

硅基多孔 β -SiC 薄膜的电致发光及其机理分析*

吴晓华 鲍希茂 李宁生 廖良生 郑祥钦

(南京大学物理系和固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

摘要 单晶硅中注入高剂量的 C^+ 离子, 注入能量为 50keV, 经高温退火后形成 β -SiC 沉淀, 再经电化学腐蚀形成多孔 β -SiC, 样品表面蒸上一层半透明的金膜, 在正向偏压高于 25V 时, 可以获得波长约为 447nm 的蓝光发射, 而且该蓝光发射随着电压的升高而增强. 文中还将多孔 β -SiC 薄膜的电致发光和其光致发光进行了比较, 并讨论了其发光机理.

关键词: SiC 薄膜, 电致发光, 发光机理

PACC: 7860F, 7855

文章编号: 0253-4177(2000)02-0127-05

Electroluminescence From Silicon Based Porous β -SiC Film and Its Mechanism*

WU Xiao-hua, BAO Xi-mao, LI Ning-sheng,
LIAO Liang-sheng and ZHENG Xiang-qin

(Department of Physics and National Laboratory of Solid State Microstructure,
Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Received 11 December 1998, revised manuscript received 17 March 1999

Abstract High dose of C^+ ions are implanted into crystal silicon wafers at an energy of 50keV. A continuous β -SiC layer is formed after thermal annealing. Conventional anodization technique is used to turn this layer into a porous β -SiC layer. A semitransparent gold film is selectively evaporated on the surface of the sample to form the top contact. Electroluminescence (EL) measurement is performed on the samples. When the applied voltage is higher than 25 V, blue (~ 447 nm) EL can be obtained. The EL mechanism is discussed.

* 国家自然科学基金资助项目(No. 59832100) [Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 59832100].

吴晓华 女, 1977 年生, 硕士生, 专业范围: 半导体硅基发光材料方向.

鲍希茂 男, 1934 年生, 教授, 专业范围: 半导体硅基发光材料方向.

1998-12-11 收到, 1999-03-17 定稿

Key Words: SiC Thin Film, Electroluminescence, EL Mechanism

PACC: 7860F, 7855

Article ID: 0253-4177(2000)02-0127-05

1 引言

红、黄和蓝光是全色显示的三基色,在长波波段,GaP 发光二极管可提供红、黄乃至绿光发射.近来 GaN 蓝光发射有重大突破^[1].至此,全色显示三基色半导体发光管已齐备,从技术上讲已实现了全色固态显示.但是 GaP 和 GaN 发光二极管与硅平面工艺不兼容,从集成化全色显示,特别是从光电子集成这类更远的目标来看,必须发展硅基发光材料.

多孔硅(PS)^[2]的光致可见光(PL)现象的发现是硅基发光材料的一个重大进展,随之人们又进行了 PS 电致发光(EL)的研究^[3,4].然而和多孔硅的光致发光一样,多孔硅的电致发光也主要落在可见光的长波范围,实现多孔硅的电致蓝光发射十分困难.

SiC 是一种宽带隙半导体,在蓝光发射方面有重要价值. Mimura 等人^[5]在 6H-SiC 晶体上用电化学腐蚀方法制作成多孔 6H-SiC,进行了 EL 测量,观测到蓝光发射.为了在硅基材料上实现集成化全色显示,有必要研究不同发光波长的硅基发光材料.我们已报道,在单晶硅上注入高剂量的 C⁺ 离子,经高温退火及电化学腐蚀得到多孔 SiC,用紫外光激发时,样品在室温下能够发射蓝光^[6],作为制备硅基蓝光材料的新方法.本文将报道用这种方法制备的硅基多孔 SiC 的电致发光特性.我们对硅基多孔 SiC 样品进行了 EL 测量,发现当正向偏压升至 10V 时,开始能观测到电致发光,且 EL 的强度随电压的升高而增加.当电压升至 25V 时,可观测到 447nm 的蓝光发射.我们认为该蓝光发射来源于多孔 SiC.

2 样品的制备

实验采用电阻率为 $5\Omega \cdot \text{cm}$, (100), p 型单晶硅片作为衬底材料,常规清洗后,在注入能量为 50keV 条件下,向衬底表面注入 C⁺ 离子,注入剂量为 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$.

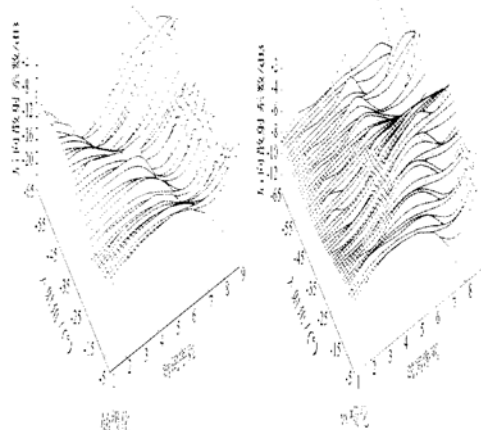


图 1 I - V 特性曲线(插图为样品结构示意图)

FIG. 1 Structure and Current-Voltage Characteristic of Porous SiC Light-Emitting Diode

注入过程中衬底保持室温.注入样品在 1050℃下, N₂ 气氛中退火 90min 后,注入层中形成 β -SiC 沉淀^[7].由于注入剂量较高,所以形成了一连续的 β -SiC 层.在阳极电流密度为 60mA/cm² 条件下进行 1min 的电化学腐蚀,溶液为 48% HF : CH₃CH₂OH = 2 : 1,而形成多孔 SiC.样品背面蒸上一层厚度约为 1 μ m 的 Al 层形成欧姆接触.然后在多孔样品的表面有选择性地蒸上一层厚约为 200nm 的半透明金膜作为正面电极,表面圆形金电极的面积约为 7mm².由于在一般情况下,电化学腐蚀往往要穿透 SiC 沉淀层,进入 Si 衬底并形成多孔硅层.所以,样品的实际结构是 Au/多孔 β -SiC/多孔 Si/p-Si 结构,其中多孔 β -SiC 层的厚度约为 150nm,多孔硅层的厚度约为 1 μ m.图 1 插图中给出了样品结构示意图.

3 实验测量

我们对样品进行了 I - V 特性的测量,图 1 即为样品典

型的 I - V 特性曲线. 当样品表面的 Au 电极接负, 通过背面 Al 电极对 p-Si 衬底接正时, 电流随着电压的升高迅速增加, 表现为正向特性. 但电压方向相反时, 几乎没有电流, 表现为反向特性. 从图中可看出样品具有较好的整流特性.

对样品进行了电致发光的测量. 图 2 给出了不同偏压下多孔 SiC 样品的 EL 谱, 当正向电压 V_+ 加至 10V 左右时, 可观测到 EL, 发光峰位于 $\sim 546\text{nm}$, 属于绿光范围. 而且随着 V_+ 增加, EL 强度逐渐增加. 当 $V_+ = 25\text{V}$ 时, 在发光强度增加的同时, 在 $\sim 546\text{nm}$ 主峰的短波侧出现了个蓝光峰 (447nm), 当 $V_+ = 30\text{V}$ 时, 蓝光峰已经十分明显了. 该样品发光稳定且可重复. 在暗室中肉眼就可观察到整个圆形 Au 电极表面均匀发光. 而当样品反向偏置时, 在 $0\sim 30\text{V}$ 电压范围内都没有观察和测量到发光现象.

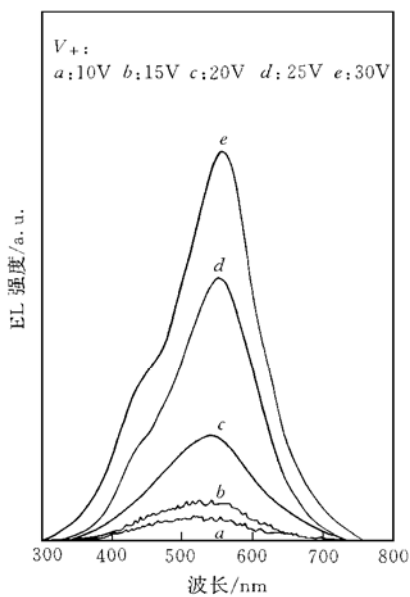


图 2 样品在不同偏压下的 EL 谱

FIG. 2 The EL Intensity from a Porous SiC EL Cell as a Function of the Forward Bias

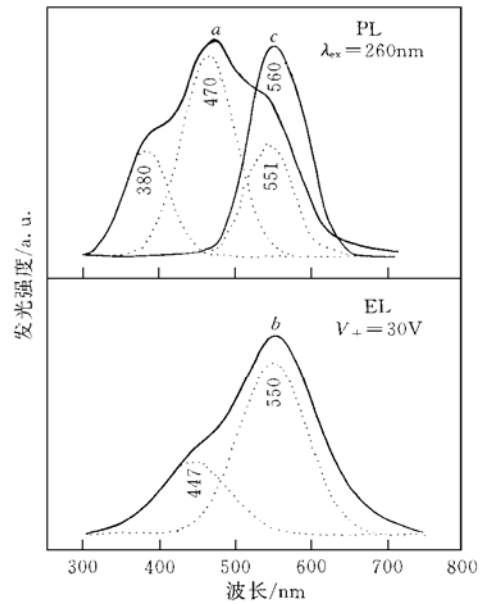


图 3 样品的 PL 谱和 EL 谱

以及对 PS 的 PL 谱

FIG. 3 Spectra of the Light-Emitting Porous Sample

a Photoluminescence b Electroluminescence and c Photoluminescence of PS

我们比较了多孔 β -SiC 的 PL 谱和 EL 谱 (见图 3). 图中曲线 a 是样品在制作 Au 电极之前的 PL 谱, 曲线 b 是同一样品制作 Au 电极之后的在正向偏压为 30V 时的 EL 谱, 实线表示实测谱, 虚线表示分峰拟合的子峰. 同时为了比较在图 3 中也给出了同等条件下制作和测试的多孔硅的 PL 谱 (曲线 c). PL 谱中有三个峰, 它们分别位于 380nm 、 470nm 和 551nm 处. 从图中可以看出, 在可见光范围内, PL 和 EL 谱存在不一致的子峰, PL 谱有 $\sim 470\text{nm}$ 蓝光峰, 它是 PL 谱中的主峰, 而在 EL 谱中蓝光子峰是整个 EL 谱上的一个肩峰, 而且只在较高的偏压下才明显, 其峰位在 $\sim 447\text{nm}$. 至于 PL 谱中 380nm 的峰的来源, 目前尚不清楚.

4 分析与讨论

从图 3 中曲线 a 和曲线 c 的比较可知, 本实验中所测的 PL 和 EL 谱中的 560nm 峰正是与我们以前所测的同等条件下多孔硅的发光峰相对应. 我们曾做过多孔 SiC 的光致发光^[10], 文中报道了多孔 SiC 的蓝光

发射,通过与同等条件下制作的多孔硅相比较认为 470nm 左右的蓝光峰来源于多孔 SiC. PL 谱和 EL 谱的差异主要是由于两种谱的载流子激发机制不同造成的,EL 是电激发过程,主要是载流子注入和复合机制,它的性质由发光层的场强决定. 对于我们样品特殊的双层多孔结构,两种激发过程产生的载流子能量分布和空间分布很不相同. 我们知道 SiC 层的厚度由注入和退火条件所决定,在我们的样品中,多孔 SiC 的厚度约为 150nm,而多孔 Si 层的厚度由电化学腐蚀条件控制,其厚度可控制在 $1\mu\text{m}$ 左右. 在 PL 谱测量时,用 260nm 的紫外光激发,吸收过程主要发生在靠近表面的多孔 SiC 层中,该层由纳米尺寸的 SiC 颗粒组成,由于量子限制效应使得 SiC 的能带展宽,但因为激发光的能量足够高,对 SiC 中蓝光激发有利. 所以在 PL 谱中,主要反映了多孔 SiC 的性质,PL 谱多孔 SiC 的蓝光峰较强.

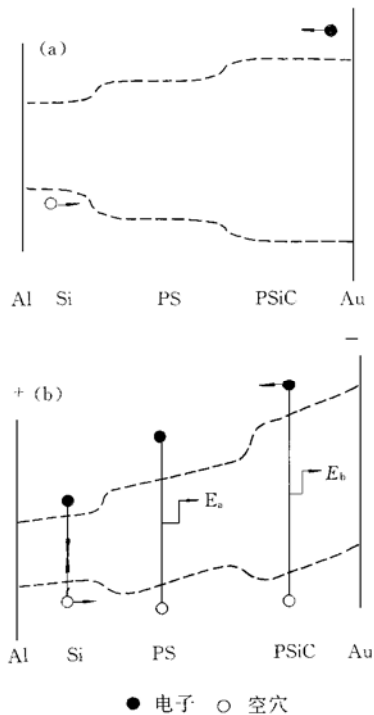


图 4 (a) 未加电压时的能带图

(b) 正向偏压下的能带图

FIG. 4 Band Model of Porous SiC and Porous Si EL Cells (a) at Equilibrium (b) at a Forward Bias

载流子可能在纳米 Si(或 SiC)晶粒的内部被激发,然后输运到纳米 Si(或 SiC)晶粒的表面区域而发生辐射复合.

由于多孔 SiC 层制作在 Si 衬底上,在电化学腐蚀过程中不可避免地会形成多孔 Si 层. 与多孔 SiC 串联的多孔 Si,一方面使 EL 谱中的蓝光比例减小,另一方面增大了样品的串联电阻,降低了发光层的场强,从而提高了蓝光发射的起始电压. 所以为了增加 EL 谱中的蓝光峰强度,降低蓝光发射的起始电压,可以通过适当选择电化学腐蚀条件以尽可能减小串联的多孔硅厚度来实现,这有待于进一步研究以得到强蓝光发射.

由于单晶硅、多孔 Si 和多孔 SiC 的禁带宽度逐渐增加,所以形成两个异质结,同时在我们的样品中 Au 和多孔 SiC 又形成了金属-半导体接触. 未加电压时能带如图 4(a) 所示. 因为多孔颗粒间的绝缘层或空隙非常窄,载流子在运动时可以隧穿通过,所以为简单起见,只用虚线来表示多孔层的导带底和价带顶. 加上外加偏压后,能带发生倾斜,在多孔 SiC 和 Au 接触处形成的能带弯曲使得在正向偏压下形成少数载流子(电子)注入,这些电子在外加电场的作用下将经过多孔 SiC 层进入多孔 Si 层然后再进入 Si 衬底,在这个过程中还有一部分电子与空穴复合. 价带中的空穴,在从 p 型衬底经多孔 Si、多孔 SiC 向金电极运动的过程中,将面临三个势垒,即 Si/多孔 Si、多孔 Si/多孔 SiC 和多孔 SiC /Au 的势垒,随着外加偏压的升高,能带倾斜更加显著,如图 4(b) 所示,空穴的势垒高度降低,因而电流增大. 当外加电压较低时,空穴尚不能越过 Si/多孔 Si 势垒,注入的电子主要在 Si 区域和空穴发生非辐射复合,没有发光. 随着外加偏压的上升,空穴将越过 Si/多孔 SiC 的势垒而进入多孔 Si,注入的电子就会在多孔 Si 区域和空穴复合而发射较长波段的可见光. 继续升高电压,空穴就会越过多孔 Si/多孔 SiC 势垒进入多孔 SiC 区域,注入的电子在这一区域和空穴复合而发射蓝光. 所以在低偏压下,复合主要发生在多孔 Si 层,EL 谱中 551nm 的峰为主峰. 随着偏压升高,复合主要发生在多孔 SiC 层,于是 EL 谱中出现了蓝光峰. 至于 PL 蓝光子峰($\sim 470\text{nm}$)与 EL 蓝光子峰($\sim 447\text{nm}$)的波长差异,是否是由于激发过程不同引起了不同的复合机制目前尚不清楚. Qin 等讨论了 PS 的光致发光^[8]和电致发光^[9]的机理,他们认为 PS 的发光归因于纳米 Si 颗粒表面的发光中心(即点缺陷或杂质). Mimura 等指出了多孔 SiC 的 EL 来源于表面的发光成分^[5]. 所以我认为在我们的实验中,

5 结论

综上所述, 我们利用 Au/多孔 SiC/多孔 Si/p-Si 结构, 对多孔 SiC 样品进行 EL 测量和分析, 表明样品在足够高的正向偏压下能够发射波长约为 447nm 的蓝光, 且发光性质稳定, 经分析认为该蓝光发射来源于多孔 SiC. 如果说多孔 SiC 的蓝光发射为制作发光强度较大的硅基蓝光发射材料提供了一个简易有效的新方法, 那么它的电致发光则使用这种新方法制作硅基蓝光发射材料成为可能.

致谢 该工作得到中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室的支持, 感谢林梓鑫先生在离子注入方面给予的帮助.

参 考 文 献

- [1] T. Shimizu, I. Nakao and K. Saitoh, Appl. Phys. Lett. , 1994, **65**: 1814.
- [2] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. , 1990, **57**: 1064.
- [3] M. K. Lee and K. R. Peng, Appl. Phys. Lett. , 1993, **62**: 3159.
- [4] A. Richter, P. Steiner, F. Kozlowski and W. Lang, IEEE Electron Device Lett. , 1991, **12**: 691.
- [5] H. Mimura, T. Matsumoto and Y. Kanernitsu, Appl. Phys. Lett. , 1994, **65**: 3350.
- [6] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang and N. B. Min, Appl. Phys. Lett. , 1995, **66**: 2382.
- [7] L. S. Liao, X. M. Bao, N. S. Li *et al.* , Solid State Commun. , 1995, **95**: 559.
- [8] G. G. Qin and Y. Q. Jia, Solid State Commun. , 1993, **86**: 559.
- [9] G. G. Qin, Y. M. Huang, J. Lin *et al.* , Solid State Commun. , 1995, **94**: 607.
- [10] 廖良生, 鲍希茂, 闵乃本, 半导体学报, 1995, **16**: 314[Liao Liangsheng, Bao Ximao and Min Naiben, Chinese Journal of Semiconductors, 1995, **16**: 314 (in Chinese)].