

多孔硅的表面碳膜钝化

李宏建, 彭景翠, 颜永红, 瞿 述

(湖南大学 电子材料研究所, 湖南 长沙 410082)

向建南

(湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 报道对多孔硅(PS)进行碳膜(CF)钝化处理的结果。红外吸收光谱表明,经钝化处理样品的表面由Si—C、Si—N和Si—O键所覆盖;荧光光谱表明,经钝化处理的样品较未处理的样品发光强度提高4~4.5倍,且发光峰位明显蓝移;存放实验显示,经钝化处理的样品发光强度稳定、发光峰位不变。这些结果表明,正丁胺可以在多孔硅表面形成优良的钝化碳膜,是一种十分有效的多孔硅后处理途径。

关键词: 多孔硅;碳膜;表面钝化;荧光光谱

中图分类号: O472.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)02-0104-05

1 引 言

硅器件是当代电子工业的基础,其平面技术工艺也非常完善。但由于硅是具有窄的、间接能隙的半导体材料,因此不能有效地发出可见光。直到1990年,室温下发光的多孔硅(porous silicon, PS)的发现为发展硅基光电器件提供了广阔的前景^[1],1996年以PS为基础材料的光电集成电路的实现使得这种前景更加诱人^[2]。但要把PS投入实际应用,还存在不少问题,其中最严重的是PS发光的不稳定性。人们普遍发现在大气环境中存放PS,由于光照等原因,会导致荧光强度衰减。对于新制备的PS,其表面主要是被SiH_x所覆盖,但SiH_x不稳定,在大气和加热条件下H会从PS表面热脱附出来,从而增加PS表面的悬挂键密度,而氧化又会引起缺陷以致形成非辐射发光中心^[3]。为了改善PS发光的稳定性和提高发光强度,国内外许多研究小组对PS进行各种各样的后处理,如对PS进行快速热氧化(RTO)^[4,5]、表面氮钝化^[6]、硫钝化^[7]、表面铁钝化^[8]及低温湿氧化^[9]等。这些后处理方法对于改善PS的发光稳定性都有一定的效果。

本文报道选用含有胺基的正丁胺作碳源,采用射频辉光放电法制备碳膜(CF)钝化PS的结果。经过这种处理的PS发光强度有所增强,并

且具有发光稳定的特征。未处理的PS和经过处理的PS的红外光谱的研究表明,经CF钝化处理的PS层中有Si—C、Si—N和Si—O键存在,这些结构的存在是PS发光稳定性改善和光致发光强度增强的主要原因之一。发光强度增强和发光稳定性提高也说明以上这些结构使得PS层中的表面缺陷和悬挂键密度减少;经钝化处理的PS较未处理的PS发光峰位明显蓝移,认为这是由于碳膜中存在胺基团和氢原子的结果。

2 实 验

2.1 PS的制备

制备PS所用的材料为〈100〉晶向的P型单晶Si,电阻率为5.0~8.5Ω·cm,在其背面蒸Al并在420℃下退火以形成良好的欧姆接触,制备PS用的HF(>40%):C₂H₅OH=1:1的溶液,电流密度10mA/cm²,在25℃下通电10min,制成的PS在紫外灯照射下发红橙光。

2.2 CF的制备

选用含有胺基的正丁胺(CH₃CH₂CH₂CH₂-NH₃)作碳源,采用射频辉光放电法,在等离子体气氛中有胺基(NH)存在。正丁胺经氢氧化钠干燥并蒸馏后,由高纯氢气携带进入反应室,CF分别沉积在硅片衬底和刚制备的PS上。沉积的碳膜厚500nm,沉积条件为载气流量500ml/min,气

收稿日期:1999-08-30;修订日期:1999-11-29

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(98JJY2047)

作者简介:李宏建(1963-),男,湖南常德人,湖南大学材料物理与化学专业博士,目前主要从事薄膜材料物理和复合材料研究。

压 266Pa, RF 放电功率 150~300W。

对硅片衬底 CF 作拉曼和红外光谱分析, PS 衬底 CF 作荧光和红外光谱分析并与未处理的 PS 进行比较。

2.3 测量仪器

拉曼谱仪为 Jobin-Yvon U-1000, 配有 C31034 光电倍增管(冷却至 -25°C), 用 Ar^+ 激光器的 514.5nm 线作激发源, 采用 45° 背散射配置, 照射到样品上的功率为 40mW, 谱仪的分辨本领为 3.7cm^{-1} , 其测量范围为 $350\sim 2200\text{cm}^{-1}$ 。

红外光谱测量采用 WQF-410 付里叶变换红外光谱仪, 它的分辨率为 2cm^{-1} , 波数范围为 $400\sim 4\ 400\text{cm}^{-1}$ 。

荧光光谱测量是用 He-Cd 激光器的 441.6nm 激光激发的, 激光功率为 60mW, 光斑直径约为 1mm, 样品发出的光经单色仪的光栅分光后, 由硅探测器接收, 信号经锁相放大器放大后, 由电子计算机记录和处理。

3 结 果

3.1 CF 拉曼光谱

沉积在硅片上 CF 的典型的拉曼光谱如图 1 所示, 拉曼谱呈现一宽的散射带, 在 $1\ 337$ 和 $1\ 599\text{cm}^{-1}$ 处呈现的两个极值与金刚石 SP^3 本征振动频率 $1\ 332\text{cm}^{-1}$ 和石墨 SP^2 本征振动频率 $1\ 585\text{cm}^{-1}$ 相对照^[10], 以上两个峰值分别漂移了 5 和 14cm^{-1} 。分析表明, 在 CF 中存在着胺基和氢原子。正是 CF 中胺基和氢原子的存在导致 SP^3 和 SP^2 价键发生畸变, 从而引起 CF 中 SP^3 和 SP^2 价键振动频率发生漂移。因此, 认为此处的 $1\ 337\text{cm}^{-1}$ 散射峰与 CF 中 C—H 键的 SP^3 结构相联系, 而 $1\ 599\text{cm}^{-1}$ 处散射峰与 CF 中 C—H 键的 SP^2 结构相联系, CF 中 C—H 键的 SP^3 和 SP^2 结构从 CF 的红外光谱分析得到进一步支持。

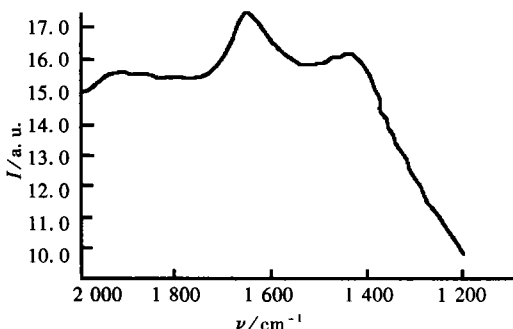


图1 碳膜的典型拉曼光谱

Fig.1 Typical Raman spectrum of carbon film.

3.2 CF 红外光谱

沉积在硅片上 CF 的典型的红外光谱如图 2 所示。图谱中 $3\ 200\sim 3\ 400\text{cm}^{-1}$ 之间宽的吸收峰为 N—H 键伸缩振动吸收, 而迭加在 N—H 键吸收峰上 $3\ 200\text{cm}^{-1}$ 处的吸收为 SP^2 结构的 C—H 键的伸缩振动, $2\ 925\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰表征畸变的 SP^3 结构的碳氢杂化键。这一吸收峰越强, CF 中 SP^3 结构的碳氢杂化键越多^[11], $1\ 641\text{cm}^{-1}$ 处的吸收为 N—H 键的变形振动吸收。 $455\sim 780\text{cm}^{-1}$ 的吸收为 C—H 键的变形振动。

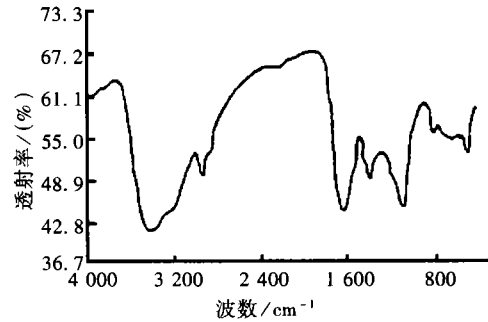


图2 碳膜的典型的红外光谱

Fig.2 Typical IR spectrum of carbon film.

3.3 PS 荧光光谱(PL 谱)

图 3 是 PS 未经处理的样品 a 和经钝化处理的样品 b 的 PL 谱, 由样品 b 的 PL 谱可以看出, 其发光强度有较大的提高, 约为未经处理的 PS 样品 a 的发光强度的 4~4.5 倍, 而其 PL 谱峰位有明显的蓝移, 与未经处理的样品相比蓝移约 30nm。

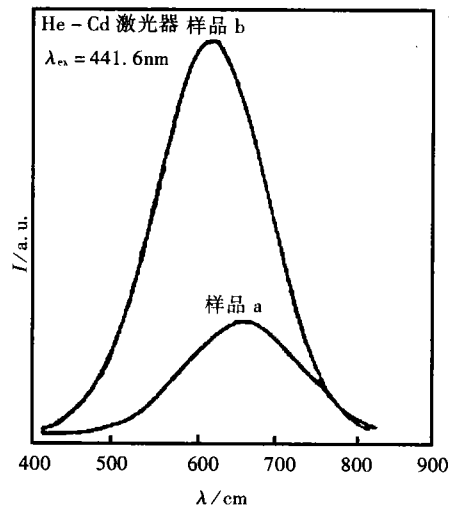


图3 样品 a、b 的荧光光谱

Fig.3 PL spectra of sample a, b.

3.4 PS 存放实验

图 4 给出未经处理的样品 a 和经过钝化处理的样品 b 在大气中存放 50 天的荧光光谱, 测量条件

与图 3 的荧光谱测量时相同。曲线 a 为未经处理的 PS 样品的 PL 谱, 曲线 b 为经 CF 钝化的样品的 PL 谱, 曲线 c、d 分别为样品 a、b 在大气中存放 50 天后的 PL 谱, 由图 4 可知, 未经钝化的 PS 在空气中存放, 会导致由光照等原因引起的氢脱附增加 Si 悬键, 表现为 PL 谱峰强度明显衰减, 且 PL 峰位蓝移约 25nm; 而经钝化的样品 b 在大气中存放 50 天以后, 所测得的 PL 谱基本不衰减, 且 PL 峰位不变。

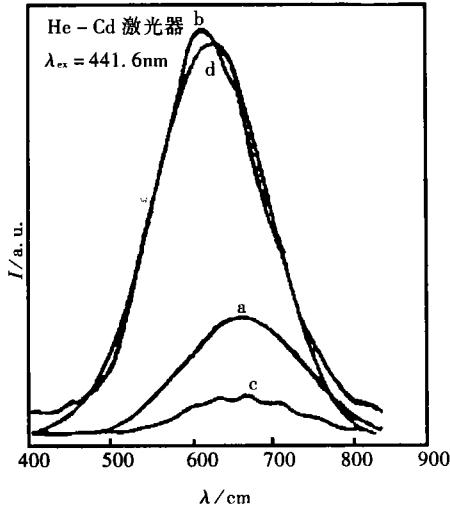


图 4 样品 a、b 存放 50 天后的荧光光谱

Fig. 4 PL spectra of the sample a, b after storing in atmosphere for 50 days.

3.5 PS 红外光谱

图 5 给出未经处理的样品 a 和经过钝化处理的样品 b 的红外吸收光谱。采用透射法进行测量, 扫描次数为 300 次。样品 a、b 均从一块大片的 PS 上分割而得。在所测量的波数范围内样品 a 观察到 6 个主要吸收峰, 样品 b 观察到 8 个主要吸收峰, PS 样品 a 的主要吸收峰中 2 114.4 和 2 089.8 cm^{-1} 的结构来自 SiH_2 和 SiH 的伸张模 (stretching mode) 振动^[12], 位于 909.37 cm^{-1} 处的结构来自 SiH_2 的剪式模 (scissors mode) 振动^[13], 位于 662.50 和 621.57 cm^{-1} 的结构分别来自 SiH_2 和 SiH 的形变模 (deformation mode) 振动^[14], 1 106.2 cm^{-1} 被指认为 SiO_2 键, 由此可以看出, 样品 a 的表面主要是 SiH_x 覆盖着, 这与其他文献的报道一致。样品 b 的红外吸收光谱中出现 5 个新的或明显增强的峰, 其中波数在 1 178.1 cm^{-1} 的吸收峰被指认为 SiO_2 , 很有意义的是波数在 930 ~ 1 080 cm^{-1} 之间有一个展宽的吸收峰, 在 1 162.5 和 1 650 cm^{-1} 出现两个较小的吸收峰, 反

复试验发现, 这三个吸收峰的大小与辉光放电功率成正比, 我们指认前者为展宽的 $\text{Si}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰^[15], 而后两个小吸收峰则为 $\text{Si}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰^[6]。测量结果表明: 1. 在 PS 层的表面存在较强的 $\text{Si}-\text{C}$ 和 $\text{Si}-\text{O}$ 键, 但随着离上表面越深, $\text{Si}-\text{N}$ 键份额增加; 2. 因为 NH_3 在不同的温度下有不同的分解率, 并随着温度升高分解率可达 99.9%, 所以实验中发现随着 RF 放电功率的增大, 在 PS 钝化层中 $\text{Si}-\text{N}$ 键份额相对增加。

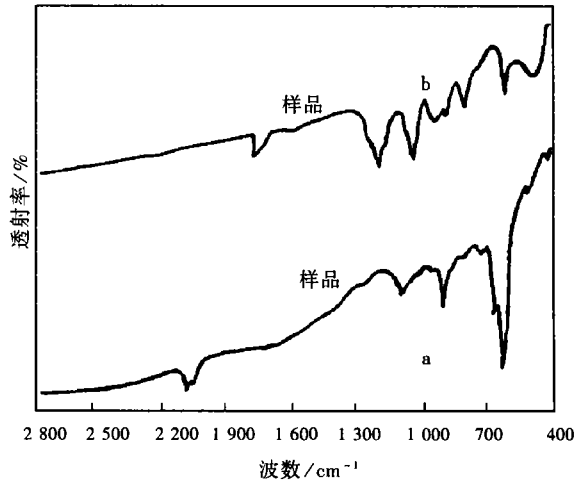


图 5 未经钝化的 PS(a) 和经过钝化的 PS(b) 的红外光谱
Fig. 5 IR spectra of the treated sample (b) and the sample (a) without the treatment.

比较图 5 中的样品 a 和 b 可以看出, 经过 CF 钝化处理的 PS (b) $\text{Si}-\text{H}$ 大量减少, 而被 $\text{Si}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 键代替; 与未经处理的 PS (a) 作比较, 经钝化的 PS 的 $\text{Si}-\text{O}$ 键也有明显增加, 这是由于残留在真空中的氧在 CF 钝化过程中参与了对 PS 的钝化。经 CF 钝化处理的 PS 表面被 $\text{Si}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 键饱和, 从而提高了 PL 的强度和稳定性。

4 讨 论

根据 PS 红外吸收峰的分析, 对 C、N 与 Si 的成键过程可以做如下解释: 在反应室中 SiH 键中 H 将部分脱附而形成悬挂键, 由于辉光放电使碳膜中部分 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 键断裂, 而 C、N 和 Si 的悬挂键结合, 形成稳定的 $\text{Si}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{N}$ 键结构, 从而饱和了 Si 悬挂键, 有效地减少了非辐射发光中心^[3]。

PS 的红外吸收谱表明, 比较钝化处理前后的 PS 层中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键数目, 可以看出经钝化处理后

的 PS 层中的 Si—O 键数目比处理前增多了,它来自真空腔体中的残余氧。因此我们采用碳膜钝化方法还兼有低温干法氧化功能。

PS 大气存放实验结果表明,经处理的 PS 的发光强度不衰减和发光峰位不移动,与钝化过程中形成了 Si—C、Si—N 和 Si—O 键结构的稳定性密切相关。这三种键的基本组成分别为 SiO₂、SiC、Si₃N₄。

PS 荧光光谱结果表明,经钝化处理后的 PS 发光强度明显增强,谱线峰位有较大蓝移。我们认为:发光强度的明显提高是经碳膜钝化的多孔硅中同时存在较稳定的 Si—C、Si—N 和 Si—O 键,减少了非辐射发光的 Si 悬挂键;谱线峰位有较大蓝移是因为 CF 中存在胺基团的氢原子,导致 SP³ 和 SP² 价键发生畸变,从而引起 CF 中 SP³

和 SP² 的价键振动频率发生漂移。

5 结 论

选用含有胺基的正丁胺、采用射频辉光放电制备碳膜对多孔硅(PS)进行钝化处理,在一定程度上提高了 PS 的可见光强度并伴随着发光峰位的较大蓝移,存放实验说明它具有很好的发光稳定性。我们认为:发光强度和发光峰位稳定性的提高是碳膜钝化处理的多孔硅中同时存在较稳定的 Si—C、Si—N、Si—O 键,而发光峰位的较大蓝移则是由于碳膜中胺基团和氢原子的存在。实验表明,利用碳膜对 PS 进行后处理是一种有效的新途径。

致谢 本工作的完成得到了中国科学院化学所钟发平教授的指导和帮助,在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:1046-1048.
- [2] Hirschman K D, Tsybeskov L, Duttugupta S P, et al. Photoluminescence and electroluminescence in partially oxidized porous silicon [J]. *Nature* (London), 1996, **384**: 338-341.
- [3] Wang X, Shi G, Zhang F L, et al. Critical conditions for achieving blue light emission from porous silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**:2363-2365.
- [4] Petrova-koch V, Muschik T, Kux A, et al. Rapid-thermal-oxidized porous Si - The superior photoluminescent Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 943-945.
- [5] Y. Kanemitsu, T. Futagi, T. Matsumoto, et al. Visible electroluminescence from pn junction type $\mu\text{c-SiC}$ /porous Si/C-Si structure [J]. *Phys. Rev.*, 1994, **B49**: 14732-14739.
- [6] Li Gubo, Zhang Fulong, Chen Huajie, et al. Surface passivation of light-emitting porous silicon by nitride [J]. *Acta Physica Sinica*, 1996, **45**: 1232-1238.
- [7] Liu Xiaobing, Xiong Zuhong, Yuan Shuai, et al. A new method for post-treatment of porous silicon: Sulfur passivation by microwave-plasma assistance [J]. *Acta Physica Sinica*, 1997, **46**: 2059-2065.
- [8] Li Sinjian, Zhan Yuheng. Nondegrading photoluminescence in porous silicon [J]. *Physics*, 1999, **28**: 195-197.
- [9] Chen Huajie, Zhang Fulong, Fan Honglei, et al. Improving the stability of porous silicon photoluminescence by damp oxidation [J]. *Acta Physica Sinica*, 1996, **45**: 297-303.
- [10] Kupp E R, Drawl W R, Spear K E, et al. Interlayers for diamond-coated cutting tools [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1994, **68-69**, 378-383.
- [11] Rach Martinu L, Gujirathi S C, et al. Synthesis of diamond from methane and nitrogen mixture [J]. *Surface and Coating Technology*, 1992, **54**: 275.
- [12] Venkateswara Rao A, Ozanam F, Chazalivcl J N, et al. In situ infrared study of the silicon surface in HF electrolyte [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**: 153-158.
- [13] Wagner H, Butz R, Backes U, et al. Hydrogen vibrations on Si(111) [J]. *Solid State Commun.*, 1981, **38**: 1155-1157.
- [14] Gupta P, Colvin V L, George S M. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surface [J]. *Phys. Rev.*, 1988, **B37**: 8234-8240.
- [15] Liu Yuzhen, Huang Yunlan, Shi Wanquan, et al. A study of blue emission from nano SiC powders [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20**: 50-55 (in Chinese).

Surface Passivation of Porous Silicon by Carbon Film

LI Hong-jian, PENG Jing-cui, YAN Yonghong, QU Shu

(*The Institute of Electronic Materials, Hunan University, Changsha 410082, China*)

XIANG Jian-nan.

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

Abstract

By using n-butylamine as carbon resource, a layer of carbon film is covered on the porous silicon(PS) surface by means of radio frequency glow discharge. Raman spectra and IR spectra of the carbon film indicate that there are amino-groups and hydrogen atoms in the carbon film. IR spectra exhibit that the surface of the treated sample is mainly covered with Si—C Si—N and Si—O. Compared with the sample without the treatment, the photoluminescence(PL) intensity of the treated sample is 4~4.5 times stronger, and the 30nm blueshift of the PL peak was observed experimentally; furthermore, the intensity decay and the blueshift of the PL peak has not been observed after storing for 60 days in the atmosphere. It is presented that the enhancement of the PL intensity and stability of the treated sample is due to the existence of Si—C, Si—N and Si—O on the PS surface simultaneously, and blueshift of the PL peak is attributed to amino-groups and hydrogen atoms in the carbon film. The results show that carbon films can be an excellent passivation films on porous silicon and may be good to the practical application.

Key words: porous silicon; carbon film; surface passivation; fluorescence spectra