

多孔 β -SiC 薄膜的蓝光发射*

张志敏 谢二庆 林洪峰 马紫微 叶凡 贺德衍

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

摘要: 通过射频溅射的方法在单晶硅衬底上沉积了 β -SiC 薄膜, 用 HF 酸(40%) 和 C_2H_5OH (99%) 的混合溶液对 β -SiC 薄膜进行了电化学腐蚀处理, 形成了多孔 β -SiC(PSC) 薄膜. 利用荧光分光光度计研究了样品的光致发光(PL) 特性, 用原子力显微镜(AFM) 和扫描电子显微镜(SEM) 观察了样品腐蚀前后的表面形貌. 结果表明: 多孔 β -SiC 薄膜具有较强的蓝光发射特性; 通过改变腐蚀时间, 可以改变蓝光发射的强度, 也可以观察到蓝光-红光同时发射的现象; 降低 HF 酸的浓度, 蓝光发射峰明显变弱, 并对多孔 β -SiC 薄膜的发光机理及其微观结构进行了讨论.

关键词: 电化学腐蚀; 多孔 SiC 薄膜; 蓝光发射; PL; SEM

PACC: 7855; 8265; 7865

中图分类号: TN304.2⁺4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)09-0942-04

1 引言

SiC 作为第三代半导体材料, 以其高的禁带宽度、高的击穿临界场强、高的热导率和化学稳定性、小的介电常数和较高的电子迁移率, 以及抗辐射能力强、结实耐磨损等特性而成为制作高频、大功率、耐高温和抗辐射极端条件下器件的理想材料^[1]. 利用 SiC 在低温下可以发射蓝光的性质, 已经成功制作了蓝光发光二极管(LED). 但是, 由于 SiC 是间接带隙半导体材料, 所制成的 LED 的发光效率非常低.

自从报道了多孔硅在室温下有很强的可见光发射后^[2], 这一发现引起了人们极大的兴趣. Si 的多孔化处理使得发光效率很低的 Si 出现了较强的可见光发射, 因而它可能成为制备发光二极管的新材料. 但是多孔硅的发光主要集中在可见光的长波波段, 属于红-黄光范围, 很难得到蓝光发射. 与此同时, 人们对单晶 SiC 进行了电化学腐蚀处理^[3], 得到的多孔 SiC 具有较强的蓝光发射性能^[4]. 但通过电化学腐蚀外延生长的 β -SiC 薄膜来制备多孔 SiC 的报道^[5], 则很少见到, 而且多孔 SiC 的发光机理目前

仍不清楚^[6,7]. 为此, 我们利用射频溅射的方法在 Si 衬底上制备了外延 β -SiC 膜, 并对样品进行了电化学腐蚀处理, 形成了多孔 β -SiC 膜. 利用荧光分光光度计、SEM 分析了多孔 β -SiC 薄膜的光致发光特性和表面形貌. 在室温下发现了位于 2.8eV 处的较强的蓝光发射现象.

2 实验

利用射频溅射的方法在 Si 衬底上制备了 β -SiC 膜. 溅射靶是直径 15cm 的高纯 SiC 靶, 衬底是电阻率为 $8\Omega\cdot\text{cm}$ (111) 晶向的 n 型 Si 片. 沉积过程中衬底温度保持 1000℃ 不变, 通过 XRD 分析得到生成的 SiC 膜为 (111) 晶向的 β -SiC 膜, 膜厚为 1 μm . 利用 AFM (SPM-9500J3) 分析了样品的表面形貌. 然后样品背面镀铝, 形成电极.

对制备的 β -SiC 薄膜进行电化学腐蚀处理, 电解液为 1:1 的 HF 酸和 C_2H_5OH 的混合溶液, 电流密度为 $25\text{mA}/\text{cm}^2$, 腐蚀时间依次为 10、13、15 和 18min. 随后, 保持电流密度为 $25\text{mA}/\text{cm}^2$, 腐蚀时间为 13min 不变, 混合溶液中 HF 酸体积比依次为 50%、33%、25%. 利用激发光波长为 340nm 的荧光

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 60176002)

张志敏 男, 1977 年出生, 硕士研究生, 主要从事 SiC 材料的研究.

2002-10-27 收到, 2003-01-16 定稿

分光光度计(岛津 RF-540)及 SEM (JEM-1200EX/S) 分析了多孔 β -SiC 薄膜的 PL 特性和表面形貌.

3 结果和讨论

图 1(a) 给出了利用射频溅射方法制备的 SiC 膜的 AFM 图, 可以看出我们沉积了外延生长的 SiC 膜. 图 1(b) 和 (c) 给出了在相同电化学腐蚀条件下制备的多孔硅和多孔 β -SiC 膜的 SEM 图. 从图 1(b) 和 (c) 中可以看出, 多孔硅和多孔 SiC 薄膜的表面形

貌明显不同, 腐蚀的硅表面呈现多孔结构, 它可以近似看作是垂直于衬底表面的孔的阵列^[2]. Matsumoto 报道了腐蚀单晶 SiC 得到的多孔 SiC 表面形貌呈多孔状^[8], 与多孔硅(b)的表面形貌类似. 而腐蚀的 β -SiC 膜表面呈树枝状结构, 在腐蚀比较严重的区域(树枝状的腐蚀沟内)有许多腐蚀孔. 我们认为这是由于外延生长的薄膜中存在大量的晶界缺陷, 晶界处的结构较为疏松, 因此会优先被腐蚀而形成树枝状的结构.

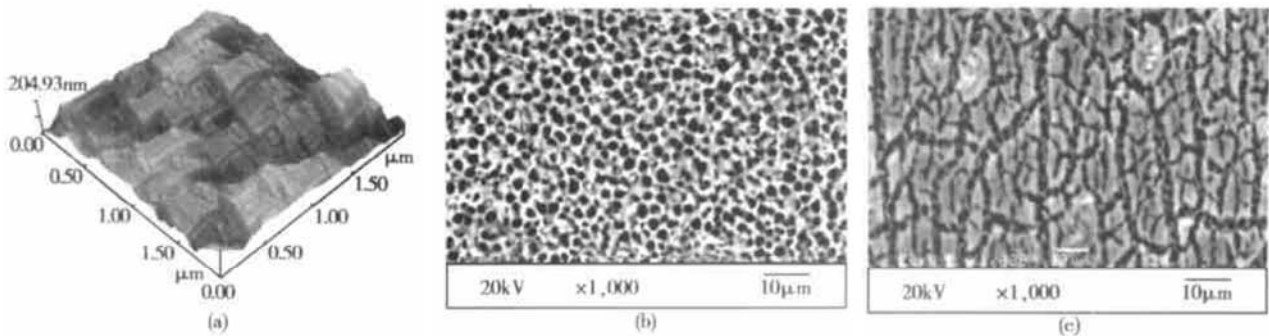


图 1 (a) SiC 膜的 AFM 图; (b) (c) 电流密度为 $25\text{mA}/\text{cm}^2$, HF 酸体积比为 50%, 腐蚀时间为 15min 条件下制备的多孔硅和多孔 SiC 薄膜的 SEM 图

Fig. 1 (a) AFM image from the SiC film; SEM images from porous Si (b) and porous SiC film (c) etched for 15min with current density of $25\text{mA}/\text{cm}^2$ and HF concentration of 50%

图 2 给出了外延生长的 SiC 膜、多孔硅和不同腐蚀时间的多孔 β -SiC 膜的 PL 谱. 曲线 a 为没有经过腐蚀处理的 SiC 膜的 PL 谱, b、c、d、e 分别是腐蚀时间为 10、13、15 和 18min 的多孔 β -SiC 膜的 PL 谱, 曲线 f 是腐蚀时间为 15min 的多孔硅的 PL 谱. 在曲线 c 和 d 中观察到位于 435nm 较强的蓝光发

光峰有三个子峰, 它们分别位于 380、420 和 480nm 处. 在曲线 d 还出现了位于 770nm 处的发光峰, 曲线 e 中的两个发光峰分别位于 380 和 710nm 处, 位于 710nm 处的发光峰与多孔硅的发光峰非常相像, 但发光强度要弱很多.

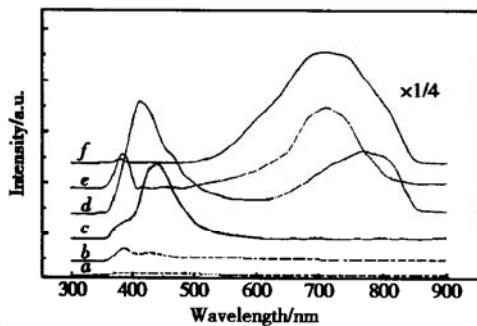


图 2 SiC、PSC 和 PS 的 PL 谱
Fig. 2 PL spectra of SiC, PSC and PS

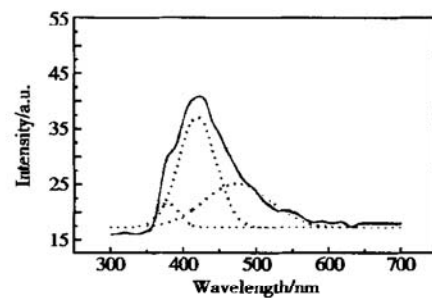


图 3 对图 2 曲线 c 蓝光峰峰处理结果 实线为实验光谱, 虚线为拟合光谱.
Fig. 3 Fitted spectra of blue-emitting peak of curve c in Fig. 2

射. 为了理解这个蓝光峰的来源, 我们对曲线 c 中的蓝光峰进行了高斯分峰处理. 图 3 为拟合的结果, 蓝

由于 β -SiC 是间接带隙半导体材料, 在室温下, 它的发光效率非常低. 从曲线 a 可以看出, 利用射

频溅射方法制备的 β -SiC 膜基本观察不到发光, 比较图 2 中的另外的五条曲线可知, 每个 PL 谱中都出现了 380nm (3.26eV) 的发光峰, 我们认为它是由样品的表面态引起的, 由于 Si 和 β -SiC 膜的电化学腐蚀过程是在空气中进行的, 并且用于电化学腐蚀处理的电解液中也有氧的存在. 因此, 所制成的多孔 Si 和多孔 SiC 的晶粒外侧不可避免地存在大量的 Si-O_x 键, 而在 Si-O_x 键层中又存在着某种缺陷和杂质, 它们构成了发光能量接近 3.26eV 的发光中心. 当受到外界光激发时, 在晶粒中形成束缚态激子, 当电子获得足够大的能量成为自由电子并到达界面 Si-O_x 氧化层中时弛豫到缺陷态, 然后跃迁到基态, 从而导致能量为 3.26eV 的复合发光(图 4 过程 2).

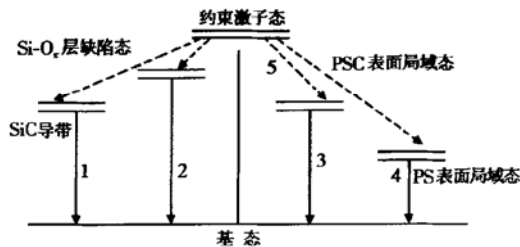


图 4 多孔 SiC 能带示意图

Fig. 4 Band model of the porous SiC

在图 2 曲线 *c* 中, 除了 380nm 的发光峰外, 420 和 480nm 处的发光峰都没有在多孔 Si 的 PL 谱曲线(*f*) 中出现. 我们认为这两个峰是多孔 SiC 膜的发光峰, 也是由多孔 SiC 膜的表面态引起的. 在腐蚀过程中, SiC 膜中 Si-C 键变得非常脆弱, 很容易断裂, 因此, 在多孔 SiC 的晶粒的外层富含 Si-C-H_x, C-H_x, C-O_x, Si-H_x 等键, 它们中的缺陷态构成了发光中心. 当电子在晶粒中受到激发, 隧穿到界面与缺陷态发生辐射复合, 就引起了较强的蓝光发射, 能量约为 2.8eV (图 4 过程 3). 比较图 2 曲线 *b*、*c* 和 *d* 发现, 随着腐蚀时间的增加, 蓝光发射的强度也在增加, 并且蓝光峰发生蓝移. 我们认为腐蚀时间增加时, 样品的多孔率随之增加, 从而增强了多孔 SiC 的发光效率. 而多孔 SiC 晶粒尺寸会随腐蚀时间的增加而逐渐变小, 由于量子限域效应^[2], 从而导致了带隙变宽, 出现蓝移现象.

图 2 曲线 *d* 在 770nm 处出现新的发光峰, 与多孔硅(曲线 *f*) 的发光峰位相一致, 我们认为它是多孔硅的发光峰. 随着腐蚀时间的增加, 电化学腐蚀会

穿透 SiC 薄膜中晶界结构较为疏松的地方, Si 衬底也被部分腐蚀了, 从而形成多孔 Si 层. 因此, 多孔硅层的出现引起了 770nm 处的红光发射(图 4 过程 4). 在曲线 *e* 中, 420 和 480nm 处的发光峰都消失了. 在腐蚀过程中, β -SiC 薄膜和衬底硅的界面结构较为疏松, 电化学腐蚀沿界面进行较快. 当腐蚀时间过长时, SiC 膜会被完全剥落掉, 仅剩余多孔硅层, 从而导致了 420 和 480nm 处的发光峰的湮灭. 而多孔硅层产生了 710nm 处的发光峰(图 4 过程 4). 比较曲线 *d* 和曲线 *e*, 发现红光峰出现了蓝移现象, 这与 Canham 提出的量子限制模型是一致的^[2]. 当腐蚀时间增加时, 多孔硅的硅柱变细, 根据量子限制效应, 硅的禁带宽度会变宽, 所以样品发射光的波长出现蓝移. 由于多孔 SiC 样品中的硅衬底只是被部分腐蚀, 发光面积和效率都不及多孔硅, 这使得多孔硅的红光发射强度比多孔 SiC 膜红光发射强度强很多.

在电流密度为 25mA/cm², 腐蚀时间保持 13min 不变的情况下, 电解液中 HF 酸的体积比依次为 50%、33%、25%. 图 5 给出了 PL 谱, 可以看出, 在 HF 酸浓度下降时, 蓝光峰的峰位没有明显变化, 但是强度变弱了.

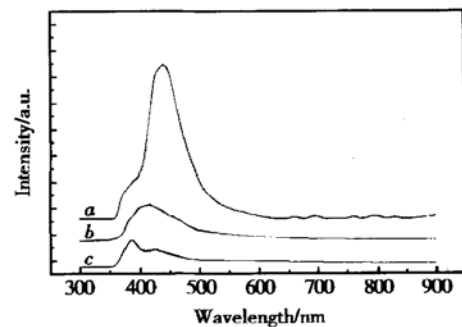


图 5 室温下多孔 SiC 膜的 PL 谱 *a*: 50%; *b*: 33%; *c*: 25%

Fig. 5 Room temperature PL spectra of porous SiC films *a*: 50%; *b*: 33%; *c*: 25%

我们认为 HF 酸浓度决定了电解液腐蚀 SiC 薄膜的能力, 当 HF 酸浓度下降时, 电解液腐蚀 SiC 薄膜的能力也明显下降, 这导致了形成的多孔 SiC 膜的孔率变低, 从而引起了多孔 SiC 膜产生的蓝光发射峰强度明显变弱.

4 总结

利用电化学腐蚀外延生长的 β -SiC 薄膜制得了

多孔 β -SiC 膜, 研究了它的光致发光性质和发光机理, 并分析了它的微观结构. 在室温下发现较强的蓝光发射, 并且在腐蚀时间增加的情况下, 还观察到红光发射. 我们认为蓝光发射是由多孔 SiC 膜引起的, 而出现的红光发射则是由于电解液腐蚀硅衬底形成多孔 Si 引起的. 同时, 腐蚀液中 HF 的浓度决定了电解液腐蚀 SiC 薄膜的能力.

参考文献

- [1] Li Jinmin. SiC materials and devices. Physics, 2000, 29(8): 481 (in Chinese) [李晋闽. SiC 材料及器件研制的进展. 物理, 2000, 29(8): 481]
- [2] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. Appl Phys Lett, 1990, 57: 1046
- [3] Shor J S, Vrimberg I, Weiss B Z, et al. Direct observation of porous SiC formed by anodization in HF. Appl Phys Lett, 1993, 62(22): 2836
- [4] Mimura H, Matsumotto T, Kanemitsu Y. Blue electroluminescence from porous silicon carbide. Appl Phys Lett, 1994, 65(26): 3350
- [5] Hassen F, M' Ghaieth R, Maaref H, et al. Morphological and optical characterization of porous silicon carbide. Materials Science and Engineering C, 2001, 15: 113
- [6] Wu Xiaohua, Bao Ximao, Li Ningsheng, et al. Electroluminescence from silicon based porous β -SiC film and its mechanism. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 21: 127 (in Chinese) [吴晓华, 鲍希茂, 李宁生, 等. 硅基多孔 β -SiC 薄膜的电致发光及其机理分析. 半导体学报, 2000, 21: 127]
- [7] Yu Mingbin, Ma Jianping, Luo Jiajun, et al. Nanocrystalline SiC films grown Si by HFCVD method and its photoluminescence. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21: 673 (in Chinese) [余明斌, 马剑平, 罗家俊, 等. 在硅衬底上用 HFCVD 法生长的纳米 SiC 薄膜极其室温发光. 半导体学报, 2000, 21: 673]
- [8] Matsumoto T, Takahashi J, Tamaki T, et al. Blue green luminescence from porous silicon carbide. Appl Phys Lett, 1994, 64: 226

Blue Light Emission of Porous β -SiC Films*

Zhang Zhimin, Xie Erqing, Lin Hongfeng, Ma Ziwei, Ye Fan and He Deyan

(School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: β -SiC films are prepared on silicon substrates by radio-frequency sputtering method. Porous β -SiC (PSC) films are fabricated using the β -SiC films by electrochemical anodization in the HF (40%)-ethanolic (99%) solution. Fluorescence photospectrometer, atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscope (SEM) are employed to characterize the samples' photoluminescence (PL) and surface morphology. Intense blue luminescence is observed at room temperature. The intensity of blue luminescence varies with the change of etching time, and emission of red is also observed. The blue luminescence obviously decreases when decreasing the HF concentration in the electrolyte. The luminescence mechanism and structure of the porous β -SiC films are also discussed.

Key words: electrochemical anodization; porous β -SiC film; blue luminescence; PL; SEM

PACC: 7855; 8265; 7865

Article ID: 0253-4177(2003)09-0942-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60176002)

Zhang Zhimin male, was born in 1977, master candidate. He is studing on SiC material.

Received 27 October 2002, revised manuscript received 16 January 2003