

文章编号 : 0253-2239(2001)06-0753-04

金刚石膜/多孔硅复合材料的性能表征

王林军 夏义本 居建华 范轶敏 张文广 莫要武 史伟民 桑文斌

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 201800)

摘要: 提出了一种新颖的多孔硅表面钝化技术, 即采用微波等离子体辅助的化学气相沉积(MPCVD)方法在多孔硅上沉积金刚石薄膜。采用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱仪和荧光分光光度计对多孔硅及金刚石膜的表面形貌、结构和发光特性进行了表征。结果表明采用微波等离子体化学气相沉积法可在多孔硅基片上形成均匀、致密、性能稳定且对可见光具有全透性的金刚石膜。金刚石膜与多孔硅的复合, 大大稳定了多孔硅的发光波长和强度, 同时增强了多孔硅的机械强度。

关键词: 多孔硅; 金刚石薄膜; 表面钝化; 光致发光

中图分类号: TN204 文献标识码: A

1 引 言

自从 1990 年 Canham^[1]观察到多孔硅(PS)的可见光发射以来, 其研究热潮正以惊人的规模在全世界扩展, 多孔硅的发光开拓了多孔硅在全硅基光电子技术中的应用潜力, 然而, 多孔硅进入工业应用前还有许多问题需要解决。多孔硅发光的主要问题是其不稳定^[2, 3]。多孔硅露置在空气中其表面对发光起一定贡献的 Si-H_x 键容易断裂留下 Si 悬挂键, 而 Si 悬挂键是一种有效的非辐射复合中心, 导致发光强度的迅速衰减。另外露置在空气中的多孔硅容易氧化, 引起发光峰形、波长及强度的变化。而且多孔硅机械强度差, 这使多孔硅的应用受到一定程度的限制。因此为稳定多孔硅的发光, 必须控制多孔硅的表面状态。许多表面钝化技术已被尝试, 如阳极氧化^[4]、快速热氧化处理(RTO)^[5, 6]等, 但这种通过氧化来钝化表面, 会使一部分多孔硅层转化成 SiO₂, 减少了多孔硅的量。

本文提出了一种新颖的多孔硅表面钝化技术, 即在多孔硅表面沉积一层金刚石薄膜。低压化学气相沉积(CVD)金刚石膜是一种绝缘性好、耐热冲击、抗辐射并对可见光具有全透性的高性能材料^[7, 8]。其禁带宽度一般在 3 eV~5 eV 之间, 对 225 nm 到 25 μm 范围内的光都具有很好的透过性; 电阻率高达 10¹⁴ Ω·cm, 其电子和空穴的迁移率非常高; 热导率高达 1100 W/m·K; 热膨胀系数非常小, 为 0.8×10⁻⁶/°C; 维氏硬度高达 6000 kg/mm²~

10000 kg/mm²; 且化学性能稳定, 能耐硝酸和氢氟酸腐蚀。本文尝试采用微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)方法在多孔硅基片上形成均匀、致密、性能稳定且对可见光具有全透性的金刚石膜, 探索金刚石膜钝化多孔硅表面和提高多孔硅机械强度的可能性, 期望获得稳定的多孔硅发光。

2 实验过程

采用阳极氧化法制备多孔硅。阳极是 P 型(111)Si 片, 其电阻率为 2 Ω·cm~3 Ω·cm, 阴极为石墨。电解液为 V_{HF}:V_{C₂H₅OH} = 1:1 (体积比), 电流为 20 mA/cm²~100 mA/cm², 电解时间为 5 min~20 min。

采用微波等离子体化学气相沉积法在上述多孔硅基片上沉积金刚石膜。沉积过程分预沉积、成核和生长三个阶段进行。每个阶段典型的实验参数见表 1。

Table 1. Typical conditions for the growth of diamond film on porous silicon by MPCVD method

	predeposition	nucleation	growth
substrate temperature/°C	800~850	800~850	800~850
system pressure/Pa	2000	3000	3000
H ₂ flux/SCCM	100	100	100
CH ₄ flux/SCCM	0	3~5	0.5~2
DC bias voltage/V	0	-150	0
time/min	15~20	90	30 h

用 Hitachi M850 荧光分光光度计测量了多孔硅及复合材料的光致发光光谱, 激发源为氙灯经分光后产生的单色光, 测量所得谱线均未经光谱响应曲

线校准。样品的表面形貌采用 AP1090 原子力显微镜 (AFM) 和 KYKY2000 扫描电子显微镜 (SEM) 进行测量。采用拉曼光谱仪和 D/MAX-3C 型衍射仪测量了复合材料的拉曼散射光谱和 X 射线衍射谱。

3 结果与讨论

3.1 多孔硅及金刚石膜的表面形貌

图 1 给出了采用原子力显微镜观察到的多孔硅的表面形貌。从图中可以发现多孔硅的孔径约为 $20\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$, 且分布较为均匀。由于多孔硅层在白光下为黄褐色或灰色, 与衬底硅单晶颜色不同, 所以测量多孔硅层的厚度可以采用磨角法, 测量结果表明其厚度约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。在多孔硅表面的孔洞处金刚石将优先成核。一般来说多孔硅的表面积比未处理的抛光 Si 片大 600 倍^[9], 其上存在大量的 Si 悬挂键, 容易与碳原子形成化学键。特别是在对多孔硅基片施加负偏压的情况下, 金刚石的成核密度将大大增加。

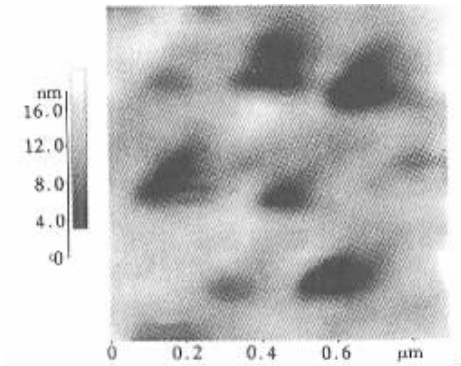


Fig. 1 AFM image of PS surface

图 2 给出了在多孔硅基片上金刚石沉积膜的扫描电子显微镜照片。金刚石膜显示较好的均匀性, 晶粒大小在 $2\text{ }\mu\text{m} \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 。



Fig. 2 SEM micrograph of diamond film surface grown on PS

3.2 X 射线衍射谱

图 3 给出了金刚石膜与多孔硅复合后的 X 射线

衍射谱。在衍射角 $2\theta = 28.5^\circ$ 处的衍射峰对应于 Si 的 (111) 特征峰, 其余几个峰对应于金刚石的 (111) (220) (311) (400) 和 (331) 特征峰, 所有衍射峰位数据与 JCPDS 卡片吻合很好。很明显采用微波等离子体化学气相沉积法可在多孔硅表面形成多晶金刚石, 但大部分形成的金刚石是 (111) 金刚石, 与 Si 衬底的取向一致。另外我们看到多孔硅的主要结构仍然是 (111) 单晶硅。在 (111) Si 主衍射峰根部存在着展宽, 这是由于硅晶粒在多孔硅中的无序性增加造成的。

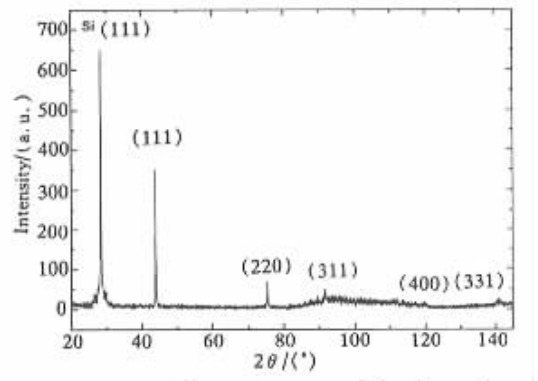


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the diamond film grown on porous silicon

3.3 拉曼光谱

图 4 给出了多孔硅与金刚石膜复合后的激光拉曼光谱。从图中可以看到 1332 cm^{-1} 处的拉曼散射峰明显 [半高宽 (FWHM) 为 12 cm^{-1}], 与天然金刚石相的拉曼特征峰 (1332.5 cm^{-1}) 偏差甚小, 毫无疑问在多孔硅表面存在金刚石成分。同时表征石墨相或无定型碳相的 1550 cm^{-1} 附近的峰包较小, 表明在多孔硅表面上已形成了结晶良好的金刚石相。在 512 cm^{-1} 处的峰对应于多孔硅, 与单晶 Si 的特征峰 (520 cm^{-1}) 相比有所移动, 这是由于多孔硅的多孔性引起的。

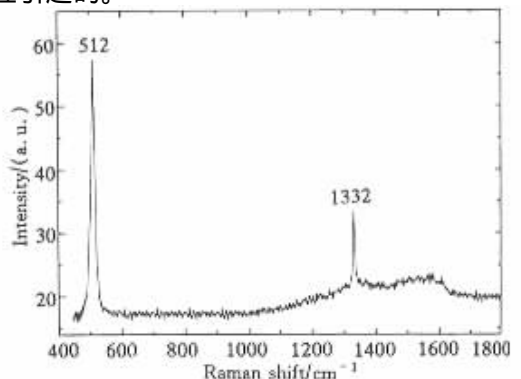


Fig. 4 Raman spectrum of the diamond film grown on porous silicon

3.4 光致发光特性

图 5 给出了新鲜多孔硅、在空气中露置 48 小时后的多孔硅以及和金刚石膜复合后的室温光致发光光谱。发光光谱测量中采用的激发波长均为 360 nm。从图中可以看到新鲜获得的多孔硅的发射峰值波长在 730 nm 处,在空气中露置 48 小时后多孔硅的光致发光(PL)峰位移至 680 nm。多孔硅的红光发射来源至今无确切的解释,但普遍认为是与多孔硅表面的 Si-H 键和 Si-O 键有关。新鲜多孔硅表面由于含有大量的 Si-H 键而发射红光。当在空气中露置一段时间后,由于 Si-H 键容易断裂,引起 H 原子的脱附。同时 Si 悬挂键吸附 O 原子,使 Si-O 键含量增大,引起发射峰值波长的蓝移。

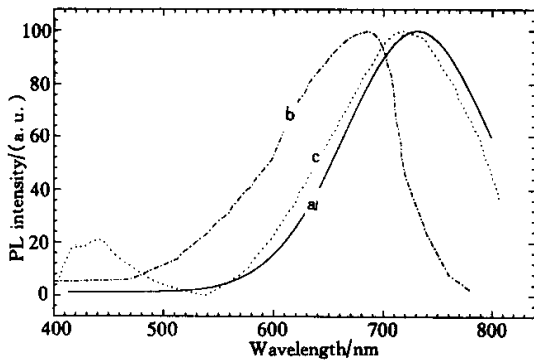


Fig. 5 Photoluminescence spectra of fresh PS (a), stored PS (b) and diamond film/PS (c)

新鲜多孔硅与化学气相沉积金刚石膜复合后的发射峰值波长存在弱蓝光和强红光两个发射带,峰值波长分别在 440 nm 和 717 nm 处。由于在多孔硅基片上金刚石成核过程中对多孔硅进行了 H 等离子体刻蚀,极大地增强了多孔硅表面 Si 悬挂键与 H 原子的结合,即孔洞内表面具有大量的 Si-H 键,发射光谱中 717 nm 处的红光发射带应该来源于与 Si-H 键有关的发光中心。与空气中露置 48 小时多孔硅相比较,金刚石膜/多孔硅复合材料的红光发射峰位移动较小,表明采用化学气相沉积金刚石钝化膜可以保留多孔硅的发光特性。对于 440 nm 处的弱蓝光发射,可以这样来解释: H 等离子体刻蚀有效去除了多孔硅表面由于露置空气中而产生的氧化层 SiO₂,因此复合材料的发光不大可能来自 Si-O 键的作用;另外,高能 H 原子轰击多孔硅表面,一定程度上增大了孔洞尺寸,同时相应减小了硅柱的大小。发射光谱中 440 nm 处的蓝光发射很可能归功于纳米硅柱中电子-空穴的带-带复合,由于量子尺寸效应导致蓝光发射。

我们发现多孔硅与金刚石膜复合后其发光强度有所降低,为新鲜多孔硅发光强度的 80% 左右。这可能是由于在金刚石膜沉积过程中在多孔硅和金刚石膜间形成石墨或无定形的碳层,产生非辐射复合中心。而且在表面处不同取向的金刚石微晶产生发射散射,一定程度上降低了光发射收集效率。另外金刚石膜中存在一定数量的晶粒间界,而晶粒间界极易吸收杂质或其它缺陷,这些杂质或缺陷某种程度上会对从多孔硅发射的光进行吸收。所有这些都降低发光强度。虽然与新鲜多孔硅相比有 20% 左右的发光衰减,但是复合材料的发光强度随时间基本没有衰减。我们比较了两个样品的发光强度随时间的衰减情况(图 6 所示),发现在空气中露置 15 天后没有化学气相沉积金刚石钝化膜的样品发光衰减了一半,而采用化学气相沉积金刚石膜钝化后的样品发光强度几乎没有变化,表明采用化学气相沉积金刚石钝化膜可以有效地稳定多孔硅的发光波长及发光强度。

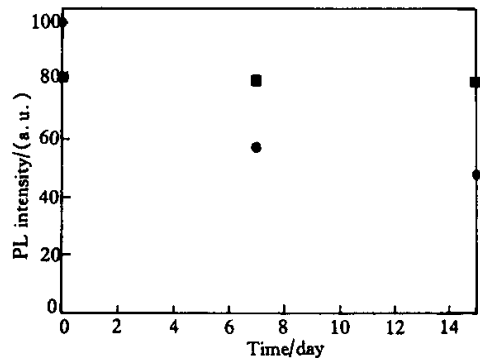


Fig. 6 Changes of PL intensities of stored PS (●) and diamond film/PS (■)

另外,由于化学气相沉积金刚石膜具有众所周知的高硬度,将其应用到多孔硅表面上可大大提高多孔硅的机械强度,使多孔硅层不至于受到破损。这些表明化学气相沉积金刚石膜可以成为一种有效的多孔硅表面钝化膜。

结论 本文采用微波等离子体辅助的化学气相沉积法在多孔硅上沉积金刚石薄膜。采用原子力显微镜、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪和拉曼光谱仪对多孔硅及金刚石膜的表面形貌和结构进行表征,结果表明采用微波等离子体化学气相沉积法可在多孔硅基片上形成均匀、致密、性能稳定且对可见光具有全透性的金刚石膜。

对金刚石膜/多孔硅复合材料的发光测量表明,

采用化学气相沉积金刚石膜保留了多孔硅的发光波长和强度,提高了多孔硅的发光稳定性,同时增强了多孔硅的机械强度,可以作为一种有效的多孔硅表面钝化膜。

参 考 文 献

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10):1046~1048
- [2] Tischer M A, Collins R T, Stahis J H *et al.*. Luminescence degradation in porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(15):639~641
- [3] Hadj Zoubir N, Delatour T, Burneau A *et al.*. Interpretation of the luminescence quenching in chemically etched porous silicon by the desorption of SiH₃ species. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(1):82~84
- [4] Muller F, Herino R, Ligeon M *et al.*. Surface passivation: a critical parameter for the visible luminescence of electroxidised porous silicon. *J. Luminescence*, 1993, **57**: 111~115
- [5] Prokes S M, Carlos W E. Oxygen defect center red room temperature photoluminescence from freshly etched and oxidized porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(4): 2671~2674
- [6] Gardelis S, Hamilton B. The effect of surface modification on the luminescence of porous silicon. *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**(9):5327~5333
- [7] Kalish R. Ion-implantation in diamond and diamond films: doping, damage effects and their applications. *Appl. Surface Science*, 1997, **117/118**:558~569
- [8] Gildenblat G S, Grot S A, Badzian A. The electrical properties and device applications of homoepitaxial and polycrystalline diamond films. *Proc. IEEE*, 1991, **79**(5): 647~668
- [9] Lin V S Y, Motesharei K, Dancil K P S *et al.*. A porous silicon-based optical interferometric biosensor. *Science*, 1997, **278**(5339):840~843

Characterization of CVD Diamond Film/Porous Silicon Composite

Wang Linjun Xia Yiben Ju Jianhua Fan Yimin Zhang Wenguang Mo Yaowu
Shi Weimin Sang Wenbin

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 201800)

(Received 30 September 1999; revised 1 April 2000)

Abstract: A novel passivation technology of porous silicon (PS) surface, i. e., depositing diamond film on the PS surface by microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPCVD) method, was developed. The morphologies, structure and photoluminescence (PL) of porous silicon and diamond film were characterized using atomic force microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectrometer and PL spectrometer. The results indicated that the homogeneous and dense diamond film could be obtained by MPCVD method on PS, which stabilized greatly the luminescent wavelength and intensity, and moreover enhanced the mechanical strength of PS.

Key words: porous silicon; diamond film; passivation; photoluminescence