

低温湿氧化提高多孔硅发光的稳定性^{*}

陈华杰 张甫龙 范洪雷 陈溪滢 黄大鸣

俞鸣人 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

李谷波

(四川工业学院物理实验室, 成都 611744)

(1995年1月17日收到)

用低温湿氧化方法对多孔硅进行后处理, 获得了光致发光强度高、发光稳定的样品, 顺磁共振谱表明这种样品表面的悬挂键密度较小, 通过对样品红外光谱的测试和分析, 指出 $\text{SiH}(\text{O}_3)$, $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$, $\text{SiH}_2(\text{O}_2)$ 结构的产生是实验中多孔硅稳定性提高的原因.

PACC: 7830; 7855; 8265

1 引 言

多孔硅可见光发射现象的发现^[1], 使得硅基的光电集成成为可能. 但是要把多孔硅投入现实应用, 却遇到一些严重的问题, 其中之一就是它发光的不稳定性, 人们普遍发现在大气环境下用激光照射, 其荧光强度迅速衰减^[2,3]. 氢脱附引起的悬挂键的形成、氧化引进的缺陷等被用来解释这一现象. 同时 Xiao 等^[4]发现用远等离子态处理的多孔硅, Shih 等^[5]发现阳极氧化的多孔硅, 它们的光致发光强度不仅不衰减, 反而随光照而增强. 多孔硅发光不稳定性已成为多孔硅研究, 特别是应用研究中的一个主要障碍, 如何解决多孔硅的发光不稳定性是目前重要的研究课题之一.

本文报道采用低温湿氧化方法 ($T < 600\text{ }^\circ\text{C}$) 获得了 PL 强度高、发光稳定的多孔硅. 并与低温干氧化、高温湿氧化 ($T > 700\text{ }^\circ\text{C}$)、高温干氧化后处理的样品进行了比较, 测试了它们的傅里叶变换红外光谱 (FTIR), 发现 $2000\text{--}2300$ 和 $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 这两个区域的红外结构和多孔硅的发光稳定性有密切的关系. 通过对红外光谱的研究, 指出 Si-H 键的背氧化 (O 原子进入到 Si-H 结构中 Si 原子的背面, 即 Si 原子背键氧化) 引起的 $\text{SiH}(\text{O}_3)$, $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$, $\text{SiH}_2(\text{O}_2)$ 结构的产生是本实验中孔硅稳定性提高的原因. 另外, 顺磁共振谱测量发现, 低温湿氧化的多孔硅样品其表面悬挂键密度低于干氧化多孔硅样品, 说明低温湿氧化是一种使多孔硅稳定性提高而且保证发光强度基本不衰减的有效方法.

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

2 实 验

多孔硅样品的制备采用 p 型、(100) 晶向、电阻率为 $4-5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅片, 所用电解液为 HF (48 w%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($=1:1$), 腐蚀电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 腐蚀时间为 10 min, 整个腐蚀过程在黑暗中进行, 腐蚀结束后用去离子水冲洗, 并用 N_2 吹干. 这样, 获得了均匀的发红光的多孔硅片. 用同样的条件制备两块多孔硅片, 先将它们分别切成许多小片, 再进行不同的氧化后处理.

氧化实验采用快速热氧化方法 (RTO). 氧化炉的升温速率为 $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$, 样品氧化时间为 30 或 10 s, 湿氧化中用流量为 $5 \text{ L}/\text{min}$ 的 O_2 通过温度为 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 的去离子水, 再通到氧化炉, 干氧化中 O_2 流量为 $10 \text{ L}/\text{min}$.

PL 谱和 PL 时间衰减谱用 He-Cd 激光器的 441.6 nm 线激发, 激光功率为 50 mW , 光斑直径约 1 mm . 我们用顺磁共振谱来检测多孔硅表面悬挂键的数量. 同时, 还测试了红外光谱, 以确定多孔硅表面成分的改变, 从 FTIR 谱中可看到明显的干涉条纹 ($4600-400 \text{ cm}^{-1}$, 图 6 未显示全图), 由干涉条纹可以算得多孔硅层厚度为 $(7/n) \mu\text{m}$ 左右 (n 为多孔硅层的折射率). 在 PL 谱中出现峰结构, 由于各峰的波数差基本相等, 且从红外光谱中出现明显的干涉条纹可知样品表面比较光滑, 我们认为这里的多峰结构可能是由于干涉引起的.

3 实验结果与讨论

3.1 PL 谱

图 1 给出了用不同湿氧化条件后处理的样品的 PL 谱. 这些样品氧化前由同一块多孔硅 (称为样品 1) 分割而成. 在图 1 中, 样品 1a 未作后处理, 样品 1b—1e 是经低温湿氧氧化的样品, 其中 1b 在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 30 s, 1c 在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 10 s, 1d 在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 30 s, 1e 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 30 s, 1f 在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 30 s.

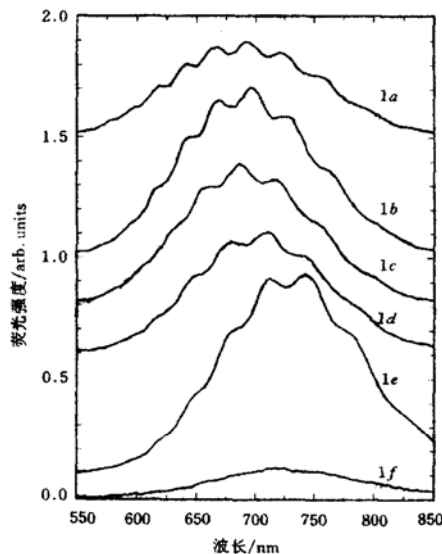


图 1 湿氧化氧化的样品的 PL 谱
1a: 未氧化样品; 1b: $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s;
1c: $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 s; 1d: $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s;
1e: $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s; 1f: $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 s

30 s, 1e 在 500 °C 下氧化 30 s, 1d 和 1e 相对 1b 和 1c 氧化程度较高, 从图 1 中可以看到, 低温湿氧化后 PL 强度略有增加, 其中样品 1d 和 1e 峰位红移. 样品 1f 在 800 °C 下氧化 30 s, 它的 PL 强度变弱, 峰位红移. 对多孔硅样品进行湿氧化处理后, 从 PL 强度变化上可以总结出当温度低于 600 °C 时, 一般会得到发光强度较强的多孔硅样品.

图 2 显示了样品 1a—1f 在大气环境下由于激光照射引起的 PL 强度的衰减. 我们对

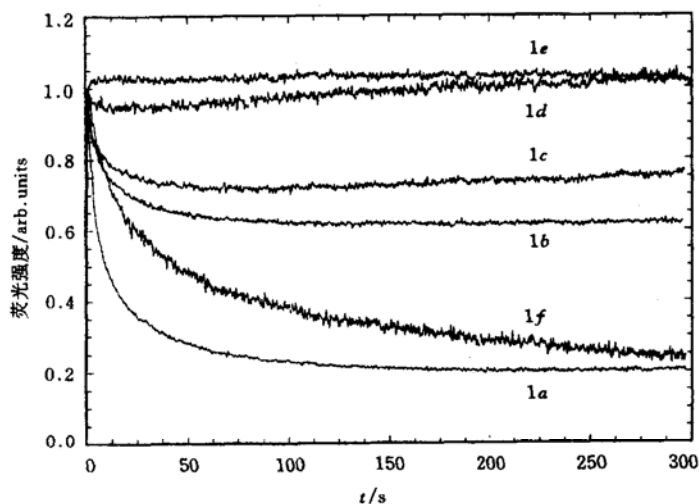


图 2 湿氧氧化的样品的 PL 强度在激光照射下的衰减

样品的初始 PL 强度作了归一. 未后处理的样品 1a 在光照下迅速衰减, 与文献报道一致^[2,3]. 这是由于激光照射使多孔硅表面的 H 脱附, 同时产生部分氧化, 这两个过程产生的悬挂键或缺陷态作为一种非辐射复合中心, 减小了发光效率, 从而使 PL 强度迅速衰减. 从样品 1b—1e 可见, 低温湿氧化能改善多孔硅表面在激光照射下的稳定性, 对此下面将结合红外光谱作进一步讨论. 样品

1b 和样品 1e 在光照下仍衰减, 这是因为氧化作用不够所致. 在我们的实验中, 在 400—600 °C 范围内湿氧化 30 s 的样品, 发光都稳定, 如图 2 中的 1d 和 1e. 当继续升高氧化温度, 温度在 700—900 °C 时, 样品氧化的程度较高, 但 PL 强度开始衰减, 且 PL 强度随温度升高而降低, 样品 1f 是一块这种情况的典型样品. 根据以上的讨论, 氧化不足与过度都不利于得到发光稳定的多孔硅样品.

作为对照, 同时研究了干氧氧化的样品. 把另一块多孔硅(样品 2)分成三块, 样品 2b 在 400 °C 下氧化 30 s, 样品 2c 在 850 °C 下氧化 30 s. 图 3 显示了它们的 PL 谱, 干氧氧化后 PL 强度明显减弱, 样品 2b 和 2c 的 PL 强度分别衰减为原来的 1/6 和 1/30. 图 4 显示了它们在激光照射下峰位强度的变化, 样品 2b 在光照下发光增强, 样品 2c 在光照下衰减. 与文献报道不同^[6,7], 在我们的实验中, 无论是湿氧还是干氧氧化, 经过高温(>700 °C)氧化处理的

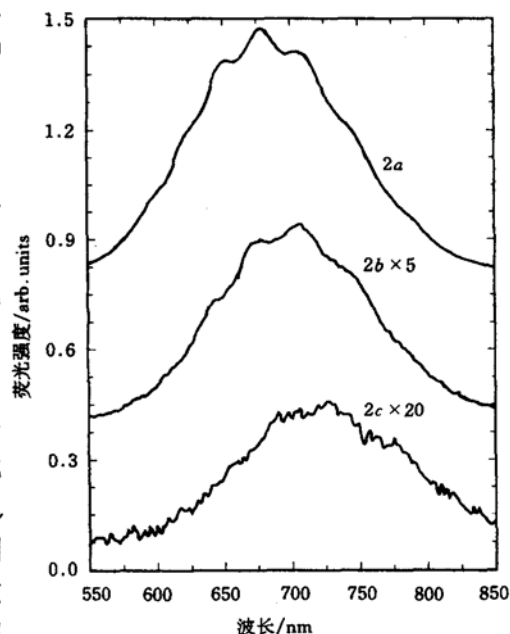


图 3 干氧氧化的样品的 PL 谱

2a 为未氧化样品; 2b 为 400 °C, 30 s; 2c 为 850 °C, 30 s

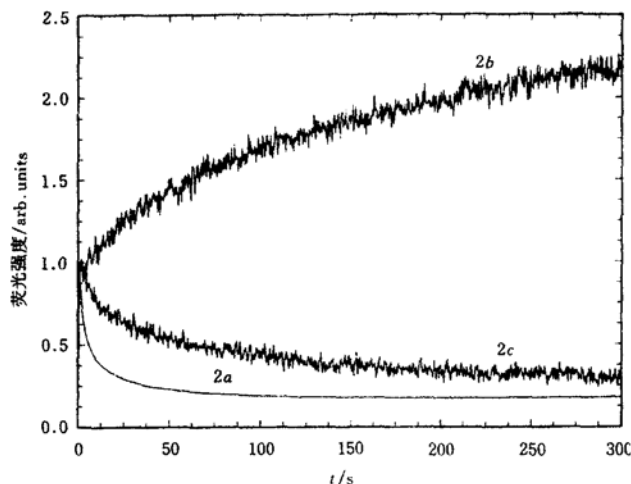


图4 干氧氧化的样品的 PL 强度在激光照射下的衰减谱

多孔硅样品, 其 PL 强度都有几倍到几十倍衰减幅度, 而且在光照下继续衰减. Herino 等^[8]报道低温预氧化能防止高温下多孔硅的形变, 我们尝试在 300 °C 下干氧预氧化 30 min, 还是没能获得发光亮且稳定的样品. 从上可见, 与湿氧化比较, 干氧化处理的多孔硅样品发光强度都比较弱.

3.2 顺磁共振谱

从 PL 谱看到, 低温湿氧化后 PL 强度略增加, 而低温干氧化后 PL 强度有较大幅度

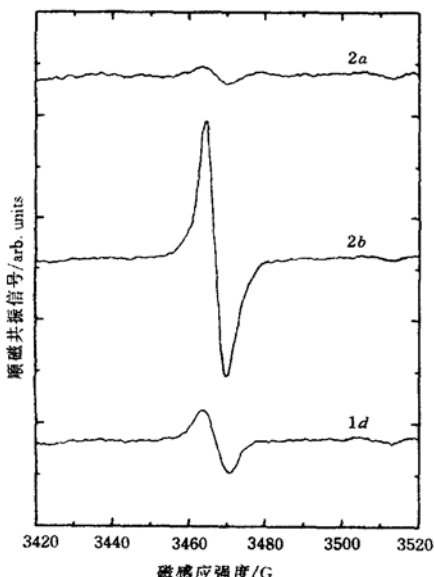


图5 顺磁共振谱

度的减小. 为探索这一不同的原因, 我们测试了顺磁共振谱. 图 5 显示了未氧化的样品 2a、低温干氧氧化的样品 2b 以及低温湿氧氧化的样品 1d 的顺磁共振谱. 样品 2a 的自旋浓度较小, 约为 $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, 低温干氧化后, 自旋浓度增加了 20 多倍, 样品 2b 的自旋浓度达到 $9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 而低温湿氧氧化的样品 1d 的自旋浓度为 $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 比 2b 小 5 倍左右, 这说明低温湿氧化产生的悬挂键比低温干氧化少, 从而使样品发光较亮.

3.3 傅里叶变换红外光谱

为了进一步解释实验结果, 我们测试了 FTIR 谱, 结果如图 6 所示. 对于样品 1a, 红外光谱中的 2090, 2114 cm^{-1} 结构来自 SiH 和 SiH₂ 的伸张模 (stretching mode) 振动^[9], 位于 906 cm^{-1} 的结构来自 SiH₂ 的剪式模 (scissors mode) 振动^[10], 由 SiH, SiH₂ 形变模 (deformation mode) 振动产生的红外吸收峰在 665 和 634 cm^{-1} ^[11,12], 在 2140

cm^{-1} 处可看到一肩膀,这被指认为 SiH_3 的伸张模振动^[9].虽然对未经后处理的多孔硅样品通常会观察到如图 6 所示的与氧有关的位于 980 和 2190 cm^{-1} 处的微弱小峰,这是在大气中自然氧化引起的,但从与氢有关的主峰结构来看,用 HF 电化学腐蚀的样品表面主要是氢饱和的.样品氧化后,在 $980\text{--}1250 \text{ cm}^{-1}$ 区域出现一强的吸收峰,这一范围的峰被指认为是 Si-O-Si 的伸张模振动^[13],这是氧化样品所共有的峰.发光稳定的样品 $1d, 1e$ 与未氧化处理的样品 $1a$ 以及发光不稳定的样品 $1b, 1c$ 比较,在红外吸收谱中还主要表现出 SiH 伸张模振动吸收峰的变化.样品低温氧化后,对应 SiH 伸张模振动的吸收向高频移动, $1b$ 和 $1c$ 出现 $2254\text{--}2262, 2196\text{--}2213, 2155 \text{ cm}^{-1}$ 的峰,而 $1d, 1e$ 和 $2b$ 只有较高频率的两个峰,这些峰被指认为是氧化后的 SiH 伸张模振动^[14-16],其中 $2254\text{--}2262 \text{ cm}^{-1}$ 峰被指认为是三个氧背键的 SiH 键($\text{SiH}(\text{O}_3)$)伸张模振动, $2196\text{--}2213 \text{ cm}^{-1}$ 的峰被指认为是 $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$ 或 $\text{SiH}_2(\text{O}_2)$ 结构中的 SiH 伸张模振动, 2155 cm^{-1} 的峰被指认为

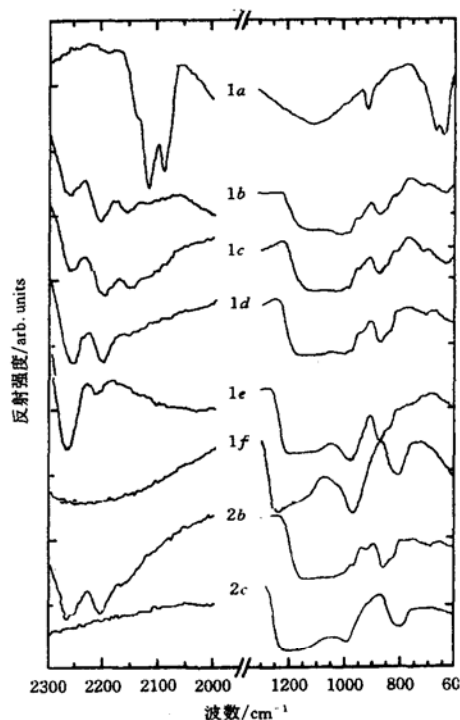


图 6 FTIR 谱

$\text{SiH}_2(\text{SiO})$ 的 SiH 伸张模振动,样品 $1b$ 和 $1c$ 除此之外,在 $2090\text{--}2140 \text{ cm}^{-1}$ 仍有一包络,这包括 $\text{SiH}(\text{Si}_2\text{O})$ 的 SiH 伸张模振动,以及未氧化的 SiH 和 SiH_2 键的伸张模振动.同时,低温氧化后,在 $800\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ 范围出现一系列与 SiH 弯曲振动(bending mode)有关的峰, $870\text{--}880 \text{ cm}^{-1}$ 的峰被指认为是 $\text{SiH}(\text{O}_3)$ 的弯曲振动^[14,16,17],在 840 cm^{-1} 处的肩膀被指认为是 $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$ 的弯曲振动^[17], 803 cm^{-1} 处的小峰被指认为是 $\text{SiH}(\text{Si}_2\text{O})$ 的弯曲振动^[14].除 $1e$ 外,在 984 和 940 cm^{-1} 处有两个小峰,这被指认为是背氧化以后的 SiH_2 弯曲振动^[14].高温氧化后在 810 cm^{-1} 处出现吸收峰,这被指认为是 SiO_2 的弯曲振动^[14].

由红外光谱的结果,我们看到低温氧化后,氧原子进入到 SiH 键的背面,并随温度的升高氧化程度提高.对样品 $1b$ 和 $1c$,存在背面有 $1\text{--}3$ 个氧原子的 SiH 和 SiH_2 键,同时有少量未氧化的 SiH 和 SiH_2 键.对样品 $1d, 1e$ 和 $2b$,只存在背面有 2 个或 3 个氧原子的情况.联系光照下的衰减谱,我们看到 $\text{SiH}(\text{O}_3)$, $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$, $\text{SiH}_2(\text{O}_2)$ 结构在光照下是稳定的,而 $\text{SiH}_2(\text{SiO})$, $\text{SiH}(\text{Si}_2\text{O})$ 在光照下可能不稳定,但由于我们制备的未充分氧化的样品中(如样品 $1b$ 和 $1c$)都有少量未氧化的 SiH 和 SiH_2 键,衰减可能只由它们引起,因此我们不能确定 $\text{SiH}_2(\text{SiO})$, $\text{SiH}(\text{Si}_2\text{O})$ 的稳定性.我们知道, SiH 键的背氧化使 SiH 原子间距缩短,相互作用增强,这使得氧化较充分的 SiH 键不易断开,而在氧化不充分的情况下,在光照时仍有 H 脱附或进一步氧化,这与 Schaefer 等^[15]的热脱附实验的结果一致.对低温干氧氧化的样品 $2b$,虽然与低温湿氧化一样也能得到 $\text{SiH}(\text{O}_3)$, $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$ 等结构,但不同的是干氧化样品的悬挂键密度较高,这可能是由于 SiH 键背氧化过程中会造成

一些断键,在湿氧化过程中,由于水汽的引入可由氢来饱和这些断键以降低悬挂键密度.显然干氧化样品的悬挂键或缺陷态密度高而导致 PL 强度减弱,而在激光照射下可能会由于 H 原子转移到这些缺陷态以及断键氧化,减少了表面的非辐射复合中心,从而使 PL 强度增强.高温氧化后,红外光谱中与 SiH 振动有关的峰消失,这说明在高温下 H 已全部脱附,从我们的实验结果看来,无氢的氧化也不能得到发光强且稳定的多孔硅.

4 结 论

报道了一种改进多孔硅发光稳定性的新工艺——低温湿氧化,用这一方法能获得 PL 强度高、发光稳定的多孔硅.红外光谱的研究表明,低温湿氧化在多孔硅表面形成 $\text{SiH}(\text{O}_3)$, $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$, $\text{SiH}_2(\text{O}_2)$ 结构,这些结构的产生使多孔硅表面缺陷少,同时这些结构在光照下稳定.

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1046.
- [2] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis and J. C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 639.
- [3] R. T. Collins, M. A. Tischler and J. H. Stathis, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1649.
- [4] Y. Xiao, M. J. Heben, J. M. McCullough, Y. S. Tsuo, J. I. Pankove and S. K. Deb, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1152.
- [5] S. Shih, K. H. Jung, J. Yan, D. L. Kwong, M. Kovar, J. M. White, T. George and S. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 3306.
- [6] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch and V. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 943.
- [7] J. L. Batstone, M. A. Tischler and R. T. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 2667.
- [8] R. Herino, A. Perio, K. Barla and G. Bomchil, *Mater. Lett.*, **2**(1984), 519.
- [9] A. Venkateswara Rao, F. Ozanam and J. - N. Chazalviel, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991), 153.
- [10] H. Wagner, R. Butz, U. Backes and D. Burchmann, *Solid State Commun.*, **38**(1981), 1155.
- [11] P. Gupta, V. L. Colvin and S. M. George, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 8234.
- [12] M. H. Brodsky, Manuel Cardona and J. J. Cuomo, *Phys. Rev.*, **B16**(1977), 3556.
- [13] W. Kaiser, P. H. Keck and C. F. Lange, *Phys. Rev.*, **101**(1956), 1264.
- [14] D. V. Tsu, G. Lucovsky and B. N. Davidson, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 1795.
- [15] J. A. Schaefer, D. Frankel, F. Stucki, W. Gopel and G. J. Lapeyre, *Surf. Sci.*, **139**(1984), L209.
- [16] J. C. Knights, R. A. Street and G. Lucovsky, *J. Non-Cryst. Solids*, **35 & 36**(1980), 279.
- [17] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubytyj, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3225.

IMPROVING THE STABILITY OF POROUS SILICON PHOTOLUMINESCENCE BY DAMP OXIDATION

CHEN HUA-JIE ZHANG FU-LONG FAN HONG-LEI CHEN XI-YING HUANG DA-MING
YU MING-REN HOU XIAO-YUAN

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

LI GU-BO

(Physics Laboratory, Sichuan Institute of Technology, Chengdu 611744)

(Received 17 January 1995)

ABSTRACT

The bright and stable porous silicon have been obtained by using damp oxidation at moderate temperature. EPR measurements showed that the density of Si dangling bonds in the sample is lower than that by dry oxidation. We also took FTIR measurements and concluded that the stabilization of the photoluminescence from porous silicon is due to the formation of $\text{SiH}(\text{O}_3)$, $\text{SiH}(\text{SiO}_2)$ and $\text{SiH}_2(\text{O}_2)$ structure.

PACC: 7830; 7855; 8265