

硅基多孔 β -SiC 蓝光发射的稳定性*

廖良生 鲍希茂 王水凤¹ 闵乃本

(南京大学物理系和固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

(¹ 南昌大学物理系 南昌 330047)

摘要 在自然存放、光辐照以及高温氧化等条件下,通过与常见多孔硅发光性能的对比,发现硅基多孔 β -SiC 具有稳定的蓝光发射.这种发光的稳定性来源于多孔 β -SiC 中 Si-C 键的化学稳定性.

PACC: 7855, 8140T, 8130M

1 引言

多孔硅(PS)发光性能的稳定性是人们十分关注的问题.在自然存放过程中,在光辐照条件下,以及在高温处理中,PS的发光强度和发光峰位往往会发生很大的变化^[1~5].这种发光的不稳定性与多孔硅表面 Si-H 键或 Si-O 键的变化有关^[6].采用适当的后处理方法可使多孔硅的发光性能有所改善^[7~11].例如,快速热氧(RTO)可使多孔硅表面的 Si-H 键被 Si-O 键所取代,从而使发光性能更稳定^[7,8].可是,在 RTO 过程中,多孔硅的发光性能就在不断变化,其发光强度和发光峰位与初始值相比已有明显的差别,因而无法保证初始值的稳定性.这对多孔硅与硅平面工艺的相互兼容以及对多孔硅的实用化极为不利.

我们曾采用离子注入这一在发光多孔硅研究中有特殊作用的技术^[12,13],对单晶硅片注入高剂量 C^+ ,随后进行退火和电化学腐蚀,制成了在室温下发射蓝光的硅基多孔 β -SiC^[14].这种硅基多孔 SiC 不仅可以发射蓝光,而且不需要经过任何处理,其发光性能也是稳定的.本文拟通过多孔 SiC 与多孔硅在自然存放,光辐照以及高温氧化条件下的光致发光(PL)特性的比较,来说明多孔 SiC 蓝光发射的稳定性.

2 实验

取硼掺杂的 P 型单晶硅片作为衬底,其晶向为 $\langle 100 \rangle$,电阻率为 $5\Omega \cdot \text{cm}$.对该衬底进行 C^+ 注入,注入剂量为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$,注入能量为 50keV.注 C^+ 样品在 950°C N_2 条件下退火 1h 形成 β -SiC 沉淀层后,再进行电化学腐蚀.腐蚀液为 $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2:1$,阳极电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$,腐蚀时间为 40min.为了进行对比,将未注 C^+ 的相同单晶衬底进行相同条件的电化学腐蚀.在腐蚀过程中,采用卤钨灯在距样品 25cm 上方进行照射.制备的多孔 SiC 以及

* 国家自然科学基金重点资助项目

廖良生 男,1956年生,博士生,从事专业:凝聚态物理

鲍希茂 男,1934年生,教授、博士生导师,从事专业:半导体

1995年4月20日收到初稿,1995年7月22日收到修改稿

多孔硅样品分别进行自然存放、光辐照以及高温氧化等处理. 采用 Hitachi F-3010型光谱仪进行了傅里叶变换(FTIR)吸收光谱的测量. 信号经过校正, 测量是在空气中和室温下进行的.

3 结果和讨论

图1是 PS 样品和多孔 SiC(PSC)样品在激发光波长(λ_{ex})为260nm 条件下的 PL 谱. PS 样品的发光峰波长(λ_{pk})为585nm (2.12eV), PSC 的发光峰波长为479nm (2.59eV). 以上样品在自然存放过程中, 发光峰强度以及发光峰波长的变化如图2所示. 对于 PS 样品, 存放15天后, 发光峰强度下降到初始值的1/3左右, 随后衰减速度变缓慢, 同时发光峰波长逐渐蓝移. 对于 PSC 样品, 在存放初期, 发光峰强度略有增加, 随后基本保持不变, 发光峰波长则不随时间而变化.

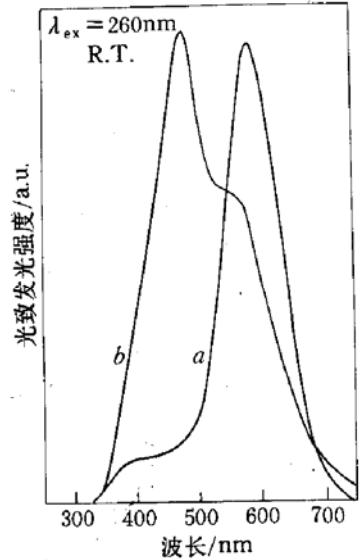


图1 多孔 Si(a)和多孔 SiC(b)的 PL 谱

为了观察光辐照对发光的影响, 两种样品分别用150W Xe 灯光源进行连续照射, 照射功率约为20mW/cm² (由于在此照射功率下可以看出两样品发光性能的差别, 故未另采用高功率光源进行辐照对比). 光辐照对样品发光性能的影响如图3所示. 在光照下, PS 的发光峰强度明显衰减, 发光峰波长略有蓝移. 而 PSC 样品的发光峰强度和波长均未发生变化.

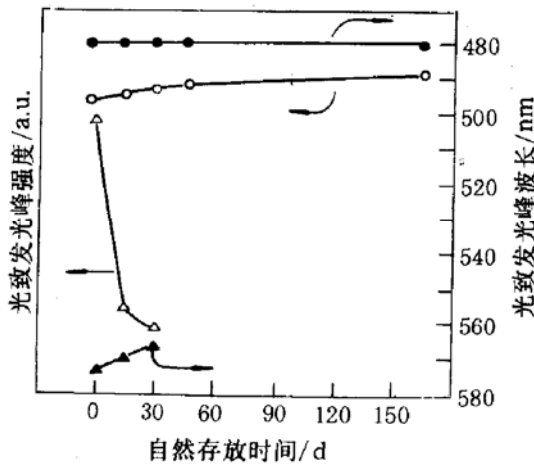


图2 发光峰强度和波长随自然存放时间的变化 $\lambda_{ex} = 260\text{nm}$

Δ 多孔 Si 的发光峰强度; \blacktriangle 多孔 Si 的发光峰波长
 \circ 多孔 SiC 的发光峰强度; \bullet 多孔 SiC 的发光峰波长

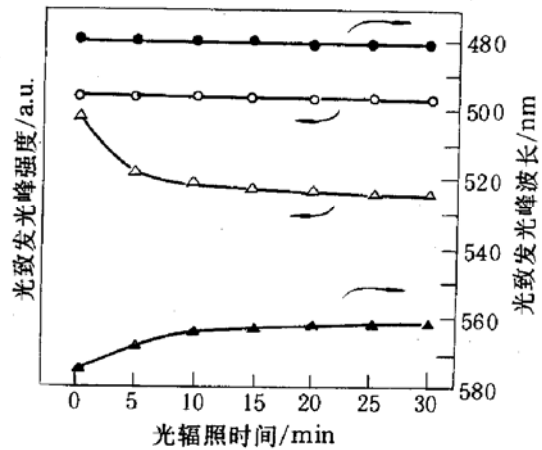


图3 发光峰强度和波长随光辐照时间的变化

Δ 多孔 Si 的发光峰强度; \blacktriangle 多孔 Si 的发光峰波长
 \circ 多孔 SiC 的发光峰强度; \bullet 多孔 SiC 的发光峰波长

PS 和 PSC 样品分别在600 $^{\circ}\text{C}$ 、850 $^{\circ}\text{C}$ 条件下经过半小时的干氧化, 再进行 PL 谱测试. 图4(a)是 PS 样品经高温氧化后的 PL 谱. 在600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 多孔硅初始峰值明显减小, 并在蓝光区出现新的峰值; 在850 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 发光强度却有明显增加, 发光峰波长分别处于蓝光区和紫外区. (关于 PS 的紫外光发射, 我们将另文讨论). 这一变化趋势与文献[15]的报道相似. 图4(b)是 PSC 样品经高温氧化后的 PL 谱. 在高温氧化中, PSC 的发光峰强度略有增加, 而发光峰波长保持不变. 由此说明, 在含氧的气氛中进行热处理, PS 的发光强度和波长

都有剧烈的变化,而 PSC 的发光特性基本保持稳定.

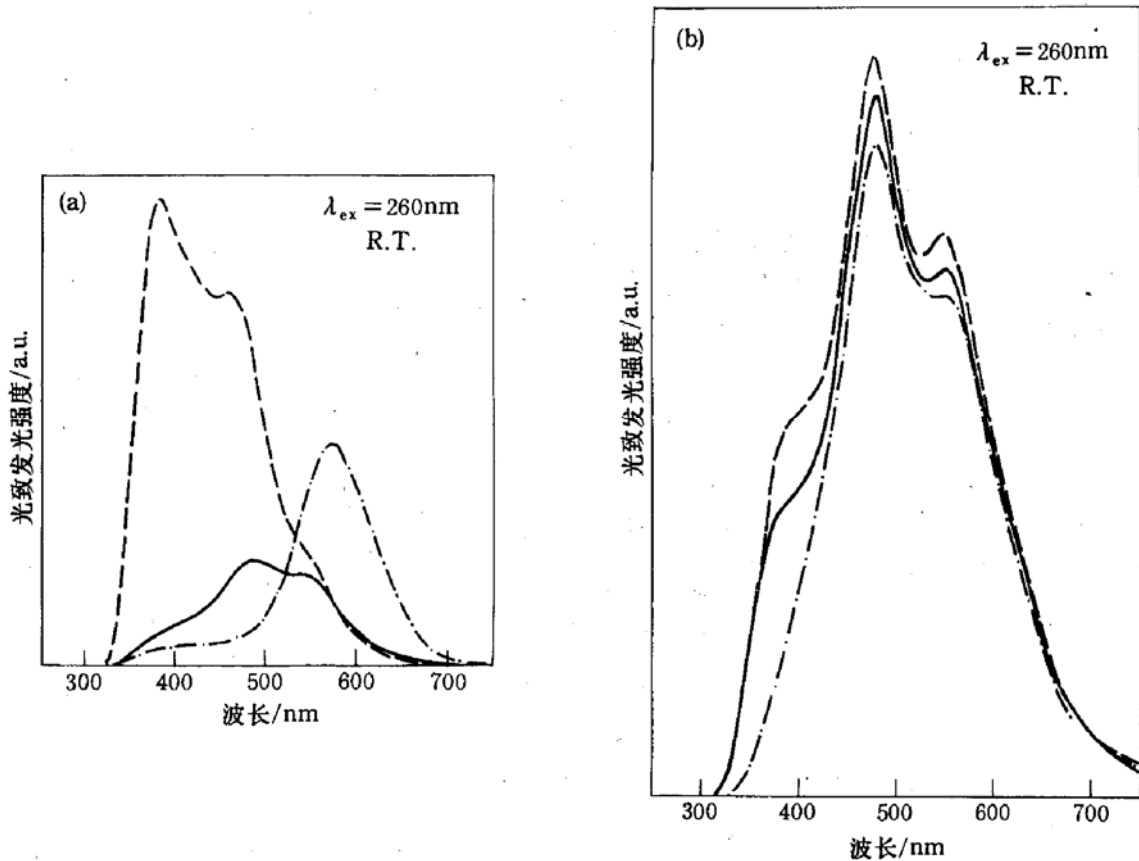


图4 样品在高温氧化条件下的 PL 谱 (a) PS 样品 (b)PSC 样品
点划线: 室温对比曲线 实线: T_{ox} (氧化温度)=600°C, t (氧化时间)=30min
虚线: T_{ox} =850°C, t =30min

在多孔硅的研究中,有实验表明多孔硅表面的 Si—O/Si—H 键比值将影响多孔硅发光的强度和峰位. Si—H 键的增加将使发光强度增加^[6]. 也有实验表明 Si—O 键的增加将使发光强度增加^[11]. 为了理解 PSC 的发光稳定性,观察 Si—O 键和 Si—H 键是否对发光有影响,曾分别对刚制备的样品、自然存放一个月的样品、存放一个月后再用 HF 溶液腐蚀的样品,以及高温氧化样品进行过相对应的 FTIR 吸收光谱和 PL 谱的测量. 测量结果表明,存放一个月后再用 HF 溶液腐蚀 30s 后的样品, Si—O 键减少, Si—H 键相对增加,蓝光峰增强;经 850°C 氧化 30min 的样品, Si—O 键减少, Si—H 键相对增加, Si—H 键消失,蓝光峰也略有增加. 由此可见, Si—O 键与 Si—H 键对样品蓝光发射的稳定性似乎没有直接的影响. 因而,注入的 C⁺ 应该与发光及发光稳定性有联系.

为了观察 C⁺ 注入层中的 Si—C 键,对经过 850°C、30min 干氧氧化的 PSC 样品,采用化学方法将 C⁺ 注入层剥离下来用于 FTIR 谱测量. 测量结果如图 5(a) 所示. 图 5(b) 则是衬底注 C⁺ 退火后尚未进行多孔化的 FTIR 谱. 两条谱线分别在 800cm⁻¹ 附近和 1105cm⁻¹ 附近出现吸收峰. 800cm⁻¹ 是 β -SiC TO 声子的吸收^[16], 而 1105cm⁻¹ 则是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收^[11]. 注 C⁺ 样品在 950°C N₂ 条件下退火一小时后,原来的 C⁺ 注入层转变为 β -SiC 沉淀层,因而在 FTIR 谱中可出现 800cm⁻¹ 的 TO 声子吸收. (我们利用透射电镜的选区电子衍射,也证实了 β -SiC 的存在). 在退火过程中,可能由于 N₂ 纯度的影响以及退火后在空气中

自然冷却的影响,使得样品表面形成了 SiO_2 ,因而在 FTIR 谱中出现了 1105cm^{-1} 的吸收. 比较两条谱线可知, PSC 样品的注入层即使经过高温氧化,仍然存在 β -SiC TO 声子吸收峰,并且峰的强度与多孔化以前的强度相当. 这说明 PSC 中的 Si-C 键没有发生明显的变化. 事实上,由于 SiC 中的 Si-C 键具有较高的键能($\approx 5.0\text{eV}$),从而使得 SiC 能够耐高温,抗辐射,并且具有良好的化学稳定性^[17]. 因此,我们认为多孔 SiC 层中的 Si-C 键对发光稳定性起着重要的作用.

总之,通过与常见多孔硅的 PL 谱特性进行比较,可知硅基多孔 β -SiC 的蓝光发射性能稳定. 在自然存放、光辐照以及高温氧化条件下,发光强度和峰位能基本上与初始值保持一致. 这有利于与硅平面工艺相互兼容,有利于该种硅基发光材料的实用化. 多孔 SiC 发光稳定的根本原因是多孔 SiC 中的 Si-C 键具有很好的稳定性.

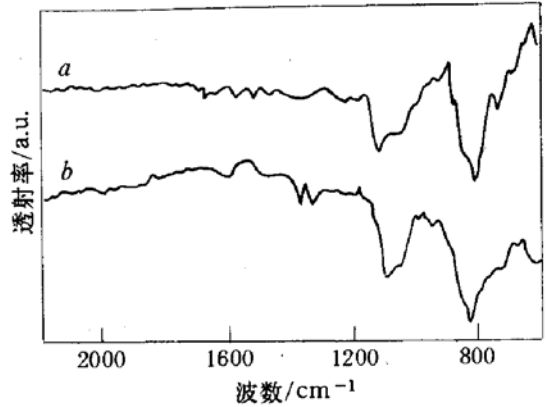


图5 注 C^+ 多孔层经过高温氧化(曲线 a)和注 C^+ 退火衬底(曲线 b)的 FTIR 谱

致谢 感谢林梓鑫先生在离子注入中给予的帮助,感谢李联珠老师在高温氧化处理中给予的帮助. 本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部分资助.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**:422.
- [2] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **60**:639.
- [3] 段家祗,毛晋昌,张丽珠,等,红外交与毫米波学报,1992,11:401.
- [4] K. H. Jung, S. Shih, T. Y. Hsieh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:3264.
- [5] Xi-Mao Bao, Xiao-Wei Wu, Xiang-Qing Zheng *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1994, **141**, K63.
- [6] L. Tsybeshov and P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:1983.
- [7] V. Petrova-Koch, T. Muschik, a. Kux *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**:943.
- [8] K.-H. Li, C. Tsai, J. C. Campbell *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**:3501.
- [9] 张甫龙,侯晓远,杨敏,等,物理学报,1994,43:499.
- [10] 林军,张丽珠,张伯蕊,等,物理学报,1994,43:646.
- [11] 李经建,刁鹏,蔡生民,等,物理化学学报,1994,10:737.
- [12] Xi-Mao Bao and Hai-Qiang Yang, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**:2246.
- [13] C. Peng, P. M. Fauchet, J. M. Rehm *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:1259.
- [14] Liang-Sheng Liao, Xi-Mao Bao, Zhi-Feng Yang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(18):2382.
- [15] A. J. Kontkiewicz, A. M. Kontkiewicz, J. Siejka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**:1436.
- [16] J. A. Borders, S. T. Picraux and W. Beezhold, *Appl. Phys. Lett.*, 1971, **18**:509.
- [17] P. A. Ivanov and V. E. Chelnokov, *Semicond. Sci. Technol.*, 1992, **7**:863.

Stability of Blue Emission from Si-Based Porous β -SiC

Liao Liangsheng, Bao Ximao, Wang Shuifeng¹, Min Naiben

(Department of Physics and National Laboratory of Solid State

Microstructures Nanjing University, Nanjing 210093)

(¹ Department of Physics Nanchang University, Nanchang 330047)

Received 20 April 1995, revised manuscript received 22 July 1995

Abstract Compared with common porous silicon, Si-based porous β -SiC exhibits stable blue photoluminescence when stored in air for a prolonged time, or illuminated by the ultraviolet, or even oxidized at up to 850°C for 30 min. This photoluminescence stability is due to the chemical stability of Si-C bonds in porous β -SiC.

PACC: 7855, 8140T, 8130M