

获得多孔硅蓝绿光发射的新方法^{*}

李谷波¹⁾ 张甫龙 范洪雷 陈华杰 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)

1)(四川工业学院物理实验室, 成都 611744)

(1995 年 7 月 20 日收到)

对多孔硅进行“胺液浸泡 + 快速热氧化”处理, 光致发光谱显示, 经处理样品的发光峰值波长短到 500 nm, 而且在干燥空气中存放 160 d 后, 发光强度变化很小. 红外吸收谱表明, 处理后的多孔硅的主要成分是硅和氧, 胺液没有在发蓝绿光的样品中留下残迹. 电子自旋共振谱表明, 这种蓝绿光样品有相当低的悬挂键密度. 这些结果揭示, 量子限制效应和表面态在多孔硅蓝绿光发射中起着关键性的作用. 这种制备发蓝绿光样品的方法简单易行, 成功率可达 70%.

PACC: 7830; 7855; 8265

1 引 言

可发射蓝光的多孔硅(PS)由于在全色显示和光电子器件方面的重要性而引起人们的关注. 我们最先用沸水氧化实现了 PS 的蓝光发射^[1]. 但这种方法的成功率不高, 因为它难以满足实现蓝光发射的三个临界条件^[2].

有人用其他氧化技术也实现了 PS 的蓝光发射. 例如 Koch 等^[3], Tsybeskov 等^[4]在 PS 的快速热氧化(RTO)中就观察到了蓝光发射. Kovalev 等^[5]指出, PS 发射的可见光本身就包含了红橙和蓝绿两个发光带, Kanemitsu 等^[6]讨论了两个发光带的起源, 指出红光光致发光(PL)起源于纳米硅粒的表面区, 蓝光 PL 起源于纳米硅粒的核心区.

发光多孔硅在存放过程中, 其 PL 强度是要衰减的, 对于短波长的蓝绿光尤其如此. 为了改进蓝光发射的稳定性, 我们把发红橙光的 PS 先用胺液浸泡, 然后在 600—700 °C 进行快速热氧化(CRTO), 实现了峰值波长达 500 nm 的蓝绿光发射. 这样得到的发蓝绿光样品在干燥空气中存放 160 d, 其发光强度变化很小. 本文报道用 CRTO 技术制备 PS 蓝绿光样品的方法, 以及蓝绿光样品的表征, 并对其产生机理进行了讨论.

2 实 验

发红光的 PS 样品是用常规方法^[1]制备. 发橙光的 PS 样品是用下述的阶梯电流腐蚀法制备. 将电阻率为 5—8.5 $\Omega \cdot \text{cm}$, 晶向为 $\langle 100 \rangle$, 单面抛光的 p 型硅片, 经严格清洗后,

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

在非抛光面蒸一层铝膜作电极,然后用 $\text{HF}(>40\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(99\%) = 1:1$ 的混合液作电解液,以硅片作阳极,不溶性铂丝作阴极,进行电化学腐蚀,电流密度 j 和时间 t 的乘积为

$$j \times t = \frac{30 \text{ mA}}{\text{cm}^2} \times 1.5 \text{ min} + \frac{25 \text{ mA}}{\text{cm}^2} \times 2 \text{ min} + \frac{20 \text{ mA}}{\text{cm}^2} \times 2 \text{ min} + \frac{15 \text{ mA}}{\text{cm}^2} \times 5 \text{ min} + \frac{10 \text{ mA}}{\text{cm}^2} \times 10 \text{ min}, \quad (1)$$

腐蚀时,在距硅片上方约 20 cm 处,用功率为 50 W 的冷光束投射灯照射,腐蚀后的硅片用去离子水冲净,然后用 N_2 气吹干,这时在紫外灯下 PS 发橙光。

对 PS 进行化学处理的方法是将样品放在

$$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}:\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 = 3:2 \quad (2)$$

的胺混合溶液中浸泡 5—10 min. 这时样品会和溶液反应而生成许多气泡,气泡冒完后再过 3—5 min 即可。

对 PS 进行热氧化的装置是工业用 KST-2 型快速热处理设备,标称升温速率为 200—250 $^\circ\text{C}/\text{s}$,在本实验中由于气流的影响,升温速率只有 40—50 $^\circ\text{C}/\text{s}$. 将经过化学处理的 PS 样品放入热处理设备的炉膛后,先通几分钟 O_2 气以排尽炉膛中的空气;然后再通电进行快速热氧化;处理完毕,样品随炉冷却,降温速率为 50 $^\circ\text{C}/\text{s}$.

PL 谱的测量是用 He-Cd 激光器的 441.6 nm 线激发的,功率为 50 mW,光斑直径约为 1 mm,光致荧光经单色仪分光后,由硅探测器接收,再经锁相放大后,由 IBM386 微机记录. 傅里叶变换红外 (FTIR) 吸收谱的测量采用 FT-IR5DX 红外光谱仪,其分辨率为 4 cm^{-1} ,波数范围为 400—4600 cm^{-1} . 电子自旋共振 (ESR) 谱的测量采用 ER200D-SRC 电子顺磁共振仪。

3 结 果

首先检查了 PS 样品的 PL 谱. 图 1 给出不同条件下制成的蓝绿光样品的 PL 谱,图 1 中各种样品的电阻率和制备方法如表 1 所示。

比较样品 a 和 b 可知,经 CRTO 处理的样品的 PL 峰位发生了蓝移,移动量约为 150 nm. 比较样品 b, c 及 d 可知,延长氧化时间和加大 O_2 气流量,对蓝绿光样品的发光影响不大. 样品 a—d 是由同一大块 PS 分割而成的。

图 2 给出不同温度下,经 CRTO 处理的 PS 片 (CRTO-PS) 的 PL 峰值波长与峰值强度和处理温度的关系. 这些样品在作 CRTO 处理之前是由同一大块 PS 分割而成. 25 $^\circ\text{C}$ 的数据

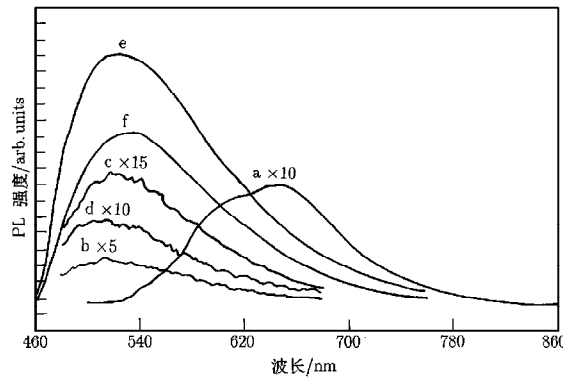


图 1 PS 蓝绿光样品的 PL 谱

点是未作 CRTO 处理的 PS 片,是用来作对照的.图 2 曲线 *a* 和 Koch^[3]的氧化曲线差别

表 1 图 1 中各种样品的电阻率和制备方法

样品编号	硅片电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	制 备 方 法
a	5—8.5	按(1)式腐蚀的 PS 样品
b	5—8.5	用样品 a 经(2)式浸泡,再经 630 ℃,30 s,3 L/min 的 O ₂ 气氧化
c	5—8.5	用样品 a 经(2)式浸泡,再经 630 ℃,120 s,3 L/min 的 O ₂ 气氧化
d	5—8.5	用样品 a 经(2)式浸泡,再经 630 ℃,30 s,7 L/min 的 O ₂ 气氧化
e	20—30	腐蚀如文献[1],浸泡如(2)式,再经 660 ℃,50 s,3 L/min 的 O ₂ 气氧化
f	20—30	样品 e 在干燥空气中存放 160 d

较大,Koch 的曲线在 500—1000 ℃ 之间是一条向上的抛物线,顶点约在 700 ℃;而我们的曲线在 400—920 ℃ 之间只有不大的起伏.曲线 *b* 和 Koch 的曲线大致相似,但我们用的是峰值强度而不是积分强度.我们的曲线在高温端的第二峰比较狭窄,而 Koch 曲线的第二峰扩展到 800—900 ℃ 之间.在 600 ℃ 左右强度较弱,峰值波长也较短.

实验表明,PS 蓝绿光样品强烈地依赖于材料的电阻率.对于电阻率小于 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的单晶硅片,用完全相同的技术,没有制成蓝绿光样品.但是,只要材料参数和技术参数选择恰当,用 CRTO 制备蓝绿光样品的成功率是比较高的,可达 70%.

其次,我们对 CRTO-PS 样品进行了 FTIR 谱的测量,以确定样品的成分.图 3 给出不同温度处理的 CRTO-PS 样品的 FTIR 谱.这些样品就是图 2 所用的样品.图 3 曲线 *g* 所用的是 PS 不经胺液浸泡的相同样品,直接进行快速热氧化后的 FTIR 谱.谱图中波数大于 1200 cm^{-1} 的宽峰是干涉引起的,与样品成分无关.曲线 *b* 是经最高温度 600 ℃,时间 30 s, O₂ 气流量为 3 L/min 处理的 CRTO-PS 样品的 FTIR 谱.产生各吸收峰的键组及其对应的振动模式如表 2 所示.

文献[8]指出, Si—O—Si 中的伸张振动的频率范围是 900—1100 cm^{-1} .文献[9]进一步指出,伸张带与 SiO_{*x*}(*x*<2)中的成分有线性关系,从 a-Si 的低氧浓度的 940 cm^{-1} 到化学配比

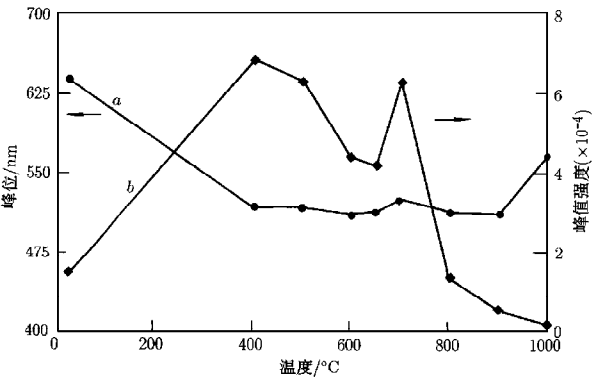


图 2 PS 蓝绿光样品的 PL 谱与温度的关系 曲线 *a* 为 CRTO-PS 峰值波长与氧化温度 T_{ox} 的关系;曲线 *b* 为 CRTO-PS 峰值强度与 T_{ox} 的关系

SiO₂ 的 1075 cm^{-1} .因此,表 2 中的 1028 和 946 cm^{-1} 都是与氧有关的峰.806 和 443 cm^{-1} 是与 SiO₂ 有关的峰,而 1184 cm^{-1} 是与 PS 的某种特殊表面氧化有关,可能是富氧的硅氧化物.562 cm^{-1} 是与被 F 激活的 Si 的横声子振动有关的峰.615 cm^{-1} 是 Si—Si 振动.但 887 cm^{-1} 是与 OH 有关的峰.从总体上可以说,CRTO-PS 样品的表面主要是被 SiO_{*x*} 和 SiO₂ 包围着.

从图 3 可以看出,曲线 *a* 和 *c—f* 与曲线 *b* 基本相似,关键的变化是 887 和 946 cm^{-1} 两个峰,它们从 500 $^{\circ}\text{C}$ 到 900 $^{\circ}\text{C}$ 逐渐变化,887 cm^{-1} 峰在 700 $^{\circ}\text{C}$ 消失,946 cm^{-1} 峰在 900 $^{\circ}\text{C}$ 消失.其他峰仅有很小的移动.曲线 *g* 是未经胺液浸泡,直接经 630 $^{\circ}\text{C}$,30 s, O_2 气流量为 3 L/min 处理的 RTO-PS 样品.对比曲线 *g* 和 *b*,主要区别是 887 cm^{-1} 的峰没有出现,而出现了 706 和 756 cm^{-1} 的峰,其他峰位的差别可以看作是未经胺液浸泡所引起的移动.

我们还测量了 CRTO-PS 样品的 ESR 谱,以探测表面的稳定状况.图 4 给出 CRTO-PS 样品的 ESR 谱.作为比较,图 4 中还给出只经氧化处理的样品.

仪器灵敏度为 $2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$.通过计算可得各样品的自旋密度分别为 *a*: $4.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$; *b*: $2.9 \times 10^{13}/\text{cm}^2$; *c*: $9.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$; *d*: $2.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$.由这些数据可以看出,经 CRTO 处理的 PS 样品有相当低的自旋密度,说明这种处理方法同时具有相当好的钝化作用.

表 2 经 600 $^{\circ}\text{C}$ 处理的 CRTO-PS 样品的振动频率

波数/ cm^{-1}	键 组	振动模式	文 献
1184	最表层氧化		[7]
1028	SiO_x	伸张	[8,9]
946	SiO_x	伸张	[8,9]
887	OH	伸张	[10]
806	SiO_2	弯曲	[9,11]
615	Si—Si		[10]
562	TO, Si 被 F 激活		[7]
443	SiO_2	摆动	[9,11]

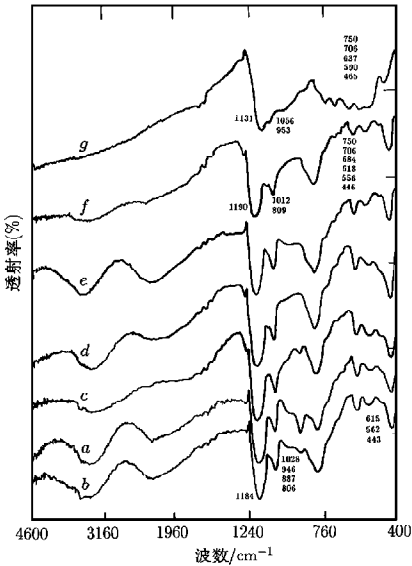


图 3 氧化 PS 样品的 FTIR 谱 曲线 *a—f* 为 CRTO-PS 样品,氧化时间为 30 s, O_2 气流量为 3 L/min,氧化温度 T_{ox} 依次为 500, 600, 650, 700, 800, 900 $^{\circ}\text{C}$; 曲线 *g* 处理条件为 630 $^{\circ}\text{C}$, 30 s, O_2 气流量为 3 L/min

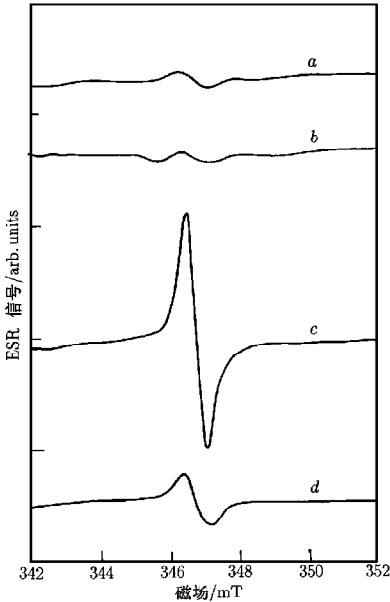


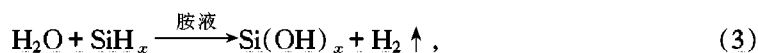
图 4 氧化 PS 样品的 ESR 谱 曲线 *a* 为未经 CRTO 处理的样品; 曲线 *b* 为经 600 $^{\circ}\text{C}$, 30 s, O_2 气流量为 3 L/min 处理的样品; 曲线 *c* 为经干氧在 400 $^{\circ}\text{C}$, 30 s 氧化的样品; 曲线 *d* 为经湿氧在 400 $^{\circ}\text{C}$, 30 s 氧化的样品

4 讨 论

经 CRTO 处理的样品能稳定地发射蓝绿光,而且在干燥空气中能长期保持不变.那到底是什么东西在发光呢?人们早已知道许多有机物如硅氧烯及其衍生物在紫外光的照射下会发射蓝光^[12].CRTO 处理中经 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ 浸泡,会不会是有机胺发光?红外谱(图 3)表明,有机物在蓝绿光样品中未留残迹.因为有机物对热是不稳定的,最高沸点不超过 $350\text{ }^\circ\text{C}$.事实上, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 沸点为 $89.7\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ 沸点为 $117.1\text{ }^\circ\text{C}$,所以加热时都挥发了.如果是有机物发光,那么对各种电阻率的单晶硅片制成的 CRTO-PS 都应发射蓝绿光;然而电阻率小于 $1\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 的硅片,用完全相同的方法制不出蓝绿光样品.所以 CRTO-PS 所发射蓝绿光不是由有机物发出的.

究竟 CRTO-PS 的蓝绿光是怎样引起的呢?我们认为这种蓝绿光起源于量子限制效应^[13]和表面态^[14].当氧化温度升高时,由于表面氧化使纳米硅粒尺寸减小,到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以后,发光开始变绿,到 $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,已减小到发蓝绿光所要求的尺寸;这时加上硅氧化物和尚存的硅氢氧化物对表面的良好钝化作用,电子空穴对不会因无辐射复合损失太多,而且硅微粒海绵状骨架尚能自持不塌,即是说 CRTO-PS 样品能够满足 PS 蓝光发射的三个临界条件.所以在紫外光激发下, CRTO-PS 样品能够稳定地发射蓝绿光.

胺液在蓝绿光发射中起着什么作用呢?主要是促进催化作用. PS 中的 SiH_x 类似于硅烷,容易被氧化,当它和胺液接触时被水解成硅的氢氧化物(硅烷醇),其反应方程式是



加热时



$\text{Si}(\text{OH})_x$ 加热时分解的温度比 SiH_x 低得多,经胺液浸泡的 PS 样品在加热时, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右就开始氧化而使硅粒尺寸减小,随着温度的升高,硅粒变得越来越小,到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 就减小到发蓝绿光所要求的尺寸.不用胺液浸泡,约在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 开始脱氢,到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 基本脱完,由于脱氢温度高,氧化开始迟,到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,纳米硅粒还没有减小到发蓝光要求的尺寸,而且这时又形成了低质量的表面^[3],致使 PS 不发光. $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,表面质量逐渐改善,于是又有较弱的红光出现.如果氧化温度升到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,还继续发光,这可能是另外的发光机制了.

我们得出如下结论:经 CRTO 处理的 PS 样品能发射波长达 500 nm 的蓝绿光,而且在干燥空气中能长期基本不变.这是由于胺液降低了纳米硅粒被氧化的温度,达到 $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,氧化已使硅粒减小到发蓝绿光要求的尺寸,这时由于 SiO_x 和 $\text{Si}(\text{OH})_x$ 对 PS 表面的钝化作用,使表面的无辐射复合中心大为减少,并且硅粒的类海绵体还能自持,所以就能稳定地发射蓝绿光. CRTO 是简便易行的新方法,它使 PS 蓝光发射的理论研究和实际应用都前进了一步.

[1] X. Y. Hou, G. Shi, W. Wang, F. L. Zhang, P. H. Hao, D. M. Huang and X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1097.

- [2] X. Wang, G. Shi, F. L. Zhang, H. J. Chen, W. Wang, P. H. Hao and X. Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 2363.
- [3] V. Pertrova-Koch, T. Muschik, D. I. Kovalev, F. Koch and V. Lehmann, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **283**(1993), 179.
- [4] L. Tsybeskov, Ju. V. Vandyshev and P. M. Fauchet, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 7821.
- [5] D. I. Kovalev, I. D. Yaroshetzkiy, T. Muschik, V. Pertrova-Koch and F. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 214.
- [6] Yoshihiko Kanemitsu, Toshiyo Futagi, Takahiro Matsumoto and Hidenori Mimuya, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 14732.
- [7] Zhe Chuan Fens and Rapael Tsu, *Porous Silicon* (World Scientific, Singapore, 1994), p. 262.
- [8] G. Lucovsky, J. Yang, S. S. Chao, J. E. Tyler and W. Czubytyj, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3225.
- [9] G. Lucovsky, P. D. Richard, D. V. Tsu, S. Y. Lin and R. T. Markunas, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 681.
- [10] R. C. Anderson, R. S. Muller and C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(1993), 1393.
- [11] D. V. Tsu, G. Lucovsky and B. N. Davidson, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 1795.
- [12] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weher and M. Cardona, *Solid State Commun.*, **81**(1992), 307.
- [13] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1046.
- [14] F. Koch, V. Pertrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov and V. Govrilenko, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **197**(1993), 283.

A NEW METHOD TO ACHIEVE THE BLUE/GREEN LIGHT-EMITTING FROM POROUS SILICON

LI GU-BO^{a)} ZHANG FU-LONG FAN HONG-LEI

CHEN HUA-JIE YU MING-REN HOU XIAO-YUAN

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

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

(Received 20 July 1995)

ABSTRACT

After the treatment of porous Si by "amine immersion and rapid thermal oxidation", the peak position of the photoluminescence spectra has a blue shift to 500 nm. Only a little change in photoluminescence was observed after 160 d storing in dry air. FTIR spectra indicate that the compositions of such treated sample are mainly silicon and oxygen. ESR signal shows that the blue/green light-emitting sample has rather low density of dangling bonds. These results demonstrate that the quantum confinement effect and surface states play a key role in blue/green light emitting. This method is simple and practicable, to make blue/green light-emitting samples and its success ratio can achieve 70 % .

PACC: 7830; 7855; 8265