

用 ECRCVD 法制备的纳米碳化硅薄膜 及其室温下的强光发射*

余明斌 杨 安 余宁梅 马剑平

(西安理工大学应用电子工程系, 西安 710048)

摘要: 用电子回旋共振化学气相沉积(ECRCVD)方法制备了纳米碳化硅薄膜。实验中发现: 在高氢稀释反应气体和高微波功率条件下, 可以得到结构上具有纳米碳化硅晶粒镶嵌在碳化硅无序网络中的薄膜。用高分辨透射电子显微镜、傅里叶红外吸收谱、Raman 散射和 X 射线光电子谱等分析手段对薄膜的结构进行了分析。在室温条件下, 薄膜能够发出强烈的短波长可见光, 发光峰位于能量为 2.64eV 处。瞬态光谱研究表明样品的光致发光寿命为纳秒数量级, 表现出直接跃迁复合的特征。这种材料有希望在大面积平面显示器件中得到应用。

关键词: 纳米; 碳化硅; 薄膜; 光致发光

PACC: 6146; 7855; 8105

中图分类号: TN 304. 2⁺ 4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)03-0280-05

1 引言

由于纳米半导体材料在光电子器件方面具有潜在的应用前景^[1,2], 这方面的研究引起了充分的重视。近年来, 研究者使用诸如溅射、激光化学气相沉积、离子注入和等离子增强化学气相沉积等方法, 制备了在二氧化硅和氮化硅中镶嵌有纳米硅晶粒的薄膜^[3~6], 并得到了由于纳米硅晶粒的量子尺寸效应而产生的可见光发射。除此之外, 也有结构上与纳米硅薄膜相似的在二氧化硅和其它无序网络中镶嵌有碳、锗、砷化镓、氮化镓和金刚石纳米晶粒的薄膜等方面的报道^[7~11]。

作为宽禁带半导体材料, 碳化硅在低温条件下有较弱的蓝光发射, 已有用这种材料制备出蓝光二极管的报道^[12]。但由于碳化硅是间接带隙半导体, 这种光二极管的发光效率很低^[13]。为了提高碳化硅的发光效率, 有研究者用类似于制备多孔硅的方法, 用 6H-SiC 衬底和碳离子注入单晶硅衬底后形成的碳化硅薄层制备出了多孔碳化硅, 并得到了蓝光发

射^[14,15]。因机械性能方面的缺陷, 多孔碳化硅在应用上面临着与多孔硅相同的困难。如果能够制备出结构上与纳米硅相类似的纳米碳化硅薄膜, 结合碳化硅的宽禁带特征和量子限制效应的作用, 很有可能得到高效率的短波长可见光发射。在国内已有用高剂量碳离子注入单晶硅, 退火后形成纳米碳化硅的报道^[16], 我们也报道过用热丝化学气相沉积方法制备纳米碳化硅薄膜及其室温光致发光现象^[17]。为了得到更高强度的光致发光, 我们选用电子回旋共振化学气相沉积方法(ECRCVD)探索制备纳米碳化硅薄膜。由于 ECRCVD 方法具有优良的等离子特性, 比如等离子体具有高离子浓度、高电子温度和可以分别控制等离子体的电离度及离子的能量等优点, 这种方法是制备高成核密度薄膜的有效手段。

2 实验

纳米碳化硅薄膜是用电子回旋共振化学气相沉积方法、用高纯甲烷(CH_4) 和 10% 高纯氢稀释的硅烷(SiH_4) 作为反应气体在(100) 晶向的硅衬底和

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 69776008)

余明斌 男, 1959 年出生, 教授, 主要研究方向为纳米半导体材料及器件应用。

2001-04-24 收到, 2001-08-13 定稿

©2002 中国电子学会

7059 玻璃衬底上制备的。薄膜生长的工艺条件是, 频率为 2.45GHz 的微波功率源的输出功率选定为 850W, 反应室的气压为 1.33Pa, 反应气体的流量比为 $H_2 : CH_4 : SiH_4 = 100 : 2 : 10$ 。用较高的微波功率和高氢稀释比的反应气体能够提高薄膜的成核密度。在薄膜生长过程中衬底没有加热, 微波等离子体没有引起衬底明显的温度升高。

用 JEM-2010 FEG-TEM 型高分辨电子显微镜观察薄膜的微结构。用 X 射线光电子谱仪、傅里叶变换红外光谱仪(Perkin Elmer 2000 型)和 Raman 光散射谱仪对薄膜的特性进行了分析测试。光致发光谱是用以 Ar^+ 激光器的 351nm 线为激发光、Digikrom DK 242 型 0.25m 双光栅单色仪和 Hamamatsu 光电倍增管构成的室温光致发光测试系统得到的。在时间分辨光谱中, 用 Spectra-Physics 的蓝宝石锁模激光器的 800nm 线二倍频得到的波长为 400nm、脉冲宽度为 2ps、重复频率为 82MHz 的光作为激发光, 光栅为 Chromax 0.25m 光栅单色仪, 用 Hamamatsu C4334 条纹相机记录信号。整个系统的时间分辨率是 20ps。

3 结果和讨论

本文主要讨论在一定生长条件下得到的纳米碳化硅薄膜的结构和光致发光特性。为了用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观测薄膜样品, 将生长在硅衬底上的薄膜样品置于配比为 $HF : HNO_3 = 1 : 3$ 的溶液中, 待硅衬底完全被腐蚀掉后, 用铜网将薄膜捞出后再用 Ar^+ 将其减薄至透射电镜样品需要的厚度。图 1 是样品的高分辨透射电镜照片及相应的选区衍射图样。从图中可以看出: 在薄膜中存在许多晶格有规律排列的小晶粒, 与图中长为 10nm 的标尺相比较可以看出晶粒的尺寸为几 nm。图中的晶粒无固定空间取向, 晶粒与晶粒之间是由无规则排列的原子构成了晶粒间界。由于选择了较高的微波功率和较高的反应气体高氢稀释比的薄膜淀积条件, 薄膜的纳米晶粒密度较高。薄膜的选区电子衍射照片表明: 电子衍射图样由中心衍射斑和几个衍射环所构成, 而每个衍射环都由许多衍射斑点所构成, 这进一步证实了薄膜中晶粒无固定的空间取向。而中心衍射斑表明在薄膜中有无序成分存在。这与高分辨电子显微镜得到的结果是一致的。

图 2(a)、(b) 为用 X 射线光电子谱仪对样品测

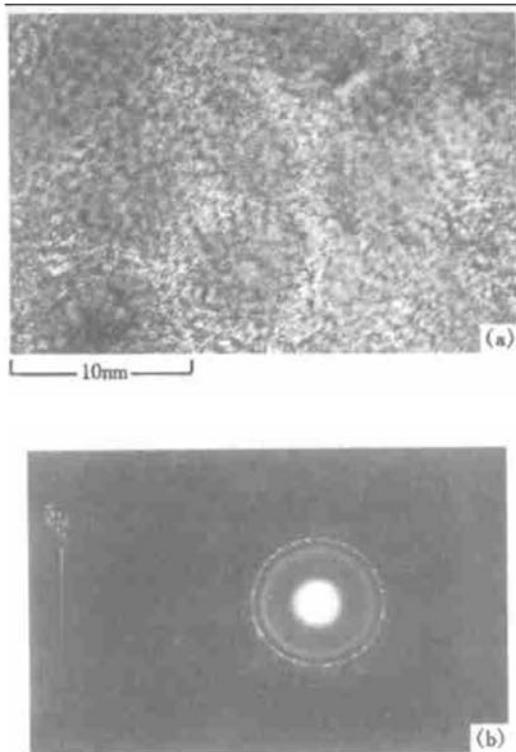


图 1 (a) 样品的 HRTEM 照片;(b) 薄膜的选区电子衍射照片

Fig. 1 (a) HRTEM picture of the sample; (b) Electron diffraction pattern of the sample

试得到的 Si2p 和 C1s 的 X 射线光电子谱。在对应于 SiC 的 Si2p 和 C1s 键能的 100.2eV 和 283.1eV 处有两个明显的峰, 表明薄膜中有硅碳键形成。

图 2(b) 可分解为两个高斯分布函数, 其峰值分别为 283.1eV 和 284.5eV。在 283.1eV 处的峰对应于 SiC 的硅碳键, 而位于 284.5eV 处的峰对应于具有石墨碳结构的碳碳键^[18], 此峰的高度比位于 283.1eV 处的硅碳键峰要低很多。说明薄膜中除了有硅碳键之外还有少量的碳碳键形成。

图 3 为沉积在单面抛光的未掺杂高阻硅衬底上的样品的傅里叶红外透射谱。在波数为 500~3200cm⁻¹ 的范围内, 该样品在 794 和 1008cm⁻¹ 处有两个明显的吸收峰, 而在 1644、2113 和 2927cm⁻¹ 处有三个较弱的吸收峰。与 Sun 等发表的相关报道相比较^[19], 794cm⁻¹ 处的吸收峰是结晶相的 Si—C 键伸张模, 表明样品中有结晶相的 Si—C 键形成。在 1008cm⁻¹ 处的吸收峰是 C—H 键的摇摆、扭曲模的贡献, 2113cm⁻¹ 峰的 Si—H 伸张模和 1008cm⁻¹ 处的 C—H 伸张模吸收峰相对较弱。C—H 键及 Si—H 键的形成是由于在沉积薄膜过程中反应气体含有高浓

度的 H_2 而引入的。在 1644cm^{-1} 处的弱吸收峰表明在样品中有少量的碳形成了石墨相结构。

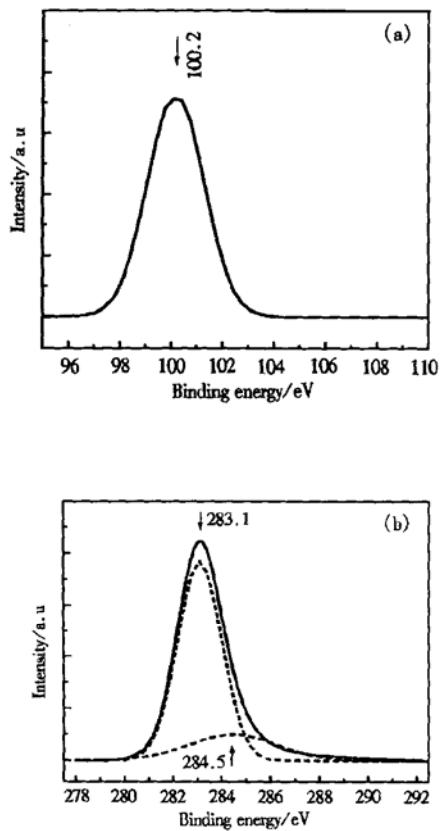


图 2 nc-SiC 样品的 Si2p (a) 和 C1s (b) XPS 谱峰
Fig. 2 Si2p (a) and C1s (b) spectra peaks of nc-SiC sample

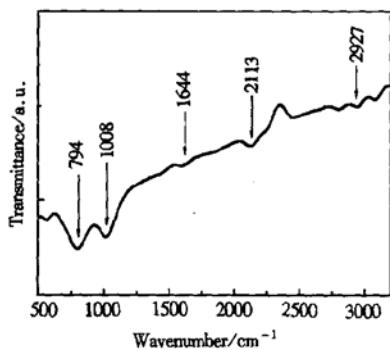


图 3 nc-SiC 样品的 FTIR 谱峰
Fig. 3 FTIR spectrum peaks of nc-SiC sample

图 4 是纳米碳化硅样品的室温光致发光谱。发光峰位于光子能量为 2.64eV 处，谱峰的半高宽约为 0.56eV 。值得注意的是，样品的发光峰能量高于 3C 晶体碳化硅的禁带宽度 2.2eV 的数值^[20]。若光

致发光主要来源于薄膜中的纳米碳化硅晶粒，那么发光峰能量高于体单晶 3C 碳化硅就可能是由于在纳米碳化硅晶粒中的量子尺寸效应引起的。

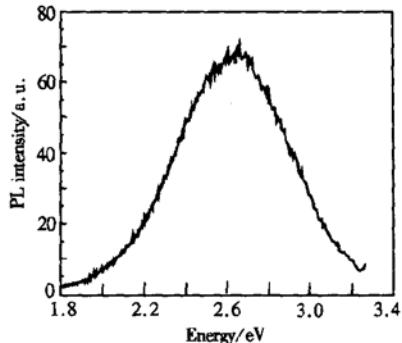


图 4 室温下样品由氩离子激光器的 351nm 线激发的光致发光谱

Fig. 4 Room temperature photoluminescence of nc-SiC film excited by 351nm line of Ar^+ laser

在研究纳米硅的光发射问题中，一些有关辐射复合性质的信息可以从时间分辨光谱的研究中得到^[21, 22]。图 5 是样品在室温条件下发出的能量为 2.64eV 的发光强度随时间变化的时间分辨光谱。从中可见光强度衰减时间约为几 ns。测量曲线可以用双指数时间衰减函数得到最佳拟合结果。图中的光滑曲线是对实验结果的双指数拟合结果。由此可以得到，两个时间衰减常数分别为 179.8ps 和 2.88ns 。这比体单晶碳化硅在低温下的衰减时间至少快两个数量级^[23]。另外，光致发光呈双指数衰减表明在辐射复合中可能含有多能级跃迁现象。在室温下，纳米碳化硅的光致发光寿命可与在低温条件下高质量的直接带隙半导体材料^[24, 25]及这些材料

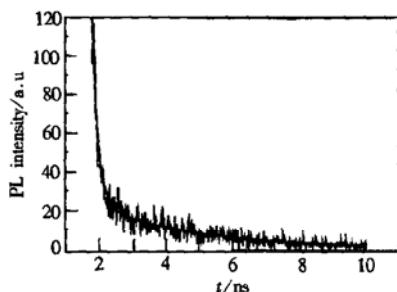


图 5 发光波长在 2.64eV 处的光致发光强度的时间分辨谱

Fig. 5 Time resolved spectrum of the PL intensity at the peak emission energy of 2.64eV

的低维结构——量子阱^[26,27]和量子点^[28,29]的光致发光寿命相比较。

根据纳米碳化硅薄膜的强室温光致发光现象及纳秒级的光致发光寿命特征,有理由假设主光致发光峰是由在纳米碳化硅晶粒中直接辐射复合的结果,在纳米晶粒周围的无序SiC网络的带隙比晶态SiC的高,成为纳米SiC晶粒量子限制效应的限制层。由于薄膜中的晶粒是用自组织生长的方法得到的,纳米晶粒的尺寸有较大分布范围,因而光致发光的谱峰有较大的半高宽。另一方面,对薄膜的结构分析表明:纳米碳化硅薄膜中还有一部分是由无序的氢化碳化硅或硅、碳、氢构成的晶粒与晶粒之间的无序网络,光致发光也有可能是来自这部分无序网络。有关研究发光机理的工作正在进行中。这些工作包括:摸索薄膜淀积工艺条件,得到不同平均晶粒尺寸的薄膜,研究薄膜结构与发光特性之间的关系。选取适当的退火温度对样品退火,使无序网络中的氢释放出来,研究氢含量的变化对发光特性的影响。

4 结论

用ECR-CVD方法制备出了纳米碳化硅薄膜。微结构分析表明:薄膜是由纳米尺寸的碳化硅晶粒镶嵌在氢化碳化硅或硅、碳、氢构成的无序网络中构成。薄膜中晶粒的空间取向是随机的。在氩离子激光器的紫外光激发下,薄膜在室温条件下能够发出强烈的短波长可见光。用稳态及时间分辨光谱仪研究了薄膜的发光特性。发现薄膜的发光峰光子能量高于体碳化硅单晶的带隙宽度。更有趣的是:光致发光的衰减时间为纳秒数量级,并呈现出双指数时间常数特征。这比在低温条件下的体单晶3C-SiC的光致发光的衰减时间至少低两个数量级。薄膜的强光致发光和极短的荧光寿命现象可能是由于纳米碳化硅晶粒中的量子限制效应的结果。这种纳米碳化硅薄膜有希望用于制造大面积发光二极管及光电子器件。

参考文献

- [1] Schlamp M C, Peng X, Alivisatos A P. *J Appl Phys*, 1997, 82: 5837
- [2] Hirschman K D, Tsybeskov L, Duttagupta S P, et al. *Nature*, 1996, 384: 338
- [3] Min K S, Shcheglov K V, Yang C M, et al. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2033
- [4] Kanemitsu Y. *Phys Rev B*, 1993, 48: 4883
- [5] Furukawa S, Miyasato T. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27(Part 2): L2207
- [6] Augustine B H, Irene E A, He Y J, et al. *J Appl Phys*, 1995, 78: 4020
- [7] Hayashi S, Kataoka M, Yamamoto K. *Jpn J Appl Phys*, 1993, 32(Part 2): L274
- [8] Dutta A K. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 1189
- [9] White C W, Budai J D, Zhu J G, et al. *J Appl Phys*, 1996, 79: 1876
- [10] Wolk J A, Yu K M, Bourret-Courchesne E D, et al. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 2268
- [11] Zarrabian M, Fourches-Coulon N, Turban G, et al. *Appl Phys Lett*, 1997, 70: 2535
- [12] Ikeda M, Hayakawa T, Yamagawa S, et al. *J Appl Phys*, 1979, 50: 8215
- [13] Hoffman L, Ziegler G, Theis D, et al. *J Appl Phys*, 1982, 53: 6962
- [14] Matsumoto T, Takahashi J, Tamki T, et al. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 226
- [15] Liao Liangsheng, Bao Ximao, Yang Zhifeng, et al. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 2382
- [16] Li Ningsheng, Bao Ximao, Liao Liangsheng, et al. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, 18: 731(in Chinese) [李宁生, 鲍希茂, 廖良生, 等. 半导体学报, 1997, 18: 731]
- [17] Yu Mingbin, Ma Jianping, Luo Jiajun, et al. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(7): 673(in Chinese) [余明斌, 马剑平, 罗家骏, 等. 半导体学报, 2000, 21(7): 673]
- [18] Choi W K, Ong T Y, Tan L S, et al. *J Appl Phys*, 1998, 83: 4968
- [19] Sun Y, Miyasato T, Wigmore J K. *J Appl Phys*, 1999, 85: 3377
- [20] Park Y S. *SiC Materials and Devices*. in: *Semiconductors and Semimetals*, 1998, 52: 14
- [21] Wilcoxon J P, Samara G A. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3164
- [22] Toyama T, Kotani Y, Shimode A, et al. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3323
- [23] Bergman J P, Janzen E, Sridhara S G, et al. *Silicon carbide, III-nitrides and related materials*, 1998, Part I: 485
- [24] Hooft G W t, Van der Poel W A J A, Molenkamp L W. *Phys Rev B*, 1987, 35: 8281
- [25] Brandt O, Ringling J, Ploog K H, et al. *Phys Rev B*, 1998, 58: R15977
- [26] Feldmann J, Peter G, Göbel E O, et al. *Phys Rev Lett*, 1987, 59: 2337
- [27] Lefebvre P, Allègre J, Gil B, et al. *Phys Rev B*, 1998, 57: R9447
- [28] Colocci M, Vinattieri A, Lippi L, et al. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 564
- [29] Bellesa J, Voliotis V, Grousson R, et al. *Phys Rev B*, 1998, 58: 9933

Nanocrystalline Silicon Carbide Films Deposited by ECR Chemical Vapour Deposition and Its Photoluminescence*

Yu Mingbin, Yang An, Yu Ningmei and Ma Jianping

(Department of Electronics Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Nanocrystalline silicon carbide (nc-SiC) films are fabricated by the electron cyclotron resonance chemical vapour deposition (ECR-CVD) technique. It is found experimentally that under the deposition conditions of reaction gas with strong hydrogen dilution and of high microwave power, various films containing SiC nanocrystallites embedded in a SiC amorphous matrix could be obtained. By using high resolution transmission electron microscopy, infrared absorption, Raman scattering and X-ray photoelectron spectroscopy various structures of thin films are analyzed. Very strong photoluminescence in the visible range with a peak energy of 2.64eV could be observed from these films at room temperature. Temporal evolution of the PL at the peak emission energy exhibits a bi-exponential decay process with lifetimes of picoseconds and nanoseconds. The strong light emission with short PL lifetimes suggest that the radiative recombination is a result of direct optical transitions in the SiC nanocrystallites.

Key words: nanocrystal; silicon carbide; film; photoluminescence

PACC: 6146; 7855; 8105

Article ID: 0253-4177(2002)03-0280-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 69776008)

Yu Mingbin male, professor. He was born in 1959. He has devoted himself on studying on the nanometer semiconductor materials and device application.