

p 型 α -多孔 SiC 的光致发光光谱研究

杜英磊¹⁾²⁾ 李纪焕²⁾ 吴柏枚³⁾ 金英猷⁴⁾

1)(中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

2)(Department of Chemistry, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea)

3)(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

4)(Department of Physics, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea)

(1997 年 12 月 2 日收到; 1998 年 4 月 6 日收到修改稿)

用 UV 光照射和不用 UV 条件下形成的 p 型 α -PSC 的 PL 光谱, 2.35eV, 2.50eV 和 2.70eV 及 3.4eV 附近的发射峰已被观察到. 研究了不同的制备条件下形成的 p 型 α -PSC 的 PL 谱的稳定性和不同的能量的光激发引起 PL 谱的差别. 结果表明, 在电化学腐蚀过程中制备条件对 PSC 的 PL 谱有很大的影响, 前者在低能区有较强的光发射而后者则在高能区有较强的光发射; 前者的光谱稳定性较好而后者发射光谱强度则随时间的增加而减少. 对产生这些差别的原因进行了深入讨论.

PACC: 7855; 8160

1 引 言

多孔半导体材料的研究在最近几年引起了人们广泛的注意, 其原因是由于它能得到比原始的半导体材料更短的光致发光的波长和更高发光效率. 特别是硅, 它是近年来已经广泛研究并取得重大进展的材料^[1]. 由于多孔硅的可调谐光发射特性、室温下接近 10% 的量子发光效率和日益增多的光敏特性研究, 多孔硅作为大规模集成光电器件是大有希望的^[2]. 对于其他的一些半导体材料的多孔化研究却是最近才开始的课题. 碳化硅不仅广泛地作为光敏二极管(LED)的材料, 而且近年来在高温微电子学中也发挥了重要的应用. 但是由于它的量子效率非常低从而大大地限制了它的应用. 在 1993 年有人用类似于多孔硅的制备方法制备多孔 SiC(porous silicon carbide, PSC)^[3,4], 得到了令人鼓舞的结果. 对 n 型碳化硅的初步研究表明, 由电化学制备的 PSC 具有完全不同与晶态的 SiC 的性质. 不同构形的 n-SiC(如 4H, 6H, 3C 等)的带隙宽度有很大的差别(达 0.9 eV), 但它们在相同的电化学和物理条件下形成 PSC 后却有非常类似的 PL 谱, 都位于蓝绿区(2—2.8 eV)而低于带隙能, 且至少存在有四个能带; 发光强度比原始的 SiC 高出近 3 个数量级^[5,6]; PSC 的光学性质和结构状态对制备条件非常敏感, 不同的腐蚀时间和电流可以使光谱的发射带发生很大的变化^[4,7]; 在近紫外光照射下腐蚀和无光照射下形成的 PSC 的结构差别非常悬殊, 前者在 nm 量级而后者则在 mm 量级, 但发光光谱差别不大, 而电学性质差别较大, 前者为半导体而后者则介于半导体和绝缘体之间, 具有很高的电阻^[8]; 热处理可以“淬灭”光致发光, 但再腐蚀又可恢复; 还有一个有趣的现象是用低于晶态 SiC 的

带隙能的光去激发 PSC 仍然发现了 PSC 的光致发光现象,虽然强度减少但仍然发现与高于晶态 SiC 带隙能激发的相同的 PSC 的光致发光光谱特性等等^[5],这些现象都与 PSC 的表面结构状态有关,但不能用单一的如量子限制效应、费米能级钉扎或富 C 相的存在来解释.而对于 p 型多孔碳化硅的研究则刚刚开始^[8-10].所有这些研究仅仅是初步的,许多现象还有待于去发现和探索.

本文报道了用 UV 光照射(PA)和不用 UV 光照射(DCM)条件下形成的 p 型 α -PSC 的 PL 光谱,不同的能量的激发光引起的 PL 谱的差别和不同的制备条件下形成的 p 型 α -PSC 的 PL 谱的稳定性.结果表明,在电化学腐蚀过程中制备条件对 PSC 的 PL 谱有很大的影响,前者在低能区有较强的光发射而后者则在高能区有较强的光发射;前者的光谱稳定性较好而后者的发射光谱强度则随时间的增加而减少.同时也在高于带隙区发现了发射峰.并对有关的实验结果进行了讨论.

2 样品制备

在我们的研究中所采用的原始 p 型 α -SiC 由德国 Elwctrschmelzwerk Kempten 公司提供.其主要的晶体类型为 6H, 4H 和 15R. 比电阻的范围在 $(0.1-1) \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. 原始的晶片被切割成 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 和 $8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 大小的小片,表面经过精细的抛光处理.为了形成良好的欧姆接触,在晶体样品的背面涂上银胶把导线粘在上面,然后用二片 Teflon 膜把晶体样品很好地包起来,晶体样品前表面的 Teflon 膜留有一个 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的孔,使晶体样品表面裸露供电化学腐蚀用.样品制备类似于 Shor 等人所报道的方法^[3].用 Teflon 膜包裹的晶体样品经清洁、干燥处理后放入一个清洁干燥的 Teflon 池中,然后倒入稀释过的 HF 酸溶液, HF 酸溶液的配比为 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$. 我们分别在 DCM 和 PA 的条件下制备了两组多孔碳化硅样品,腐蚀电流为 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 时间为 30 min, UV 光用 150W 的氙灯带一个 220—400 nm 的带通滤片来实现,照射到样品表面的光强约为 $15 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

制备好的样品用原子力显微镜 (AFM, AutoProbe CP, Park Scientific Instruments, Sunnyvale, CA) 进行了分析.表明 p 型 α -PSC 的表面结构与制备条件有很大的关系.在 AFM 测量分析面积相同的情况下,在 DCM 条件下制备的 p 型 α -PSC 的平均粗糙度大于在 PA 条件下制备的 α -PSC 的平均粗糙度近 1~2 倍.典型的 PSC 的颗粒的平均尺寸为 30—50 nm, 在 DCM 条件下制备的 α -PSC 的颗粒的平均尺寸大于在 PA 条件下制备的样品. α -PSC 颗粒的平均高度约为 20—30 nm, 同样在 DCM 条件下制备的 α -PSC 的平均高度略大于在 PA 条件下制备的样品.

3 实验结果与讨论

3.1 光致激发光谱(PL)与能带结构

用 SLM 810 荧光光谱仪 (SLM 8100 Series 2 Spectrofluorometer, SLMAMINCO,

SLM Instruments, Inc.) 测量了不同波长的紫外光激发的 PL. 典型的 340 nm 紫外光 (UV) 激发下, p 型 α -PSC 的 PL 谱如图 1 所示. 曲线 A, B, C 分别表示在 PA 条件下、DCM 条件下制备的 p 型 α -PSC 和相应的原始 SiC 晶体的 PL 谱, 而在曲线旁的 $\times 10$ 和 $\times 100$ 则表示这二组原始数据的 10 倍和 100 倍. 从图中, 我们可以看到两种条件下制备的 PSC 的 PL 谱都位于蓝绿区, 但在 PA 条件下制备的样品 PL 谱区域比 DCM 条件下制备的样品的 PL 谱区域略窄, 前者在 1.9—3.2 eV 之间, 而后者则明显地扩展到 3.4 eV, 前者向红光方向稍微有一个移动. 而相应的原始碳化硅晶体在这一区域并没有发射峰 (曲线 C), 这一结果与文献[8]p 型 PSC 阴极荧光发射谱在整体上有较好的类似性, 也与 n 型 PSC 的光致 PL 谱基本一致^[4,5]. PSC 的 PL 谱的强度比原始的 SiC 晶体高出二个数量级 (在 PA 条件下制备的 p 型 α -PSC 没有增加那么多, 在下面讨论). 在 DCM 条件下制备的 PSC 的 PL 谱主要发射峰位于 2.7 eV 附近且明显增强, 所有这一切都与已发表的实验结果一致^[4,5,9].

仔细研究和比较图 1 中两种条件下制备的 PSC 的 PL 谱的峰结构, 可以发现它与文献[9]p 型 PSC 阴极荧光发射谱 (CL) 有较大的差别, 也与文献[4,5]n 型 PSC 的 PL 谱有较大的不同. 在 p 型 PSC 阴极荧光发射谱和 n 型 PSC 的 PL 谱中, 光谱为一宽大的发射区而相应的发射峰不很明显, 而在本工作中, 整个光谱以 2.43 eV 为界分立成两个大的光发射区域, 在低能区域的 2.35 eV 附近有一个发射峰, 而在高能区域则有 2.50 eV 和 2.75 eV 附近多个峰, 2.50 eV 附近的峰非常尖锐. 其次, 在 DCM 条件下制备的样品在 高能区有较强的光发射, 这与 Konstantinov 等在 n 型 SiC 在 PA 条件下形成的 PSC 和 p 型 SiC 在 DCM 条件下制备的 PSC 的 PL 谱高能边有一个明显的增加^[5]的结果一致, 而在 PA 条件下制备的样品则在低能区有相对较强的光发射, 这恰好与 n 型 PSC 的 PL 谱在 DCM 条件下制备的样品有类似的规律性. 再仔细观察图 1 的光谱曲线, 还可以发现 2.35 eV 附近的峰值位置对不同的制备条件下是不同的, 在 DCM 条件下制备样品的峰接近 2.35 eV, 而在 PA 条件下制备的样品的峰值位置则略有红移.

为了详细研究 p 型 α -PSC 的能带结构, 我们用不同波长的紫外到紫光激发得到的 PL 谱如图 2 所示. 其中 (a) 为在 PA 条件下制备的样品的 PL 谱, 而 (b) 则为在 DCM 条件下制备的样品的 PL 谱. 从图中我们可以看到, 在 DCM 和在 PA 条件下制备的样品中, 2.35 和 2.50 eV 附近的两个峰值位置在不同能量的激发光作用下基本保持不变, 即有不随激发能的改变而变化的发射谱带结构. 但在高能区则有一些不同, 从 (b) 图我们看到, 在 DCM 条件下制备的样品在 2.75 eV 附近存在有多个小的发射峰, 主要有 2.62, 2.69, 2.74, 2.80 和 2.94 eV 等多个发射峰; 而由 (a) 图我们发现在 PA 条件下制备的样品则只存在 2.60,

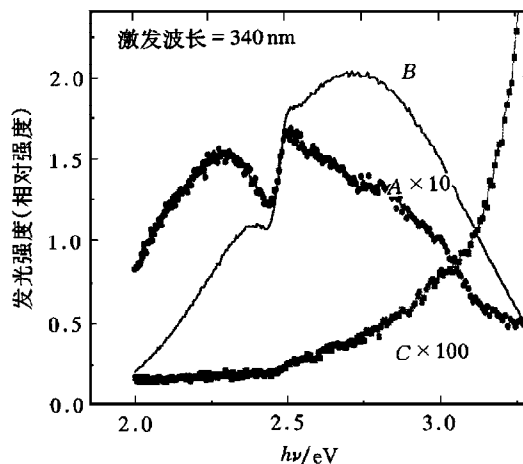


图 1 PSC 的 PL 谱 A 为在 PA 条件下制备, B 为在 DCM 条件下制备, C 为原始的 SiC

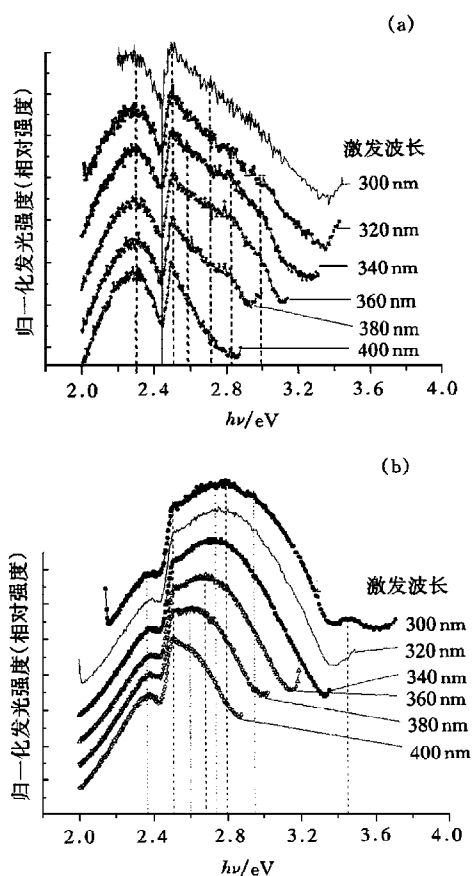


图2 归一化PSC的PL谱与不同激发光波长的关系
(a)为PA条件下制备的样品的归一化谱,(b)为DCM条件下制备的样品的归一化谱

减很快,特别是2.8 eV附近的峰下降更为明显,而其他的发光峰之间的相对变化不明显.这说明在光照下制备的PSC样品具有很好的稳定性.

3.3 高于带隙能的PL谱

用300 nm的紫外光(UV)激发p型 α -PSC的PL谱发现在DCM条件下制备的PSC的PL谱中存在一个以3.43 eV为中心的宽的发射带,在3.3 eV附近有一个极小;而在PA条件下制备的PSC中则不明显,但在3.35 eV附近有一个极小之后有一个增加.我们在另外几组腐蚀电流较大的PA条件下制备的PSC样品中发现在3.4—4.0 eV之间有一个宽带,但强度很低,光照的作用使得峰值位置向高能方向移动.这与Shor等^[9]在p型PSC当腐蚀电流较大时,制备样品的阴极荧光中发现3.73 eV得发射峰有较好的一致性.

p型 α -PSC的PL谱与多孔Si的PL谱有非常大的差别,p型 α -PSC的PL谱范围分布很宽,从低于带隙能区域到接近、超过和高于带隙能的区域都有发射峰被观察到;而多

2.80, 2.94和3.0 eV等四个峰.对2.35 eV附近的情况,我们用442 nm He-Cd激光器的激发在一高分辨光谱仪上对在PA条件下制备的样品进行了初测,也发现了至少有四个峰,它们分别是2.30, 2.25, 2.14和1.91 eV等几个峰,这基本上与Konstantinov等的结果一致^[5].

3.2 PSC的稳定性

为了研究PSC光致发光的稳定性,我们测定了样品制备当天、3天后和3周后样品的PL谱如图3所示.图3(a)为在PA条件下制备的p型 α -PSC在制备当天(曲线A-1)和3周后(曲线A-3)测定的PL谱,3天后的PL谱没有明显的变化,在图中未作出.从图3中可以看到,样品在空气中放置3周后,整个PL谱在发光强度和发射峰的分布两方面几乎没有什么变化,仅仅在高能和低能边的峰略微有些展宽.图3中的(b)图给出了在DCM条件下制备的p型 α -PSC在制备当天(曲线B-1)、3天后(曲线B-2)和3周后(曲线B-3)测定的PL谱,从图中可以看到,样品PL谱的发光强度和发射峰随样品放置在空气中的时间的长短而变化,在样品制备的最初几天,发光强度衰

孔 Si 的 PL 谱则在高于带隙能的区域中产生。从多孔材料的形貌看也有很大的差别,前者大部分在几十 nm 以上到 μm 的范围,而后者则在 nm 的数量级。因此,很难用所谓的“量子限制效应”^[11]来解释 PSC 的光致发光特性。同时有一些现象也与 n 型 PSC 中观察到的有很大的差别。因此,有必要对产生这些差别的原因进行探讨。

我们采用的原始 SiC 中的几种单晶的带宽都大于 2.6 eV,因此,各个区域产生的 PL 谱的机理应该是不同的。由于半导体中小于带宽的发光有很大一部分是来自缺陷态的发光,而 PSC 的表面和 PSC 与基体 SiC 的界面中存在着大量的缺陷,因此,在低于 2.6 eV 区域的发光应该是在带隙中深的辐射中心产生的,这一点从 n 型 PSC 的 PL 谱中已经观察到^[4-7]。从我们的结果看(见图 1 和图 2),存在着两个大的能带区域和许多子能带,因此,至少有 2 个以上的缺陷能级存在,也就是说存在着多个辐射中心。而 3.43 eV 附近的宽紫外峰与腐蚀电流有关,其原因是在高的腐蚀电流下使得在多孔 SiC 中形成了较小的 nm 颗粒导致“量子限制效应”产生的^[9],光照的作用使得发射峰向高能方向移动。

在 DCM 和 PA 条件下制备的 PSC 的 PL 谱的差别可能与 Fermi 能级钉扎和 PSC 的富 C 相的表面结构有关。在 PA 条件下进行化学腐蚀时,Fermi 能级被钉扎,表面态密度较高则腐蚀速率较快,导致多孔 SiC 的表面形成富 C 表面层^[12],随后 O 原子或 H 原子被表面的 C 原子层吸附(按照我们最近的傅里叶红外光声光谱和 MacMillan 等^[6,13]的研究,O 原子的吸附的可能性较大),减缓了腐蚀过程,逐步形成了一个阻挡层,即所谓“滞后钝化”过程^[8],导致了腐蚀作用停止。这一“滞后钝化”的结果在电性质上表现为在 PA 条件下形成的 PSC 的导电性质是介于半导体和绝缘体之间,具有较大的电阻^[8];而在光学性质上则表现出具有稳定的态结构和不随时间变化的稳定的发射光谱特性。而对于在 DCM 条件下制备的样品则不存在“滞后钝化”效应,但当样品放置在空气中时,表面的悬挂键将吸附 O 或 H_2O 中的 H 离子,随着时间的增加,这种吸附将增加,从而引起发射光谱强度随时间的增加而减小。

此外,在 PSC 样品的表面积相同、测量条件相同的情况下,在 DCM 条件下制备的 p 型 α -PSC 的 PL 谱的强度要比在 PA 条件下制备的 p 型 α -PSC 的 PL 谱的强度要强,但在我们另外制备的几组样品中这一差别并不明显。我们认为这一现象与在 DCM 条件下刚形成的 PSC 膜时的褐色膜有关。这一层褐色膜很易脱落^[13],以前制备的几组样品中,我

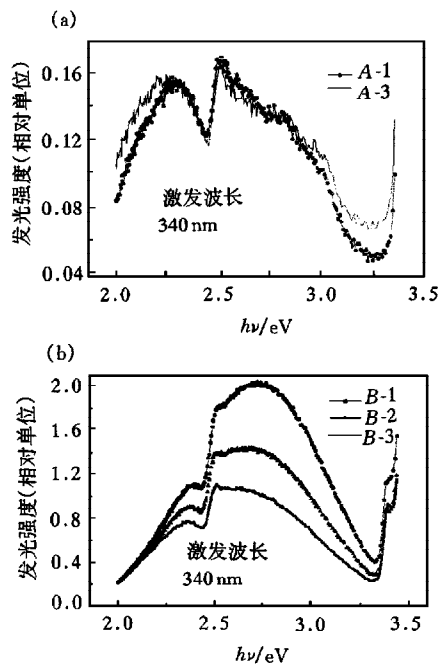


图3 PSC 样品的 PL 谱随放置在空气中的时间变化关系 (a)为 PA 条件下制备样品的 PL 谱,(b)为 DCM 条件下制备样品的 PL 谱

们发现这一层脱落较为明显,而现在这一组则较不明显. 这一层褐色膜是 H_2SiF_8 的污染或是包含有 SiO_2 氧化层,还有待于进一步研究.

4 讨 论

(1) 首次报道了用 PA 和 DCM 条件下形成的 p 型 α -PSC 在 1.9—3.6 eV 之间的 PL 谱,观察到在 2.35 eV, 2.50 eV 和 2.70 eV 及 3.4 eV 附近存在发射峰,前者来自于带隙中深的辐射中心间的复合,而后者则可能来自于量子限制效应的贡献.

(2) 研究了不同的制备条件下形成的 p 型 α -PSC 的 PL 谱的稳定性,在 PA 条件下有稳定的发射光谱特性,它来自于“滞后钝化”效应,而在 DCM 条件下制备的样品则不存在“滞后钝化”效应,导致 PL 谱的强度随时间的增加而减少.

(3) 在 DCM 条件下制备的 p 型 α -PSC 的 PL 谱的强度要比在 PA 条件下制备的 p 型 α -PSC 的 PL 谱的强度要强,这是否与 H_2SiF_8 的污染或与 SiO_2 氧化层有关,其原因还有待于进一步研究.

本工作为韩-中科技人才交流合作项目(1997)的一部分,得到了韩国科技政策研究所(STEPI)的经费资助(No:780-073),在此表示深切的谢意.韩国国立公州大学物理系全锺铉硕士和李起源,在样品制备和 AFM 测试中给予了帮助,化学系李太浩参加了样品制备,在此表示感谢.

- [1] Light Emission from Silicon, edited by J. C. Vist, L. T. Canham and W. Lang. *Special Issue of J. Lumin.* **57** (1993).
- [2] Reuben T. Collins, Philippe M. Fauchet and Micheal A. Tischler, *Physics Today*, **24**, January, 1997.
- [3] J. S. Shor, R. M. Osgood, and A. D. Kurtz, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 2836.
- [4] Takahiro Matsumoto, Jun Takahashi, Teruyuki Tamaki, Toshiro Futagi, Hidenori Mimura and Yoshihiko Kanemitsu, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 226.
- [5] A. O. Konstantinov, A. Henry, C. I. Harris and E. Janzen, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 2250.
- [6] V. Petrova-Koch, O. Sreseli, G. Polisski, D. Kovalev, T. Muscik and F. Koch, *Thin Solid Films*, **255**(1995), 107.
- [7] A. M. Danishevskii, V. B. Shuman, A. Yu. Rogachev and P. A. Ivanov, *Semiconductors*, **29**(1995), 1106.
- [8] A. O. Konstantinov, C. I. Harris and E. Janzen, *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 2699.
- [9] J. S. Shor, L. Bemis, A. D. Kurtz, I. Grimberg B. Z. Weiss, M. F. MacMillan and W. J. Choyke, *J. Appl. Phys.*, **76**(1994), 4045.
- [10] J. S. Shor, L. Bemis, A. D. Kurtz, M. F. MacMillan, W. J. Choyke, I. Grimberg and B. Z. Weiss. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **137**(1993), 193.
- [11] V. Lehman and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 856.
- [12] J. S. Shor, X. G. Zhang and R. M. Osgood, *J. Electrochem. Soc.*, **129**(1992), 1213.
- [13] M. F. MacMillan, R. P. Devaty, W. J. Choyke, D. R. Goldstein, J. E. Spanier and A. D. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, **80** (1996), 2412.

STUDY OF PHOTOLUMINESCENCE SPECTRUM IN p-TYPE α -POROUS SILICON CARBIDE

DU YING-LEI¹⁾²⁾ LEE KI-HWAN²⁾ WU BAI-MEI³⁾ JIN YONG-YOU⁴⁾

1)(*Fundamental Physics Center, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

2)(*Department of Chemistry, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea*)

3)(*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

4)(*Department of Physics, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea*)

(Received 2 November 1997; revised manuscript received 6 April 1998)

ABSTRACT

The photoluminescence (PL) spectra from p-type α -porous silicon carbides prepared under UV photo-assisted process and under dark-current condition are investigated in detail. Emission bands with peak energies of 2.35, 2.50, 2.70, and 3.43 are resolved. The PL stability in time and the PL difference arising from different tuning excitation energies are studied. It is found that the PL spectra of the α -porous silicon carbide depend strongly on the preparation conditions for electrochemical etching. The PL spectrum of the sample prepared under photo-assisted process has an enhancement on the lower-energy side of the emission; on the contrary, another one under dark-current condition has an enhancement at the higher energy side, and the former stability is better than the latter one, and the latter PL intensity decreases with the increase of the time in the air. The reasons about these differences are discussed.

PACC: 7855; 8160