

大气中长期存放与长时间热氧化后多孔硅光致发光峰能量的会聚*

张伯蕊 张丽珠 宋海智

(北京大学物理系, 北京 100871)

姚光庆

(北京大学化学系, 北京 100871)

段家祯 秦国刚

(北京大学物理系, 北京 100871)

(1994年8月31日收到)

改变阳极氧化的工艺条件, 制备出光致发光峰能量位于 1.4—2.0 eV 范围内的大量多孔硅样品, 其中 45 块样品在大气中存放一年, 102 块样品在 200℃ 下热氧化(累计达 200 小时). 在上述两种情况下, 光致发光峰能量在氧化后都会聚到 1.70—1.75 eV 能量范围. 假设在充分氧化的多孔硅中包裹纳米硅的氧化层中, 存在发光能量处于 ~1.70—1.75 eV 的发光中心, 上述实验结果可以用量子限制/发光中心模型解释.

PACC: 7320; 7855M; 8265

1 引言

1990 年 Canham^[1] 首次报道了用电化学方法制备的多孔硅在室温下能发射肉眼即能观察到的可见光致发光, 为硅在光电子领域中的应用展示了令人鼓舞的前景. 此后在世界范围内对多孔硅进行了强度很大的研究, 获得了极为丰富的实验结果. 多孔硅的发光机制始终是多孔硅研究中的一个焦点, 至今对这个问题没有取得共识, 争论十分激烈. 几年来先后提出有量子限制^[1]、硅氧烯(siloxene)发光^[2]、硅氢键或多硅烷发光^[3-5]、氢化非晶硅发光^[6]、化学吸附于多孔硅表面的分子发光^[7]等模型. Koch 等人^[8]提出在多孔硅纳米硅粒内光激发的电子-空穴对通过硅表面态复合而发光, 还有秦国刚和贾勇强提出的量子限制/发光中心模型^[9], 后者认为电子-空穴对是在纳米硅粒内激发, 然后通过纳米硅粒外的发光中心复合而发光; 对于刚制备的多孔硅, 发光中心吸附于纳米硅表面, 对于充分氧化的多孔硅, 主导发光中心处于包裹纳米硅的 SiO₂ 层中.

以不同方式将多孔硅氧化(例如在大气中自然氧化、高温热氧化、光氧化以及 γ 射线辐照氧化^[10]等)期间, 其光致发光谱的演化表现出的复杂特性, 对所有已提出的模型都是

* 国家自然科学基金资助的课题.

一个严峻的考验。最近林军等人^[11]在多孔硅中掺入稀土元素钐,并以 γ 射线辐照促使多孔硅氧化后,多孔硅发光谱中出现了三个锐峰,其波长与 Morimo 等人^[12]在 SiO_2 中掺钐时观察到的三个锐峰很接近,证实了多孔硅发光是在 SiO_2 层中进行的。

本文报道刚制备的多孔硅样品发光峰能量分布在一个宽的能量范围,在大气中存放一年或进行 200°C 热氧化 200 小时后,它们的发光峰能量分布明显变窄,绝大部分集中到 $1.70\text{--}1.75\text{eV}$ 能量区间。这些实验结果难于用量子限制等模型解释,却用量子限制/发光中心模型说明。

2 实 验

实验所用样品为电阻率 $10\Omega\cdot\text{cm}$, $\langle 100 \rangle$ 取向的 P 型硅单晶片,正面抛光为镜面,背面真空蒸镀铝以形成良好的欧姆接触,阳极氧化是在类似于文献 [13] 中的电解槽中进行。电解液是氢氟水溶液,通过改变溶液浓度配比,电解电流密度和电解时间,可以获得

发光峰值分布在 $1.4\text{--}2.0\text{eV}$ 能量范围内的多孔硅样品。A, B 两组多孔硅样品分别包含 45 个和 102 个样品。A 组在大气中长期存放,而 B 组在 200°C 热氧化 200 小时。多孔硅光致发光谱测量是在 HRD-I 型单色仪上进行,用氩离子激光器的 488.0nm 谱线激发,功率密度为 $22\text{mW}/\text{cm}^2$,其中一些样品还在 Hitachi 850 荧光光度计上在 $260\text{--}420\text{nm}$ 范围改变激发光波长进行光致发光谱测量。为了监控样品的氧化程度,分别取 A 组与 B 组中的一块样品测量它们在氧化前后的傅里叶变换红外 (FTIR) 吸收光谱,测量是在 Nicolet 7199 B 仪器上进行的。

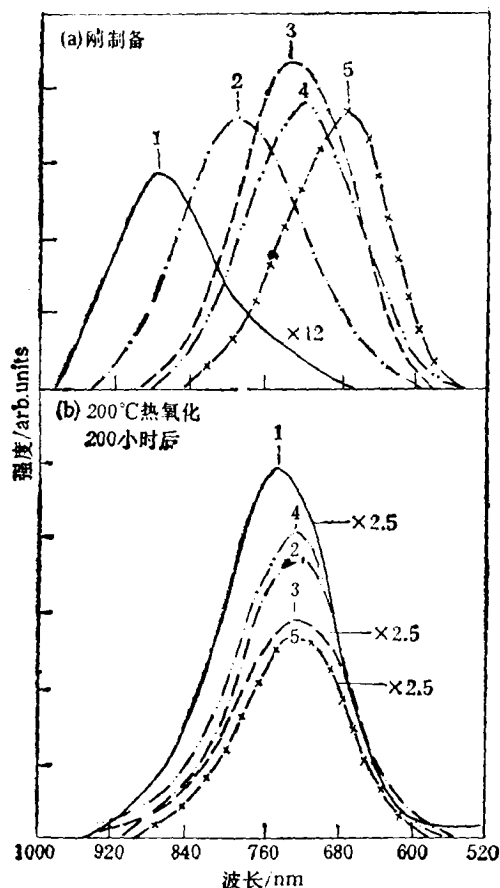


图1 B组5个多孔硅样品氧化前后的光致发光谱 曲线1为 1.42eV (a), 1.67eV (b); 曲线2为 1.58eV (a), 1.72eV (b); 曲线3为 1.68eV (a), 1.72eV (b); 曲线4为 1.71eV (a), 1.72eV (b); 曲线5为 1.82eV (a), 1.72eV (b)

3 结果与讨论

对于刚制备的多孔硅样品,其荧光峰能量依赖于样品制备的工艺条件,通过改变阳极氧化时的各种电化学参数,如电流密度、电解时间、电解液成份等,在一定范围内可连续地控制荧光峰能量。该范围与气温有关,气温较低时为 $1.4\text{--}2.0\text{eV}$,气温较高时为 $1.4\text{--}1.85\text{eV}$ 。氧化后, A, B 两组样品的光致发光峰能量分布变窄,原

始发光峰位处于红外和红区的光谱蓝移,原始发光峰位处于黄绿区的光谱稍有红移,原始发光峰位处于 $1.70\text{--}1.75\text{eV}$ 范围的光谱几乎不移动。对于 B 组样品中有代表性的 5 个样品,分别在图 1(a) 和 (b) 中示出它们在氧化前后的光致发光光谱。A 组样品的演化规律与 B 组类似,这里不示出其具体光谱。A 组样品氧化前后光致发光峰能量的统计分布分别示于图 2(a) 和 (b)。而 B 组样品氧化前后光致发光峰能量的统计分布则示于图 3(a) 和 (b)。从两组样品看,它们的光致发光峰能量在氧化过程中都出现了向 $1.70\text{--}1.75\text{eV}$ 区间会聚的现象。刚制备的峰位位于 1.61eV 的样品及氧化后位于 1.74eV 的 A 组样品和

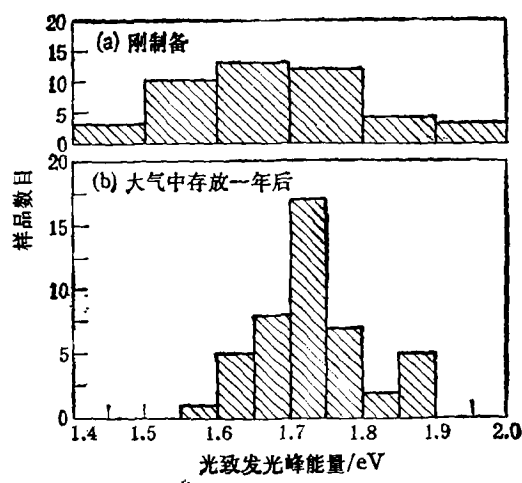


图2 A组多孔硅样品光致发光峰能量分布

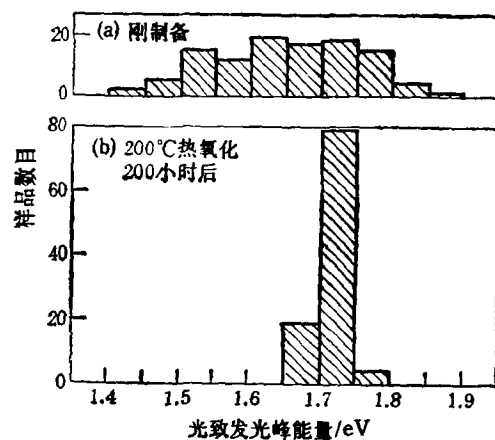


图3 B组多孔硅样品光致发光峰能量分布

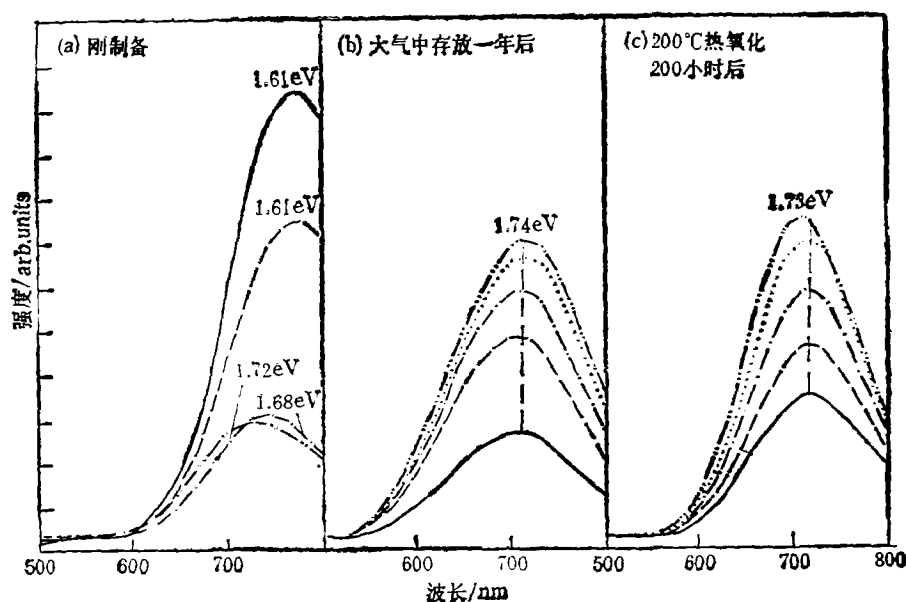


图4 多孔硅光致发光光谱随激发光波长的变化 ——为 420nm 激发; ---为 380nm 激发;
- · - 为 340nm 激发;为 300nm ; ————为 260nm 激发

位于 1.73eV 的 B 组样品的光致发光谱随激发波长的变化情况分别示于图 4(a), (b) 和 (c)。前一个样品的发光峰位随激发光波长改变, 而后两个样品的发光峰位则不随激发光波长改变。对 A, B 两组样品中各一块样品在氧化前后作了 FTIR 吸收光谱测量, 分别示于图 5(a) 和 (b)。光谱中与氧有关的红外吸收峰(位于 1068cm^{-1} 的硅-氧-硅反对称伸张模)的强度在氧化后大大增强表明在大气中存放一年或 200°C 热氧化 200 小时的多

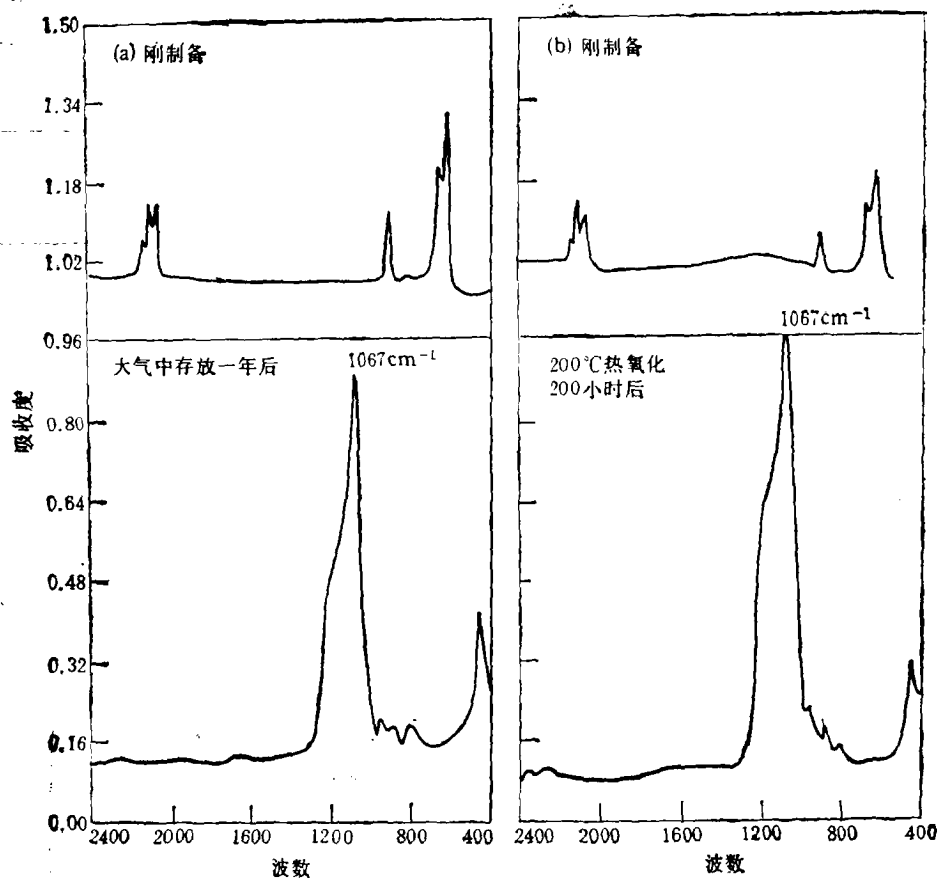


图 5 多孔硅样品在大气中存放一年前后和 200°C 热氧化 200 小时前后的 FTIR 吸收光谱

孔硅样品确实已氧化。由于多孔硅中纳米硅粒表面氧化, 使纳米硅粒尺寸收缩, 根据量子限制模型或 Koch 等人的硅表面态模型, 发光峰位在氧化过程中应不断蓝移, 不能解释为什么发光峰位都向 1.70—1.75eV 会聚。另外文献[14, 15]中已经报道多孔硅的纳米粒子尺寸呈连续分布, 其范围约 30 至 1.5nm 以下, 根据量子限制模型, 当激发光波长增加时, 由于小的纳米硅不再能被激发, 多孔硅的光致发光谱应当红移, 而且发光峰半高宽应不断减小。然而, 在我们实验中, 对于氧化了的多孔硅, 其光致发光谱峰位与半高宽都基本上不随激发波长而改变。根据量子限制/发光中心模型, 在刚制备的样品中, 主要的发光中心是吸附于纳米硅粒表面的发光中心, 制备工艺条件不同, 发光中心就不同, 发光峰能量也就不同, 因此可以解释改变制备条件时, 为什么可以得到各种发光峰位能量不同的多孔

硅样品。当纳米硅粒表面生成氧化层后, 二氧化硅层中的某一种或几种杂质或缺陷或自陷激子可能成为多孔硅的主要发光中心。随着在大气中长期存放和在 200℃ 下较长时间的氧化, 发光峰能量向 1.70—1.75eV 范围会聚的现象可以这样解释: 多孔硅的纳米硅粒表面氧化层的生成, 氧化层中发光中心开始起主导作用, 而这种发光中心的发光能量处于 1.70—1.75eV 范围。

4 结 论

对大量多孔硅样品在氧化前后的光致发光峰能量作了统计研究, 刚制备的多孔硅样品的荧光峰能量依赖于样品的制备条件, 而氧化时光致发光峰能量向 1.70—1.75eV 会聚, 可以用量子限制/发光中心模型解释该实验现象。如果解释成立, 可以推断发光能量处于 1.70—1.75eV 范围的发光中心是氧化多孔硅的主导发光中心。

- [1] L. F. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990), 1046.
- [2] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutjmann, J. Weber and M. Cardona, *Solid State Commun.*, **81** (1992), 307.
- [3] C. Tsai, K.-H. Li, D. S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Tsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992), 1700.
- [4] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf and P. C. Searson, *Phys. Rev.*, **B45** (1992), 13788.
- [5] M. B. Robinson, A. C. Dillon, D. R. Haynes and S. M. George, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992), 1414.
- [6] D. J. Wolford, B. A. Scott, J. A. Reimeer and J. A. Bradley, *Physica*, **117B & 118B** (1983), 9220.
- [7] Z. Y. Xu, M. Gal and M. Gross, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992), 1375.
- [8] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov and V. Garrilenko, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **283**, (1993), 197.
- [9] G. G. Qin and Y. Q. Jia, *Solid State Commun.*, **86** (1993), 559.
- [10] J. S. Fu, J. C. Mao, E. Wu, Y. Q. Jia, B. R. Zhang, L. Z. Zhang and G. G. Qin, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 1830.
- [11] J. Lin, L. Z. Zhang, Y. M. Huang, B. R. Zhang and G. G. Qin, *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994), 1.
- [12] R. Morimo, T. Mizushima and H. Okumura, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990), 2340.
- [13] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958), 402.
- [14] A. G. Cullis, L. T. Canham, G. M. Williams, P. W. Smith and O. D. Dosser, *J. Appl. Phys.*, **75** (1994), 493.
- [15] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y. H. Xie, F. M. Ross, T. D. Harris, W. L. Brown, Y. J. Chabal, L. E. Brus and P. H. Citrin, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994), 2648.

PEAK ENERGY FOCUSING OF PHOTOLUMINESCENCE FROM POROUS SILICON DURING STORING IN AIR OR 200°C THERMAL OXIDATION

ZHANG BO-RUI ZHANG LI-ZHU SONG HAI-ZHI

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

YAO GUANG-QING

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

DUAN JIA-QI QIN GUO-GANG

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

(Received 31 August 1994)

ABSTRACT

Porous silicon (PS) samples with photoluminescence (PL) peak energies in the range of 1.4 to 2.0 eV were obtained by varying anodization conditions. 45 pieces of PS sample were stored in air for one year, and 102 pieces of PS sample were thermally oxidized at 200°C for 200 hours. After these two kinds of oxidation processes, PL peak energies of all PS samples focused to around 1.70—1.75 eV. Supposing that luminescence centers with luminescence energies around 1.70—1.75 eV exist in $\text{SiO}_2(x \sim 2)$ layers covering nanoscale silicon in fully oxidized PS, reported can be explained by the quantum confinement/luminescence centers model.

PACC: 7320; 7855M; 8265