Vogl P,Hjalmarson H P,Dow J D. A semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,1983,44(5):365
- [8] Wu Ziqin, Wang Bing. Growth of films. Beijing: Science Press,2001 (in Chinese)[吴自勤,王兵.薄膜生长.北京:科学出版社,2001]
- [9] Harrison W A. Elementary electronic structure. World Scientific Press,1999

Tight Binding of Photoluminescence in the SiC/nc-Si Multi-Layer Film

Liang Zhijun, Wang Zhibin, Wang Li, Zhao Fuli, Yang Shenghong, He Zhenhui, and Chen Dihu[†]

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Department of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Based on the sp^3s^* tight-binding model proposed by Vogl, the relationship between the band structure and photoluminescence (PL) of the SiC/nc-Si multi-layer is studied. An optimal design of the structure of the SiC/nc-Si multi-layer is presented, theoretically indicating that the $\{\text{Si}\}_1\{\text{SiC}\}_8$ super lattice possesses the highest efficiency of emitting blue light. Multiple SiC_x/nc-Si films is fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition and high temperature thermal oxidation. And the structure characteristics of the multiple films is studied by TEM, revealing that the structure of the fabricated multiple films is $\{\text{Si}\}_1\{\text{SiC}\}_5$, which is slightly different from the ideal design. Finally, the experimental results of the PL spectrum are analyzed theoretically, and the mechanism of the each light emitting peak is discussed in detail.

Key words: superlattice; tight binding; SiC/nc-Si multi-layer film; photoluminescence

PACC: 7855; 8140T

Article ID: 0253-4177(2006)S0-0072-04

[†] Corresponding author. Email: stscdh@zsu.edu.cn

Received 11 October 2005, revised manuscript received 21 December 2005