

激光诱导多孔硅晶格畸变的 Raman 光谱和 光致发光谱研究*

梁二军 昆明举

(郑州大学河南省激光应用技术重点实验室, 郑州 450052)

(2001 年 5 月 12 日收到 2001 年 6 月 8 日收到修改稿)

研究了掺钛水热法制备多孔硅的 Raman 光谱和光致发光谱. 实验发现, 当激光功率较低时, 多孔硅的 Raman 光谱在略低于 520cm^{-1} 附近表现为一锐的单峰, 和晶体硅的 Raman 光谱类似. 随激光功率增大, 该单峰向低波数移动, Raman 和光致发光峰的强度与激光强度的一次方成正比. 当激光功率增大到一定值时, 该单峰分裂成两个 Raman 峰, 光致发光谱的强度突然增大, 与激光强度之间不再满足一次方的关系, 位于低波数一侧的 Raman 峰随激光功率增大进一步向低波数移动. 多孔硅 Raman 光谱随激光功率的变化是由于激光诱导多孔硅的晶格畸变, 导致 LO 和 TO 模的简并解除引起的. 同时, 激光诱导晶格畸变可能使多孔硅由线性变为非线性光学材料, 而且具有非常大的光致非线性吸收系数. 更重要的是, 多孔硅的 Raman 光谱和光致发光谱随激光功率变化的现象是可逆的, 这可能预示着多孔硅一些新的应用.

关键词: 多孔硅, Raman 光谱, 光致发光

PACC: 7830, 7855

1 引 言

多孔硅在可见光波段的光致发光现象的发现^[1], 引起了人们的极大兴趣. 人们对多孔硅的制备方法、发光机制和性能进行了大量的研究. 许多研究工作表明^[2-5], 多孔硅存放于空气中或受光照时, 会导致荧光强度衰减和发光峰位蓝移. 目前普遍认为这种现象起源于多孔硅表面 Si-H 键钝化层的破坏及氧化所引起的纳米硅尺寸的减小^[2, 5, 6]. 为了提高 PS 发光的稳定性, 需要对新制备出来的多孔硅样品进行后处理^[7], 如表面氮钝化、表面硫钝化、低温湿氧化和快速热氧化等. 另外, 电化学腐蚀法制备的多孔硅样品均匀性差, 导致不同位置发光强度和发光波长不同^[8]. 多孔硅发光的不稳定性和不均匀性是影响其应用的两个主要因素. 最近我们利用水热法并在化学腐蚀液中加入适量的元素钛, 制备出了发光均匀性和发光稳定性都很好的多孔硅^[9]. 在空气中存放和高温下退火实验表明, 这种方法制备的多孔硅发光峰位不蓝移, 发光强度不衰减, 因此不需要

后处理.

Raman 光谱常被用来研究多孔硅的结构特性, 但有些文献^[10-12]报道的多孔硅的一阶 Raman 光谱中具有一个位于 510 或 520cm^{-1} 附近的单峰, 然而, 另一些文献^[8, 13-16]报道的 Raman 光谱中除了低波数一侧的非对称 Raman 带以外, 在 520cm^{-1} 附近还有一个 Raman 峰. 不同作者得到的结果不同, 而且对这两个峰的归属尚没有统一的观点, 因此还需要进一步的研究. 这对于正确理解多孔硅的 Raman 散射特性和利用 Raman 光谱来表征多孔硅的性质都非常重要. 本文报道掺钛水热法制备的多孔硅的 Raman 光谱和光致发光谱及其随激光功率的变化.

2 实 验

腐蚀液成分为 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 5:1:4:1$ 的混合溶液, 所用试剂为 $\text{HF}:40\text{wt}\%$, $\text{HNO}_3:65\text{wt}\%$. 钛含量可控制在 $0.02-0.30\text{mol/l}$. 为克服化学腐蚀法的重复性差和样品的不均匀性, 在配制溶液时分两步进行. 首先将适量的钛粉加入稀释的

* 河南省高等学校创新人才基金(批准号:1999-125)和国家自然科学基金(批准号:19904011)资助的课题.

HF 水溶液(HF:H₂O = 5:2)中并密闭,此时由于钛与 HF 发生剧烈的反应而放出大量的热.待含钛的 HF 水溶液冷却至室温后,再加入 HNO₃,H₂O 和 C₂H₅OH.这样可以避免由于钛与 HF 剧烈反应而引起的 HNO₃ 的分解,同时也使得腐蚀过程便于控制.将电阻率为 1—1.5Ω·cm、晶向为(100)的 B 掺杂 p 型硅片放入配制好的溶液中进行腐蚀,温度为 21℃.腐蚀后的样品用去离子水冲洗,室温下空气中自然晾干.由于钛的参与使最佳化学腐蚀时间大为缩短,约为不掺钛时的 1/3.

用 Renishaw RM2000 型显微 Raman 光谱仪来测试多孔硅的 Raman 光谱和光致发光谱,激发波长分别为 Ar⁺ 激光器的 514.5nm 和 He-Ne 激光器的 632.8nm,照射在样品上的激光功率约为 0.6—6.0mW.

3 结果与分析

图 1 曲线 a 为 514.5nm Ar⁺ 激光激发下晶体硅的 Raman 光谱,曲线 b—d 则是不同功率的 514.5nm 激光激发下掺钛化学腐蚀法制备的多孔硅同一位置处的 Raman 光谱.从图 1 可以看出,晶体硅的 Raman 峰为一单峰,位于 520cm⁻¹,半高宽约为 4cm⁻¹;当功率较低时,多孔硅的 Raman 峰也表现为一单峰,其位置相对于晶体硅向低波数移动,位于 516cm⁻¹,半高宽变为 5.9cm⁻¹,相对于晶体硅有明显展宽(如图 1 曲线 b 所示),与纳米晶的 LO 声子量子限域效应相一致;当激光功率增大到某一值时,在低波数出现一新的 Raman 带,而且该 Raman 带随激光功率的增大而红移(向低波数移动)(如图 1 曲线 c 和 d 所示).

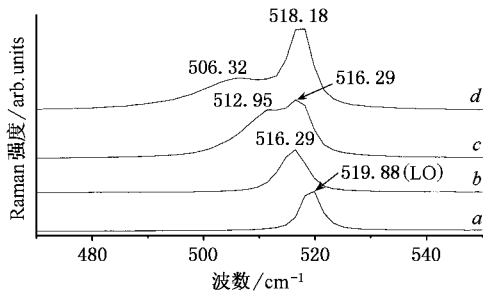


图 1 514.5nm Ar⁺ 激光激发下 c-Si(曲线 a)和多孔硅(曲线 b—d)的 Raman 光谱.曲线 b—d 所对应的激光功率分别为 1.5, 3 和 6mW

试时,得到了类似的结果.图 2(a)给出用 He-Ne 激光器的 632.8nm 波长激发时多孔硅的 Raman 光谱随激光功率的变化.从图 2(a)可以看出,随激光功率的增大,多孔硅的 Raman 峰逐渐向低波数移动,且半高宽增大.当激光功率为 0.6mW 时,峰值位于 518.8cm⁻¹,半高宽为 4.5cm⁻¹;当激光功率为 1.5mW 时,峰值位于 515.6cm⁻¹,半高宽变为 5.9cm⁻¹;当激光功率增大至 3.0mW 时,多孔硅的 515.6cm⁻¹的 Raman 峰变为两个分离的 Raman 带,其中一个 Raman 带较弱,位于 520cm⁻¹,半高宽为 4cm⁻¹,另一个 Raman 带位于 500cm⁻¹,半高宽为 17cm⁻¹.另外还注意到,多孔硅低波数的 TA 模随激光功率有明显变化.当激光功率为 0.6, 1.5 和 3.0mW 时,该 TA 模分别位于 304, 301 和 290cm⁻¹.

图 2(b)为不同功率激发下多孔硅另一位置的

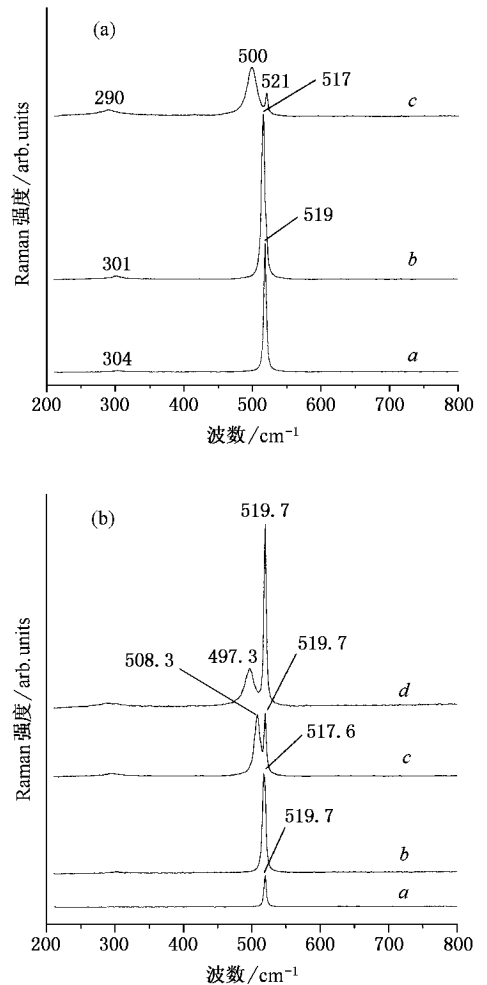


图 2 632.8nm He-Ne 激光激发下多孔硅的 Raman 光谱.曲线 a—d 所对应的激光功率分别为 0.6, 1.5, 3.0 和 6.0mW

采用不同波长的激光对样品的不同位置进行测

Raman 光谱. 图中曲线 *a* 和 *b* 的 Raman 峰的半高宽分别为 3.9 和 5.9cm^{-1} , 曲线 *c* 和 *d* 中 Raman 峰分裂为两个, 位于低波数一侧的 Raman 峰的半高宽分别为 10.5 和 16.8cm^{-1} . 综上所述, 多孔硅的 Raman 光谱随激光功率的变化存在一个阈值, 当激光功率低于这一阈值时, 随激光功率的增大, Raman 峰的位置向低波数移动, 谱线展宽, 强度与激光强度呈线性关系; 当激光功率超过这一阈值时, Raman 光谱发生突变, 515cm^{-1} 的 Raman 峰突然分裂成两个, 低波数的 Raman 峰随激光功率的增大而红移, 并进一步展宽 (如图 2b 所示); Raman 散射的强度与入射光的强度之间的线性关系不再存在, 而且低波数的 TA 模 (300cm^{-1} 附近) 也发生大的红移; 另外, 还发现多孔硅的 Raman 光谱随入射激光功率的变化是一个完全可逆的过程.

许多研究组对多孔硅的 Raman 光谱进行过研究, 但不同研究组报道的结果不同, 对 Raman 光谱的分析尚没有统一的观点. 在 $500\text{—}520\text{cm}^{-1}$ 范围内, 有些作者仅观察到一个宽而非对称的 Raman 峰, 此 Raman 峰的频移比晶体硅的 Raman 频移低, 而另一些作者则观察到两个 Raman 峰, 一个位于 520cm^{-1} 附近, 另一个宽的 Raman 带位于低波数一侧. 目前普遍认为位于低波数的宽带来自多孔硅的 Raman 散射, 其频移比晶体硅的低是由于多孔硅中硅颗粒的有限尺寸效应引起的. 人们常常用这个 Raman 峰的频移和线宽来计算多孔硅中硅颗粒或硅量子线的尺寸. 在标准的声子限域模型中^[17,18], Raman 谱线形状和位移与纳米晶的平均尺寸有关, 当晶粒尺寸小于 30nm 时, 光学声子的空间波函数被局域化, 不再是平面波, 因而 Raman 散射过程不再局限于 $q=0$ 声子态, 使 $q\neq 0$ 的声子也变为 Raman 活性的. 由于布里渊区中心 Γ 点附近光学声子的振动频率 ω 随波矢 $q = \pm 2\pi/L$ 的增大而减小, 所以晶粒尺寸越小, Raman 峰的红移 (向低波数方向移动) 越大. 随峰的红移, 谱线展宽, 且不对称性增加, 谱线形状可用下式描述:

$$K(\omega) = \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2/4a)}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^3 q, \quad (1)$$

式中 q 的单位为 $2\pi/a$, L 的单位为 a , $a = 0.357\text{nm}$ 为硅的晶格常数, Γ_0 为晶体硅的 LO 声子的谱线宽度 (约为 3.6cm^{-1}), L 为球形纳米晶的直径. $\omega(q) = A - Bq^2$, 其中 $A = 520.5\text{cm}^{-1}$, $B = 120\text{cm}^{-1}$. Tsu 等人^[8]研究了电化学腐蚀法制备的同一多孔硅样品不

同位置处的 Raman 光谱, 在其中一个位置只观察到一个 Raman 峰, 位于 519cm^{-1} , 而在另外一个位置处观察到两个 Raman 峰, 一个较强, 位于 518cm^{-1} , 另一个较弱, 位于 510cm^{-1} . 这两个 Raman 峰分别被认为多孔硅的 LO 和 TO 声子模. 他们所用的激光波长为 457.9nm , 功率为 50mW . Sui 等人^[10]则只在 $508\text{—}510\text{cm}^{-1}$ 附近观察到一个 Raman 峰, 半高宽约为 $32\text{—}42\text{cm}^{-1}$, 与探测的位置有关. 他们利用 (1) 式计算出多孔硅中硅颗粒的直径为 2.9nm . 我们注意到他们所得到的多孔硅的 Raman 光谱的信噪比较低, 当 520cm^{-1} 的 Raman 信号较弱时 (如图 2a) 曲线 *c* 很可能被噪声所淹没. 根据他们所得到的半高宽并和本文的结果相比较, 我们认为这是可能的. Salcedo 等人^[11]研究了多孔硅的 Raman 光谱和光致发光光谱的偏振效应, 在 510cm^{-1} 观察到一半高宽为 40cm^{-1} 的 Raman 峰, 并认为这是晶体硅的一阶 Raman 声子模向低波数移动的结果. 如果按照量子限域模型, 可计算出硅晶粒的尺寸为 3.1nm , 这样的晶粒尺寸对应的 Raman 峰的半高宽为 15cm^{-1} , 与他们观察到的结果相差甚远. 这一结果导致他们得出了硅纳米晶表面上硅基化合物发光的机制. Kuzik 等人^[12]用 514.5nm 7mW 的 Ar^+ 激光研究了多孔硅微型腔的 Raman 散射增强. 在不同的入射角下所得到的 Raman 光谱为一位于 520cm^{-1} 附近的单峰. 这个单峰应该与图 1 曲线 *b* 和图 2a) 曲线 *a* 及 *c* 相同, 和 Sui 及 Salcedo 所观察到的单峰的来源不同. Moreno 等人^[19]研究了在不同氧化状态下多孔硅断面不同深度处的 Raman 光谱和荧光光谱, 并利用标准的声子限域模型计算了多孔硅的晶体尺寸, 但该文没有给出具体的 Raman 光谱. Zhang 等人^[13]研究了电化学阳极氧化法制备的多孔硅在不同波长 (756.1 , 514.5 , 488.0 , 476.5 和 457.9nm) 激发下的 Raman 光谱, 发现 520cm^{-1} 的 Raman 峰随激发波长的变短而减弱, 甚至消失, 只剩下 509cm^{-1} 的宽 Raman 带. 他们认为这是由于穿透深度随波长的减小而减小引起的, 因此他们得到了 509cm^{-1} 的 Raman 峰是多孔硅的固有 Raman 峰, 而 520cm^{-1} 的 Raman 峰来自晶体硅基底. 但这些实验结果尚存在一些不确定因素 (1) 该文没有给出不同激发波长下的激光功率 (2) 这组实验用到了 Ar^+ 激光器、染料激光器和掺钛蓝宝石激光器, 难以保证激光作用于样品完全相同的位置 (3) 很难保证激光在样品上的聚焦情况完全相同. Lee 等人^[14]研究了电化学阳极氧化法制

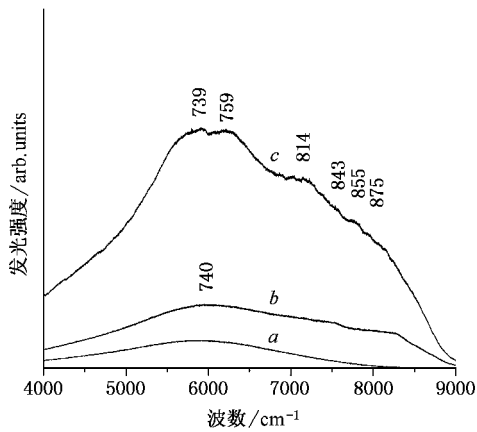
备多孔硅从中心到边沿不同位置处的 Raman 光谱, 激光波长为 514.5nm, 功率为 200mW. 他们发现从中心到边沿 520cm^{-1} 的 Raman 峰逐渐减弱, 而 500cm^{-1} 附近的 Raman 峰逐渐变强, 其半高宽约为 20cm^{-1} . 他们将 500cm^{-1} 的 Raman 峰指认为非晶相硅的 Raman 散射, 而将 520cm^{-1} 的 Raman 峰指认为类晶相硅的 Raman 散射. 他们认为在阳极化过程中再沉积硅的微结构是晶体和氢化非晶硅的混合物. 事实上, 该低波数的 Raman 峰的位置并非固定在 500cm^{-1} , 而是从中心到边沿逐渐向低波数移动至 500cm^{-1} 附近. 该实验中多孔硅不同位置处的 Raman 光谱不同, 说明样品的均匀性很差, 另外实验过程中很难保证不同点处的聚焦情况(功率密度)完全相同. Wu 等人^[15]研究了激光照射时间对阳极氧化法所制备多孔硅的 Raman 光谱的影响, 随激光照射时间的增加, 低波数的 Raman 峰从 500cm^{-1} 附近逐渐移到 510cm^{-1} , 而高波数的 Raman 峰基本不变. 所用激光为 Ar^+ 激光器的 514.5nm 线, 功率分别为 14 和 18mW. 这些作者认为低波数 Raman 峰移动是由于小颗粒纳米晶因光照而消失引起的. 他们将高低波数的两个 Raman 峰分别指认为声子波矢 $q \neq 0$ 处的 LO 和 TO 声子模. 最近, Andrews 等人^[16]用 Ar^+ 激光的 488.0nm 波长激发, 在 514.5cm^{-1} 观察到一个单峰, 用 514.5nm 波长激发, 在 Raman 谱中也观察到双峰, 一个位于 517.6cm^{-1} , 另一个位于 521cm^{-1} . 所用激光功率约为 40mW. 高波数的峰被证明来自 Ar^+ 激光器的 528.7nm 的等离子线. Sood 等人^[20]也观察到了 521cm^{-1} 的 Raman 峰, 但没有给出指认.

在所有这些对电化学腐蚀法制备的多孔硅的 Raman 光谱研究中, 有些观察到的是双峰, 一个位于 520cm^{-1} 附近, 另一个位于 $500\text{—}510\text{cm}^{-1}$ 之间, 有些观察到的是在 520cm^{-1} 附近或 $500\text{—}510\text{cm}^{-1}$ 之间的单峰. 需要指出的是, 电化学腐蚀法制备的多孔硅样品非常不均匀, 不同位置处的微观结构有很大差别; 不同研究组或同一研究组所使用的激光波长、功率不同, 聚焦情况(焦距和离焦量或光斑大小)各异, 因此到达样品处的功率密度不同, 这可能是导致各研究组得到不同的观察结果和结论的主要原因. 在本文的实验中, 图 1 和图 2 中各条曲线都是在样品的同一位置上获得的, 而且保证了完全相同的聚焦情况, 因此各条曲线的差别是由于激光功率的不同而引起的. 图 1 和图 2 表明, 多孔硅在 $490\text{—}521\text{cm}^{-1}$ 范围内 Raman 光谱表现为单峰还是双峰依赖于激光

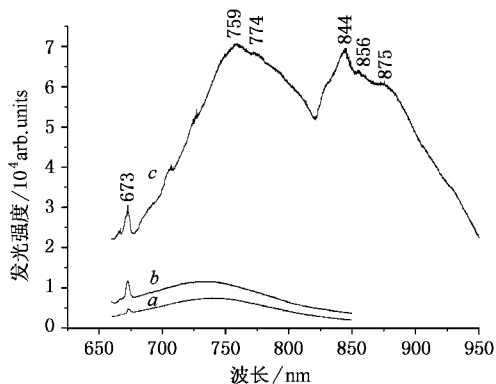
功率, 当激光功率较低时, 表现为位置略低于 520cm^{-1} 的单峰, 当激光功率较高时, 此单峰分裂为两个峰, 位于低波数一侧的 Raman 峰随激光功率的增大而向低波数移动并伴有半高宽的增加. 因此, 我们认为将低波数的 Raman 峰指认为多孔硅或非晶相的固有 Raman 峰, 或将其指认为由于有限尺寸效应而引起晶体硅的 LO 声子模向低波数的移动, 而将高波数的 Raman 峰归结为晶体硅基底的 Raman 峰均是不恰当的. 另外, 这个低波数 Raman 峰的位置和半高宽依赖于激光功率, 用它来计算多孔硅的尺寸显然不合适. 因为多孔硅的 Raman 光谱随激光功率变化的现象是可逆的, 所以不能用激光诱导多孔硅层中硅的氧化或非晶化来解释 Raman 峰的分裂和移动. X 射线光电子能谱分析表明, 这种方法制备的多孔硅发光稳定性提高的主要原因是制备过程中形成的原位氧钝化, 而且表面氧化物主要是 SiO_2 .

现在来探讨多孔硅的 Raman 光谱随激光功率变化的原因. 从本文的实验结果可以看出, 多孔硅层中的硅具有晶体特征, 当激光功率较小时, $q \approx 0$, LO 和 TO 声子模是简并的, 只能观察到一个 Raman 峰, 其位置略低于 520cm^{-1} ; 随激光功率的增大, 由于热效应, 使硅晶粒发生畸变, 导致 LO 和 TO 声子模逐渐解除简并, 以致完全分离. 在这种情况下, 可以将 520cm^{-1} 附近和 $500\text{—}510\text{cm}^{-1}$ 附近的 Raman 峰分别归属为多孔硅的 LO 和 TO 声子模的 Raman 散射. 多孔硅的这种光致畸变不仅会导致 LO 和 TO 模的分离, 而且也会使 TA 模(300cm^{-1} 附近)向低波数移动. 观察到的 Raman 峰值随功率增大而引起的附加移动 $\Delta\omega_{\text{obs}}$ 来自两部分贡献. 当激光功率增大时, 引起局域温度升高, 使晶粒变大, 声子的空间限制效应的变化引起一个附加的 Raman 移动 $\Delta(\Delta\omega_{\text{conf}})$, 同时晶格膨胀引起的应变使 Raman 峰产生附加移动 $\Delta\omega_{\text{stress}}$, 因此有 $\Delta\omega_{\text{obs}} = \Delta(\Delta\omega_{\text{conf}}) + \Delta\omega_{\text{stress}}$. 晶粒变大时 $\Delta(\Delta\omega_{\text{conf}}) > 0$, $\Delta\omega_{\text{stress}} < 0$, 因此图 1 和图 2 所给出的 TA 模和 TO 模随激光功率增大而向低波数移动的大小反映了空间限域效应和应变的相对贡献. 这里应变引起的 Raman 峰移动是主要的.

图 3 给出多孔硅的光致发光谱随激光功率的变化. 与 Raman 光谱一样, 光致发光谱随激光功率的变化也存在突变阈值和可逆性. 当激光功率低于阈值时, 光致发光谱随激光功率的变化是线性的, 如图 3 曲线 a 和 b 所示; 当激光功率超过阈值时, 光致发光谱发生突变, 如图 3 曲线 c 所示, 这时光致发光谱



(a) 激光波长为 514.5nm, 功率为 1.5mW(曲线 a); 3.0mW(曲线 b); 6mW(曲线 c)



(b) 激光波长为 632.8nm, 功率为 0.6mW(曲线 a); 1.5mW(曲线 b); 3.0mW(曲线 c)

图3 多孔硅的光致发光谱

的强度显著增强, 和激光功率之间不再是一次方的关系, 而且在荧光光谱中出现了多个荧光带. 我们认为激光功率的增大不仅会引起多孔硅的晶格畸变, 还会导致其光致非线性吸收系数随激光功率的增大而增大, 从而使光致发光谱的强度与激光强度之间不再满足线性关系.

4 结 论

本文研究了多孔硅在不同激光功率下的 Raman 光谱和光致发光谱, 发现当激光功率增大到某一值时, Raman 光谱在 520cm^{-1} 附近的单峰分裂为双峰, 光致发光谱的强度显著增强, 并分裂为多个发光峰. 随激光功率增大, 引起了多孔硅的晶格畸变, 使 LO 和 TO 声子模产生分裂. 晶格畸变使多孔硅由线性转变为光致非线性材料, 引起非线性吸收系数增大, 导致光致发光谱的明显增强. 多孔硅的光致 Raman 和荧光光谱的突变及其可逆性可能潜在一些新的应用, 如有可能发展成为一种光学双稳态器件或作为可调谐激光器的工作介质, 作为光致发光材料可以通过光致非线性效应来获得不同波长的发光和提高发光强度等.

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1046.
- [2] L. T. Canham, M. R. Holton, W. Y. Leong, C. Pickering, J. M. Keen, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 422.
- [3] A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Callcott, *J. Appl. Phys.*, **82**(1997), 909.
- [4] D. A. B. Miller, *Nature*, **384**(1996), 307.
- [5] D. W. Cooke, B. L. Bennett, E. H. Famum, W. L. Huts, K. E. Sickafus, J. F. Smith, J. L. Smith, T. N. Taylor, P. Tiwari, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 1663.
- [6] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 639.
- [7] X. B. Liu *et al.*, *Acta. Phys. Sin.* **46**(1997), 2059 (in Chinese) [刘小兵等, *物理学报* **46**(1997), 2059].
- [8] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 112.
- [9] E. J. Liang, Y. D. Du, M. J. Chao, J. Wang, *Spectrosc and Spectral Analysis* **21**(12)(2001) (in Chinese) [梁二军、杜远东、晁明举、王军, *光谱学与光谱分析* **21**(12)(2001)].
- [10] Z. Sui, P. P. Leong, I. P. Herman, G. S. Higashi, H. Temkin, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2086.
- [11] W. J. Salcedo, F. J. R. Fernandez, J. C. Rubim, *J. Raman Spectrosc.*, **30**(1999), 29.
- [12] L. A. Kuzik, V. A. Yakovlev, G. Mattei, *Appl. Phys. Lett.*, **75**(1999), 1830.
- [13] S. L. Zhang, Y. Hou, K. S. Ho, B. Qian, S. Cai, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 4963.
- [14] H. J. Lee, Y. H. Soo, D. H. Oh, K. S. Nahm, E. K. Suh, Y. H. Lee, H. J. Lee, Y. G. Wang, K. H. Park, S. H. Chang, E. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 855.
- [15] X. L. Wu, F. Yan, M. S. Zhang, D. Feng, *Phys. Lett.*, **205A**(1995), 117.
- [16] G. T. Andrews, J. Zuk, R. Goulding, H. Kieft, M. J. Clouter, N. H. Rich, *Can. J. Phys.*, **75**(1997), 473.

- [17] I. H. Campbell , P. M. Fauch , *Solid State Commun.* , **58**(1986) , 739. Gonzalez-Velasco , R. Guerrero-Lemus , J. M. Martinez-Duart , *Appl. Phys. Lett.* **71**(1997) , 2166.
- [18] R. Tubino , L. Piseri , G. Zerbi , *J. Chem. Phys.* **56**(1972) , 1022. [20] A. K. Sood , K. Jayaram , D. V. S. Muthu , *J. Appl. Phys.* , **72**
- [19] J. D. Moreno , F. Agullo-Rueda , E. Montoya , M. L. Marcos , J. (1992) , 4963.

LASER-INDUCED LATTICE DEFORMATION OF POROUS SILICON REVEALED BY RAMAN AND PHOTOLUMINESCENCE SPECTROSCOPIES*

LIANG ER-JUN CHAO MING-JU

(Henan Key Laboratory of Laser Technology and Applications , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China)

(Received 12 May 2001 ; revised manuscript received 8 June 2001)

ABSTRACT

Raman and photoluminescence spectroscopies for the porous silicon prepared in a hydrothermal solution with addition of titanium have been studied. Only a sharp single band near 520cm^{-1} appears in the Raman spectrum of the porous silicon when the exciting laser power is low and shifts to the red side with the increase of the laser power. If the laser power is increased to a critical value, the Raman band splits into two bands while the photoluminescence band splits also and the intensity of it increases enormously. We assign the two Raman bands to the lattice deformation-induced non-degeneracy of the LO and TO phonons. The laser-induced lattice deformation may result in the transformation of the porous silicon from a linear to a nonlinear optical material with a large laser-induced nonlinear optical absorption coefficient. It is found that the laser-induced transformation in the porous silicon is a reversible process. This may implicate some new applications of this material.

Keywords : porous silicon , Raman spectroscopy , photoluminescence

PACC : 7830 , 7855

* Project supported by the Foundation for University Creative Persons of Henan Province , China (Grant No. 1999-125) , and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19904011) .