

多孔硅衬底上溅射沉积 SiC:Tb 薄膜的光致发光行为*

徐大印 刘彦平 何志巍 方泽波 刘雪芹 王印月†

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2003 年 10 月 13 日收到 2004 年 1 月 2 日收到修改稿)

在多孔硅衬底上用射频溅射法沉积了非晶的 SiC:Tb 薄膜. 对样品在 N_2 中进行了不同温度的退火处理. 用傅里叶红外变换谱分析了样品的结构. 用荧光光谱仪测试了样品的光致发光. 在紫外、可见光区域观测到了强的发光峰. 发现随着衬底加热温度和样品退火温度的变化, 发光峰有明显的强度变化和微弱的蓝移现象. 分析了产生这种现象的机理. 得出了紫外区域的发光峰是由于氧缺乏中心引起的, 而可见区的发光是由于 Tb 离子产生的.

关键词: 碳化硅, 光致发光, 氧缺乏中心, 多孔硅

PACC: 6855, 3320L

1. 引 言

多孔硅材料自从问世以来一直受到人们的关注. 20 世纪 90 年代发现了多孔硅强可见光致发光现象以后^[1], 多孔硅更成为研究的热点之一. 多孔硅由于制备条件的不同, 可以在不同波段发光, 如: 红光^[1]、蓝光、绿光^[2]、紫外等. 但是多孔硅的物理、化学稳定性较差^[3,4], 且其制备环境是在液相下进行的, 不利于工业上的大规模应用. 克服多孔硅上述缺点已成为研究者关注的问题.

SiC 材料具有优越的物理、化学特性, 如宽禁带、高临界击穿电场等, 被视为许多领域中最具发展潜力材料之一^[5,6].

稀土元素 Tb 由于其 +3 价离子能够在可见光区域发光, 而且发光比较稳定, 也是被研究较多的材料之一.

在多孔硅上沉积不同厚度的薄膜, 由于纳米量级多孔硅受到量子限制效应的强烈影响, 所制备薄膜必将显示与普通硅衬底迥然不同的性质. 这方面已经有相关研究报道, Chen 等^[7]在多孔硅衬底上沉积 PZT 薄膜, 获得了可见的蓝光发射. 而且利用溅射法沉积的 SiC 薄膜还可以提高多孔硅衬底的稳定性, 有利于在工业上的应用. 因此对这方面的研究

无论对于理论研究和实际应用都是很重要的.

本文利用射频溅射法在多孔硅衬底上共溅射沉积非晶的 SiC 掺 Tb 薄膜, 并研究了发光特性和发光机理.

2. 实 验

用阳极电化学腐蚀法在单晶硅上以不同腐蚀电流密度条件制备多孔硅衬底. 所用的溶液是氢氟酸与乙醇的混合液, 比例为 $C_2H_5OH:HF = 1:1$. 阳极电流密度为 $40\text{--}70\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 衬底是电阻率约为 $1\ \Omega\text{cm}$ 的 p 型(111)单晶硅. 多孔硅衬底制备后, 用去离子水反复冲洗, 然后在空气中干燥.

薄膜的制备是在 rf-450 型射频溅射仪上进行的. 溅射电压为 2.6 kV, 溅射气体是纯度为 99.99% 的高纯 Ar 气, 预真空为 $1.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$, 溅射气压为 1.5 Pa. 将小块的稀土 Tb 放在非晶的 SiC 靶上进行共溅射, 溅射时间从 2.5 到 60 min 不等, 溅射速率约为 $0.1\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. 样品制备后分别在 N_2 气中 500—900℃退火 1 h. 对处理后的样品进行了光致发光测试. 所用的仪器是岛津公司生产的 RF-5301 型荧光光谱仪, 激发波长为 220.0 nm. 用傅里叶红外变换 (FTIR) 谱分析了样品的结构, FTIR 是在 NICOLET NEXUS670 FTIR 仪上进行的.

* 国家自然科学基金(批准号: 50272027)资助的课题.

† 通讯联系人.

3. 结果与讨论

图 1 是样品的 FTIR 谱图. 图 1 中曲线 1、曲线 2、曲线 3 所对应样品的衬底都是多孔硅. 阳极电流密度是 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 腐蚀时间都是 20 min, 溅射时间为 10 min. 样品 1 溅射时, 衬底没有加热, 对样品没有进行退火处理. 样品 2 溅射时, 衬底没有加热, 样品在 N_2 中 700°C 退火 1 h. 样品 3 溅射时, 衬底加热 350°C , 制备后在 N_2 气中 700°C 退火 1 h. 图 1 中波数在 800 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Si—C 伸缩振动引起的. 曲线 1、曲线 2、曲线 3 在 800 cm^{-1} 附近的峰位分别是 $795.12, 805.17, 809.15 \text{ cm}^{-1}$. 图中在 1580 cm^{-1} 附近的弱吸收来源于 Tb^{3+} 离子^[8,9], 由此看出我们制备了 SiC:Tb 薄膜. 图中 $1100\text{—}1000 \text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰是与多孔硅衬底有关的 Si—O—Si 的对称伸缩振动引起的. 对应的峰位分别是 $1042.12, 1067.02, 1070.20 \text{ cm}^{-1}$. 随着衬底温度和退火温度的升高向高波数变化. 由中心力模型, Si—O—Si 键振动吸收峰($\omega_4(\text{TO}_3)$)的频率是 Si—O—Si 键角的函数, 用公式表示为

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{m_0}(1 - \cos\theta) + \frac{4\alpha}{3m_{\text{Si}}},$$

式中 ω 是 $\omega_4(\text{TO}_3)$ 吸收峰的频率, α 是 Si—O—Si 键伸缩振动常数, θ 是平均 Si—O—Si 键键角, m_0 和 m_{Si} 分别是氧和硅原子质量^[8]. 由此式可以看出, ω 的增加会导致 θ 角的增大. 因而波数的增加表明, Si—O—Si 键角在衬底加热时较未加热时有了一定形变, 当样品退火后键角的形变加剧, 即 Si—O—Si 网络结构有了很大变化^[10]. 图 1 曲线 2 在 1170.86 cm^{-1} 、曲线 3 在 1149.22 cm^{-1} 处分别有一个吸收峰, 这两个吸收峰来源于 SiO_2 网络结构的周期性变化, 表明样品已经具有一定的网络结构.

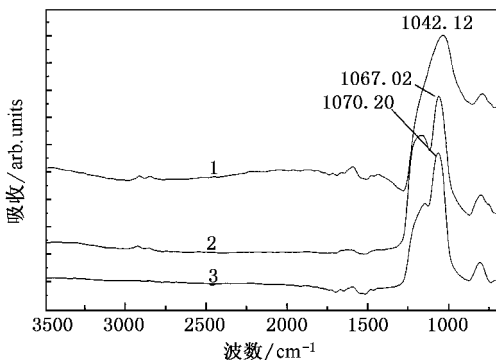


图 1 样品的 FTIR 谱

图 2 是不同衬底上薄膜的光致发光谱图. 图 2 曲线 1、曲线 2、曲线 3 对应样品的衬底均为多孔硅, 阳极电流密度分别为 $30, 40, 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 其他条件如上所述. 曲线 4 对应样品的衬底为抛光的单晶硅衬底, 晶向是 111 方向. 两组衬底用共溅射法制备 a-SiC:Tb 薄膜时的条件相同, 衬底均加热 350°C , 溅射时间 10 min. 所有样品在溅射后均在 N_2 中 700°C 退火 1 h.

从图 2 可以看出: 曲线 1、曲线 2、曲线 3、曲线 4 在 370 nm 附近都有一个明显的发光峰, 曲线 2、曲线 3 在 270 nm 附近各有一个发光峰, 曲线 1 在此区间有一个宽的波包, 曲线 4 则没有. 在 $270, 370 \text{ nm}$ 附近发光峰强度都随着腐蚀多孔硅衬底电流密度的增加而增强. 270 nm 附近发光峰的强度随着电流强度的增加而迅速增强. 曲线 2 在 270 nm 附近的发光峰强度低于 370 nm 附近的发光峰强度, 而曲线 3 在 270 nm 附近的发光峰强度则明显强于它在 370 nm 附近的发光峰强度. 由图 2 还可以看出 $270, 370 \text{ nm}$ 附近的发光峰都随着电流强度的增加向短波方向移动, 有蓝移现象产生, 但是移动只有几纳米. 曲线 2 在 560 nm 附近还有一个比较弱的发光峰. 来源于 Tb^{3+} 离子的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁^[11,12], 这是 Tb^{3+} 离子的特征发射峰.

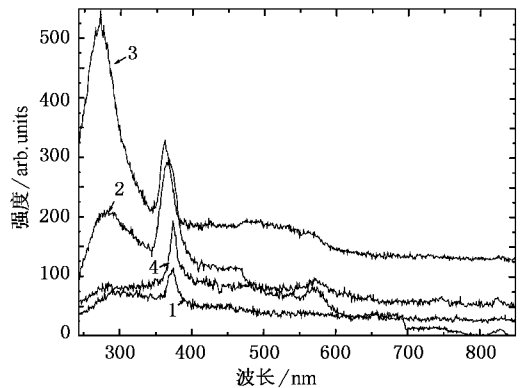


图 2 不同衬底薄膜的光致发光谱图

图 3 是不同制备、处理条件样品的光致发光谱图. 图 3 曲线 1、曲线 2、曲线 3 对应样品的衬底都是用 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 阳极电流密度制备的多孔硅. 其中曲线 1 对应样品制备时衬底没有加热, 样品制备后没有退火. 曲线 2 对应样品制备时衬底加热 350°C , 样品制备后没有退火处理. 曲线 3 对应样品制备时衬底加热 350°C , 样品在 N_2 中 700°C 退火 1 h. 样品溅射时间是 10 min.

从图 3 可以看出:曲线 1、曲线 2、曲线 3 在 370 nm 附近都有一个发光峰,峰强依次增强.曲线 2、曲线 3 在 270 nm 附近有一个比较宽的发光波包,而曲线 1 则没有.在 270 nm 附近的发光峰的强度同样逐渐增强.

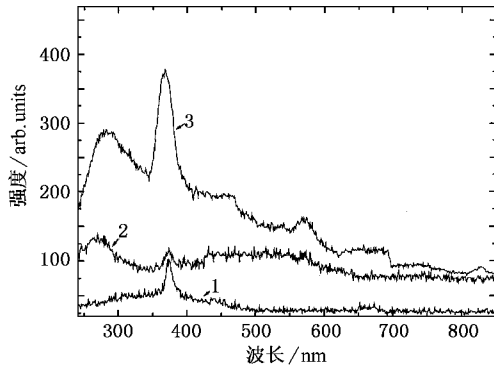


图 3 不同制备、处理样品的光致发光谱图

图 4 是发光峰强度随溅射时间的变化关系曲线,图中的每个点都对应一个样品.制备衬底时的电流密度都为 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,衬底均加热 350°C ,溅射沉积时间如图中所示,样品制备后均在 N_2 中 700°C 退火处理 1 h.图中曲线 1 对应的发光峰 270 nm,曲线 2 对应的发光峰 370 nm.可以看出:曲线 1、曲线 2 的变化趋势都是发光峰的强度随着溅射时间的增加先增大后减小.曲线 1 在溅射时间为 10 min 时达到最大之后迅速减小,曲线 2 在溅射时间为 20 min 时达到最大,然后缓慢减小,减小的趋势不明显.

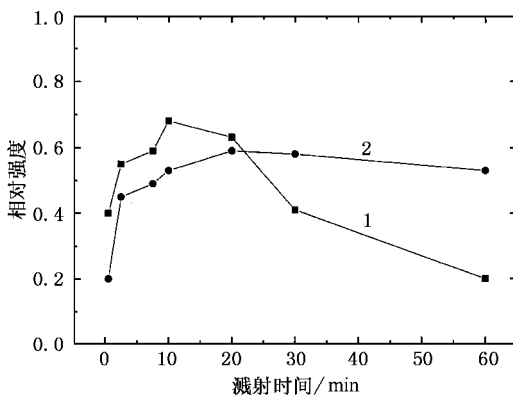


图 4 发光强度随溅射时间的变化曲线

图 2 中曲线 4 对应样品是单晶硅衬底上沉积的 SiC 薄膜.可以看出:在 700°C 退火时,没有出现 270 nm 处的发光峰.而图 2、图 3 中在多孔硅衬底上溅射 SiC:Tb 薄膜在 270 nm 附近则有发光峰.因此,可以

初步推断 270 和 370 nm 附近的发光峰来源不同.我们将图 2、图 3 中 270 nm 附近的发光峰归因于多孔硅衬底中的氧缺乏中心(ODC).

SiO_2 层中的 ODC 有两种^[13-15],一种称为 ODC(I),结构是 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$,另一种称为 ODC(II),结构为 $-\text{Si}\cdot$.两种 ODC 都能引起光致发光谱中 4.5 eV 附近的发光峰.对于 ODC(I)只有在 Si 过量时才会产生^[15].本实验中因为处理条件的不同,两种 ODC 中心都会产生.多孔硅的制备是在液相条件下完成的,那么在其表面形成的不连续的 SiO_2 层会受到很大的内应力, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键将发生扭曲变形,因而 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键较通常体型 SiO_2 材料更容易被破坏,这种情况在多孔硅表面表现得更为明显.同时在其表面处会产生很多 Si 的悬挂键.制备薄膜时,当多孔硅衬底在没有被加热条件下, Ar 离子在电场的作用下溅射靶产生的粒子轰击衬底时,能量不足以使 SiO_2 层上的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键断裂,不能形成 ODC 的前趋体 E' 中心($\equiv\text{Si}\cdot$).因而形成不了 ODC(II).图 3 曲线 1 在 270 nm 附近没有出现发光峰就是这个原因.当多孔硅衬底加热到一定温度时,在热能的作用下, SiO_2 网络中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键发生拉伸变形,在被溅射出的 SiC 粒子的作用下发生断裂,形成 E' 中心 $\equiv\text{Si}\cdot$. E' 中心再从周围的晶格中俘获一个电子,形成 ODC(II).这个 ODC 在受到 5.0 eV 以上的光激发时,基态 S_0 的电子吸收光子跃迁到第一激发单态 S_1 ,第一激发单态的电子在退激的过程中由 S_1 态跃迁到 S_0 态释放光子,这个光子的波长在 260—270 nm 左右.当薄膜在 N_2 气中退火,那么非晶 SiC 与 SiO_2 界面处的部分 $\text{Si}-\text{C}$ 键发生断裂, Si 进入 SiO_2 层中形成 E' 中心.同时,不连续的 SiO_2 层于硅界面处的 Si 也会有很少一部分脱离原晶格的束缚,进入 SiO_2 层.这两部分都会形成 ODC,这样就增加了 ODC 的数量.所以,发光会随着衬底加热温度和退火温度的增加而增强.但是当退火温度达到很高时,在 SiO_2 层中的 ODC 会有部分转化成 Si 的纳米团簇,这样发光中心的数量减少,发光强度会随之降低.同时非晶的 SiC 层中会发生复杂的相分离变化^[16],可能形成 C, Si 的纳米团簇或者形成 SiC 的纳米团簇,镶嵌在非晶的 SiC 层中.这些纳米团簇的形成会抑制 ODC 的形成,从而使 ODC 发光强度明显减弱.但是,这些团簇的形成会在近红外区和蓝绿区产生由于纳米团簇引起的发光^[16].我们

在其他的样品中观察到了类似的发光峰。

图 2 中 270 nm 附近发光峰发生蓝移的原因,来源于多孔硅衬底的纳米量级硅柱的调制作用。在制备多孔硅时,随着阳极电流的增加多孔硅的孔洞增大,凸起的硅柱的尺寸减小^[15]。同时, SiO₂ 的网络结构也会发生变化,这种变化会对 ODC 发光峰的强度和位置产生明显的影响^[15]。SiO₂ 与 Si 的表面积之比增加,即 Si—O—Si 键的数量随着腐蚀电流的增加而增加,同时 SiO₂ 与 Si 之间的应力进一步增大, Si—O—Si 键更容易在外界条件的作用下发生断裂。这样,就表现为图 2 中发光峰的强度随着腐蚀的增加而增强。

图 2、图 3 中在 370 nm 附近的发光峰来源于 SiC 层中的 ODC。此 ODC 产生在溅射过程中,本底真空中的 O₂ 与 SiC 粒子发生反应,在薄膜中形成 Si—O,这样就会在溅射和处理的过程中形成 ODC。图 2 中 370 nm 的发光峰同样也有蓝移现象,这说明多孔硅衬底对这个发光中心也有影响。

图 2 曲线 2 在 565 nm 处的发光来源于 Tb³⁺ 离子的内壳层电子向外壳层的跃迁, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ^[17,18]。本实验中没有发现 Tb 离子的其他发光峰。

图 4 中曲线 1、曲线 2 之所以都随着溅射时间的增加先增强后减小,是由于随着溅射时间的增加薄膜厚度增厚。如前所述,这样在溅射和退火的过程中,都会使 ODC 增加。对 270 nm 的发光峰,当溅射的

膜厚与多孔硅衬底的起伏相近时,发光峰的强度最大。溅射时间继续增加时,ODC 的数量略有增加,由于 270 nm 的发光峰来源于多孔硅衬底,那么随着薄膜厚度的继续增加,激发光穿过薄膜时由于薄膜的吸收强度会有所减弱,而且 270 nm 的发射光在穿透薄膜时,由于吸收同样也会减弱。这种效应远远大于增加的 ODC 对发光强度的影响。因此,发光强度会随着薄膜厚度的继续增加而迅速减小。而来源于薄膜中的 370 nm 发光峰,其发光中心的数量也会随着薄膜厚度的增加而增加。当薄膜的厚度增加到一定时,其 ODC 的数量达到最大。同样由于穿透深度的影响,其强度会略有减小。但是由于这些 ODC 在薄膜中,所以其强度不会随着膜厚的增加而迅速减小。这与前面所得的结果是一致的。

4. 结 论

远紫外(270 nm)区域的光致发光峰来源于多孔硅衬底与薄膜界面处的 ODC。由于量子限域效应的影响,这个区域的光致发光峰随着制备和处理条件的不同会产生明显强度变化和蓝移现象,溅射时间对其强度也会产生明显的影响。370 nm 区域附近的光致发光峰来源于薄膜中的 ODC,多孔硅衬底对其略有影响。Tb³⁺ 离子在可见光区域有发光峰存在,没有发现 Tb³⁺ 对 ODC 产生的光致发光峰有影响。

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Tsybeskov L, Suttugupta S P, Faucret P M 1993 *Solid State Commun.* **95** 429
- [3] Zhao X, Schoenfeld O, Aoyagi Y *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 1290
- [4] Lin J, Yao G Q, Duan J Q *et al* 1996 *Solid State Commun.* **97** 221
- [5] Casdy J B, Johnson R W 1996 *Solid State Elect.* **39** 1409
- [6] Wang Y X, Guo Z, He H P *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 256 (in Chinese) [王玉霞、郭震、何海平等 2001 物理学报 **50** 256]
- [7] Chen Q W, Zhu D L, Wang J *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1018
- [8] Wu G M, Lu H Y *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 10 (in Chinese) [吴广明、鲁鸿雁等 2002 物理学报 **51** 10]
- [9] Ding B D, Gu R A 2001 *J. Rare Earths* **19** 64 [丁邦东、顾仁敖 2001 中国稀土学报 **19** 64]
- [10] Sendova-Vassileva M, Nikolaeva M, Dimova-Malinovska D *et al* 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **81** 185
- [11] Ma Y, Yan K, Yang B *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1361 [马义、闫阔、杨波等 1999 物理学报 **48** 1361]
- [12] Gruber J B, Zandi B, Lozykowski H J *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5127
- [13] Imai H, Arai K 1988 *Phys. Rev. B* **38** 12772
- [14] Uchino T, Takahashi M, Yoko T 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1777
- [15] Rebohle L, von Borany J, Fröb H *et al* 2000 *Appl. Phys. B* **71** 131
- [16] Xu J, Huang X H, Li W *et al* 2002 *Chin. Phys. Lett.* **11** 502
- [17] Gelb L D, Gubbins K E, Radhakrishnan R *et al* 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 1573
- [18] Houbertz R, Memmert U, Behm R J 1998 *Surf. Sci.* **396** 198

The behavior of photoluminescence from SiC:Tb films deposited on porous silicon substrate^{*}

Xu Da-Yin Liu Yan-Ping He Zhi-Wei Fang Ze-Bo Liu Xue-Qin Wang Yin-Yue

(*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(Received 13 October 2003; revised manuscript received 2 January 2004)

Abstract

The SiC:Tb films were deposited on porous silicon substrate by rf sputtering. The samples prepared were annealed in N₂ atmosphere at different temperatures, and Fourier transform infrared has been used to characterize the structure of them. We observed a strong photoluminescence (PL) spectrum at room temperature in the ultraviolet (UV) and visible regions. We found that the UV emission has obvious changed and a slight blue shift was observed with the change of annealing temperature. The UV and visible PLs were attributed to oxygen deficit center (ODC) and Tb³⁺ respectively.

Keywords : SiC, photoluminescence, ODC, porous silicon

PACC : 6855, 3320L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50272027).