

激光辅助阳极化制备多孔硅的 蓝光发射与红外研究^{*}

李 鹏 马玉蓉 方容川[†]

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

胡克良

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

(1997 年 2 月 3 日收到)

发现由 n 型单晶硅光照辅助阳极化制备的多孔硅在经过较长时间室温空气中放置氧化后, 部分样品出现了蓝色光致荧光. 荧光及红外透射、反射测量表明, 在较强的氩离子 488 nm 激光照射下制备的样品, 经放置氧化后形成氧化层的组织较好, 即氧化层中的应力较小、非晶程度相对较低、Si-O-Si 的网络结构比较完整. 而这样的氧化层是有利于多孔硅光致荧光中的蓝光发射的.

PACC: 7855; 7830; 8160

1 引 言

自从 1990 年 Canham^[1]报道了室温多孔硅的可见光发射以来, 直到目前通过使用以多孔硅为基础发展起来的富硅 SiO_2 技术实现了硅基的光电集成^[2], 人们对多孔硅进行了大量的研究. 由于蓝光在技术应用领域的优势, 人们对多孔硅中的蓝色发光存在着极大的兴趣. 目前, 绝大多数多孔硅的蓝色光致荧光均出现在经过氧化处理的样品中, 氧化手段有高温热氧化(或高温快速热氧化)^[3]、化学氧化^[4]及放置氧化^[5-7]等等, 因此文献中普遍承认多孔硅中稳定的光致蓝光是一种与氧有关的发光. 虽然众多的实验都涉及到了对多孔硅的氧化处理, 但却鲜有对氧化多孔硅的氧化状态的仔细研究. 显然, 缺乏对氧化层的仔细了解是不利于深入研究多孔硅的蓝光发射的. 目前一般认为多孔硅中, 尤其是氧化多孔硅中存在着两个发光带: 红带与蓝带^[8]. 但对其发光的起源仍然争论不休. 一些研究认为多孔硅中的蓝带起源于氧化多孔硅中残留的纳米硅晶的尺寸限制效应, 红光发射起源于氧化多孔硅中 SiO_2 或 SiO_x 提供的发光中心^[9], 而另一类观点则截然相反^[8]. 很明显, 对发光机理的认识不清将会严重限制该类材料的进一步发展与应用.

本文中, 我们首先报道了利用 n-Si 在 Ar 离子 488 nm 激光辅助照射下阳极化制备的

^{*} 国家自然科学基金和中国科学院长春物理研究所激发态物理开放研究实验室基金资助的课题.

[†] 通讯联系人.

多孔硅,经过大气中放置后出现蓝光发射的现象.并通过荧光与傅里叶变换红外透射、反射测量,较详细地研究了样品制备时的光照条件、氧化状态与蓝光发射三者间的关系.实验结果表明,一个组织较好、非晶程度低的 Si-O-Si 层是有助于多孔硅的蓝光发射的,而在对 n-Si 进行阳极化制备多孔硅时,辅以较强的 Ar 离子 488 nm 激光照射则有利于样品在放置氧化时形成这样的一种氧化层.

2 实 验

实验中所用多孔硅样品用(100)晶向的 n-Si 单晶片(电阻率 3—8.5 Ω·cm)制备.阳极化中使用 40 wt% HF:无水乙醇=6:4(体积比)的腐蚀液,电流密度 2 mA/cm²,阳极化时间 1 h.阳极化过程中,曾分别采用了钨灯照射(在样品位置处的功率密度约为 50 mW/cm²)与 Ar 离子激光器的 488 nm 激光(功率密度 2—150 mW/cm²)照射.制备出的样品经冲洗后,在室温大气中存放.本文所涉及的样品制备时的光照条件、放置情况及样品编号如表 1 所示.为叙述简洁,文中将 Ar 离子 488 nm 激光辅助阳极化制备的样品简称为激光样品,而将钨灯辅助制备的样品简称为钨灯样品.荧光谱测量中所用激发光源为 325 nm 的 He-Cd 激光.荧光光谱经过了系统的响应校正.

表 1 实验中所用样品制备时的光照条件与放置情况

样品编号	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
光源类型	钨灯	激光	钨灯	激光	激光	激光	激光	激光
光照功率密度/mW·cm ⁻²	50	100	50	2	5	7	10	~150
样品放置情况	新鲜样品		在室温大气下存放 21 个月以后的样品					

3 实验结果与讨论

图 1 给出了新鲜的钨灯样品(a)、激光样品(b)的光致荧光光谱.峰位分别在 1.70 eV(约 729 nm)与 1.75 eV(约 709 nm),半高宽分别为 0.57 与 0.48 eV.图 1 中的插图给出了样品制备中所用钨灯的光谱.由图 1 可见,两种新鲜样品的荧光光谱是相似的,表现为典型的多孔硅单峰荧光光谱,荧光颜色为红光.在实验误差范围内两种样品均没有探测到稳态蓝色荧光.上述新鲜样品的傅里叶变换红外透射测量表明,样品中均同时存在 Si-H(2250 cm⁻¹处 O₃-SiH 中的拉伸模,2110 cm⁻¹处 Si₂-SiH₂ 中的拉伸模,624 cm⁻¹处 Si₃-SiH 中的弯曲模^[10])与 Si-O(1100 cm⁻¹附近 Si-O-Si 中的反对称拉伸模,460 cm⁻¹处 Si-O-Si 中的摇摆模^[11])的振动吸收.这说明在光照辅助下阳极化制备的多孔硅,即使新鲜样品的表面也不全为氢所钝化,H 与 O 对新鲜多孔硅表面的钝化都起作用.这一点与 Tsybeskov 等^[12]的实验结果是一致的.

实验发现,样品在经过空气中长期放置以后,其发光行为与内表面的钝化情况均出现了较大的变化,不同光照条件下制备出的样品相互间的荧光光谱则出现了明显的差异.图 2 是经过 21 个月放置后的几个典型样品(c),(d),(g),(h)的荧光光谱.从图 2 可以看出,

激光样品(d),(g)的荧光光谱出现了明显的肩峰、双峰结构,其中红峰在 1.85 eV 左右,蓝峰在 2.56 eV 附近.激光样品(h)则只有一个蓝峰在 2.52 eV.而钨灯样品则只有一个在 1.86 eV 的发光峰.表 2 列出了用高斯谱型通过最小二乘法拟合各样品荧光光谱的计算结果.图 2 中各样品的解谱结果用虚线表示.Steiner 等^[13]曾研究过多孔硅阳极化时加紫外灯及标准卤素灯照射对生成样品荧光的影响,但因未考虑到样品的放置效应,而未观察到不同光照所造成的样品差异.

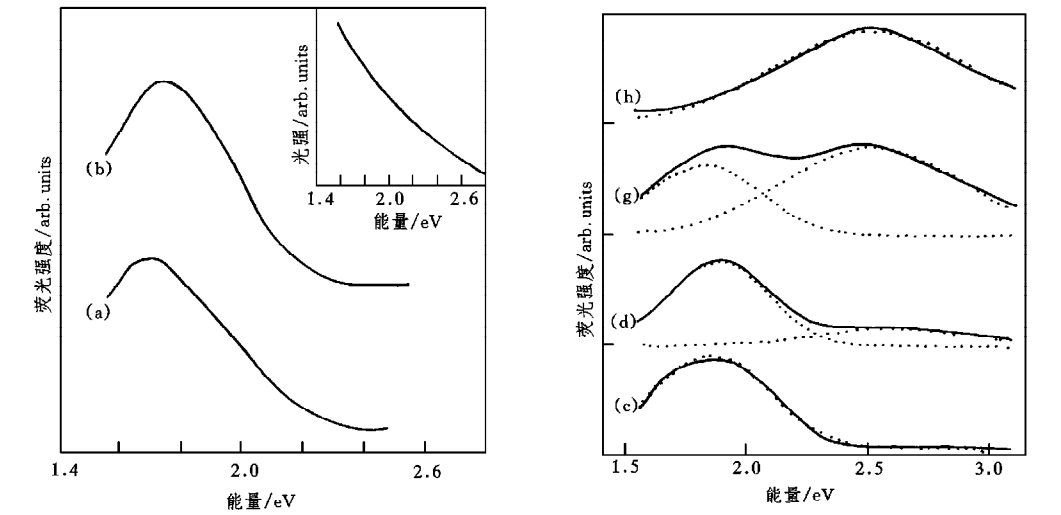


图 1 新鲜样品的光致荧光谱(插图为原料制备过程中辅助用钨灯的光谱) (a)为钨灯样品;(b)为激光样品

图 2 放置样品(c),(d),(g),(h)的光致荧光谱(实线)及其双峰的分解(虚线)(相应谱的基线在纵轴上标出)

表 2 放置样品荧光双峰解谱得到的红、蓝两峰的峰位、半高宽及蓝峰积分强度在整个荧光谱积分强度中所占比值

样品编号	红 峰		蓝 峰		蓝峰所占比重/%
	峰位/eV	半高宽/eV	峰位/eV	半高宽/eV	
(c)	1.86	0.60	—	—	~0
(d)	1.88	0.48	2.60	0.78	24
(e)	1.88	0.49	2.54	1.04	30
(f)	1.87	0.44	2.40	0.90	28
(g)	1.83	0.54	2.51	0.87	67
(h)	—	—	2.52	0.97	~100

荧光测量的实验结果表明,在放置的激光样品中出现峰位在 2.51 eV 附近的蓝峰,而放置的钨灯样品并没有出现可测的稳态蓝光信号.同时由图 2 可以看到,在放置激光样品中新出现的蓝峰不能简单地归结为相应新鲜样品发光峰的蓝移.实际上,新鲜样品的发光峰确实有蓝移现象,这表现在放置样品荧光谱中红峰峰位与相应新鲜样品的峰位比较上.从表 2 中有关半高宽的数据也可以看出,放置样品中的蓝峰是一个新出现的荧光峰,它的半高宽约为 0.91 eV,明显比新鲜样品和放置样品中红峰的半高宽要宽,而后两者的半高

宽是一致的,均在 0.5 eV 左右.由表 2 的数据还可以看出,同一样品蓝峰积分强度在整个荧光谱积分强度中所占比重随着样品制备过程中所用激光功率密度的提高而在相应增大.

一般而言,多孔硅在室温大气环境下的存放是一个氧化过程.对放置样品的红外透射测量表明,与新鲜样品相比,除样品(c)尚有微弱的在 $\text{Si}_2\text{O-SiH}$ 中(约 2140 cm^{-1})与 $\text{O}_3\text{-SiH}$ 中(约 2250 cm^{-1}) Si-H 拉伸振动的信号外,其余各放置样品均只能探测到微弱的在 $\text{O}_3\text{-SiH}$ 中的 Si-H (约 2250 cm^{-1})的振动吸收.同时,对所有放置样品均可测到比新鲜样品强的 Si-O (约 $1100, 460\text{ cm}^{-1}$)的振动吸收信号,有趣的是 1100 cm^{-1} 附近的 Si-O-Si 反对称拉伸振动吸收峰均表现为双峰结构.图 3 给出了样品(c),(d),(g),(h)在 $1000\text{—}1300\text{ cm}^{-1}$ 区域中 Si-O-Si 的红外吸收谱.与处理荧光谱的方法类似,采用高斯线型解谱可得两个分别位于约 1080 和 1180 cm^{-1} 附近的吸收峰.表 3 列出了此双峰的峰位、半高宽及两个吸收峰的积分强度之比(前者对后者).表 3 中的部分解谱结果用虚线表示在图 3 中.

表 3 放置氧化多孔硅中 Si-O-Si 高波数区($1000\text{—}1300\text{ cm}^{-1}$)的两个红外振动吸收峰

样品编号	AS ₁ 的 TO 峰		AS ₂ 的 TO 峰		两峰积分 强度之比
	峰位/ cm^{-1}	半高宽/ cm^{-1}	峰位/ cm^{-1}	半高宽/ cm^{-1}	
(c)	1079	60	1161	128	1.03
(d)	1080	77	1179	119	1.18
(e)	1079	81	1179	119	1.13
(f)	1083	85	1183	109	1.19
(g)	1085	84	1183	108	1.31
(h)	1086	91	1190	102	1.65

根据已有的对多孔玻璃、 SiO_2 凝胶等的研究可知,对应于 1080 cm^{-1} 的吸收来源于相邻氧原子同向振动的 Si-O-Si 反对称拉伸振动(AS_1)的横光学模(TO),而对应于 1180 cm^{-1} 的则是伴随相邻氧原子反向振动的 Si-O-Si 反对称拉伸振动(AS_2)的 TO^[11,14]. Kirk^[11]的研究将原本红外弱激活的 AS_2 的 TO 的出现归因于由体系无序引起的 AS_1 与 AS_2 之间的耦合.无序引起的 AS_1 与 AS_2 间的模式耦合越强, AS_2 对应的 TO 就增强,同时与 AS_1 对应的 TO 相应减弱.表 3 数据表明,激光样品的 AS_1 对 AS_2 的积分强度比值明显比钨灯样品要大,并且随制备样品时所用激光功率密度的提高, AS_1 与 AS_2 对应振动吸收峰积分强度的比值单调增加,这对应着相应的放置样品中 AS_1 与 AS_2 间的相互作用的减弱.

图 4 是在 45° 斜入射情况下,放置样品(c),(d),(g),(h)的 Si-O-Si 反对称拉伸振动($900\text{—}1500\text{ cm}^{-1}$)红外反射谱.图 4 谱中的两个反射峰,低能峰主要与 AS_1 的 TO 相关,而高能峰则是由于 Berreman 效应引起的与 AS_1 的 LO 相关的反射峰^[15,16],该峰在图 4 中用箭头标出. Almeida 等^[16]的研究表明,反射谱中的该高能峰的峰位与利用 Kramers-Kronig 关系从近正入射反射谱计算得出的 AS_1 的 LO 的位置是一致的.结合前面透射实验中获得 AS_1 的 TO 的位置,便可得出其 LO-TO 的劈裂大小.各放置样品 LO 的峰位

数据及相应的 LO-TO 劈裂值在表 4 中列出,表中同时给出了 SiO_2 玻璃的相应数据.对晶体与 SiO_2 玻璃的研究指出,上述 LO-TO 劈裂来源于材料中的长程库仑作用^[14].LO-TO 劈裂值的增大表明材料中长程库仑作用较强,这对应着样品中 Si-O-Si 的交叉联接网络比较完整.由表 4 数据可以看出:相对于钨灯样品,激光样品的 LO-TO 劈裂值较大;而在激光样品系列中,样品制备时辅助用光功率密度越大,其 LO-TO 劈裂值越大,越接近于 SiO_2 玻璃.这说明从(c)到(h),放置样品氧化层中 Si-O-Si 交叉联接网络的完整性在提高.

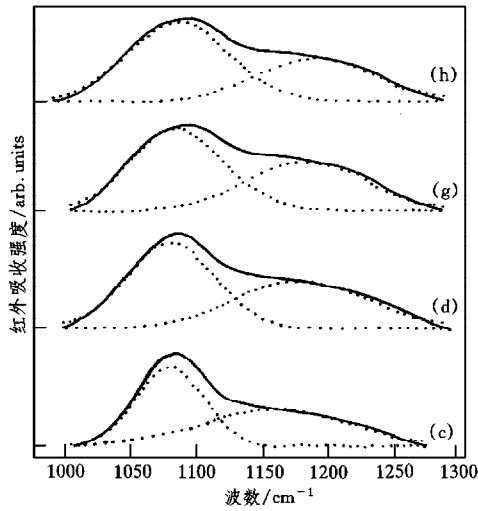


图3 放置样品(c),(d),(g),(h)中 Si-O-Si 在红外高波数区的振动吸收谱(实线)及其解谱(虚线)(相应谱的基线在纵轴上标出)

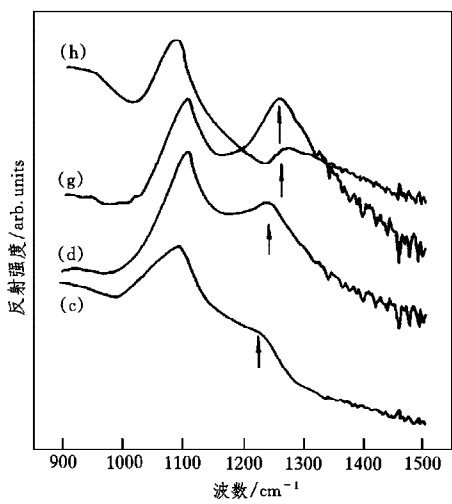


图4 45°斜入射,放置样品(c),(d),(g),(h)中 Si-O-Si 在红外高波数区的反射谱(各谱中的 LO 位置以箭头标出)

表 4 以 cm^{-1} 为单位的 AS_1 的 TO, LO 振动模的频率及相应 LO-TO 劈裂值

样 品	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	SiO_2 玻璃 ^[14]
TO	1079	1080	1079	1083	1085	1086	1076
LO	~1220	1240	1242	1252	1255	~1266	1256
LO-TO	~141	160	163	169	170	~180	180

综合上述荧光与红外透射、反射实验结果可以看出,样品在制备阶段所用的辅助照射光对样品的放置氧化及荧光性质均有很大影响.与放置样品荧光谱中蓝光成分的增加相对应,相应样品的红外透射谱表明其 AS_1 与 AS_2 间的耦合作用强度在下降、反射谱表明 AS_1 的 LO-TO 劈裂在增大.Almeida 与 Pantano^[17]在研究 SiO_2 凝胶薄膜及热氧化薄膜时发现, AS_1 与 AS_2 活动强度与制备薄膜时的干燥或氧化温度有关,随着温度(室温至 1000 $^{\circ}\text{C}$)的上升, AS_1 对 AS_2 活动强度的比值明显增大,并相应地伴随有 AS_1 的 TO 峰半高宽的增加.他们将该结果归因于随干燥或氧化温度的提高,所获得的薄膜样品中非晶程度的降低.Kamitsos 等^[14]在研究热退火的 SiO_2 凝胶玻璃时也观察到,随退火温度(室温, 650,

1000 $^{\circ}\text{C}$) 的升高, 样品中 AS_1 振动强度增加, 同时 AS_2 强度降低, 并伴随有 AS_1 的 LO-TO 劈裂值(112, 147, 158 cm^{-1}) 的增大. Kamitsos 等指出出现上述实验结果的原因在于随退火温度的升高, 样品中 Si-O-Si 桥键的应力降低, 同时高温退火可产生较完整的 Si-O-Si 交叉网络结构. 由上述文献中的实验现象与我们实验结果之间的相似性可以得出, 在阳极化制备多孔硅时辅以较高功率激光照射所制备出的样品, 经放置后会形成应力较低、非晶程度较小、Si-O-Si 网络结构较完整的氧化层, 这种氧化层在红外测量中的表现与高温热退火的 SiO_2 相似. 而由对应的荧光测量可知, 这样的氧化层的存在显然是有利于多孔硅的蓝光发射的. 同时, 我们认为放置钨灯样品中未出现可测的稳态光致蓝光, 是与这种样品不具备一个质量较好的氧化层有密切关系的. 虽然仅从本文的实验结果还不能确定样品中蓝光的确切来源, 但从以上提及的这种样品氧化层与一些高温处理 SiO_2 在组织结构性上的相似性, 我们猜测这种放置样品与高温热氧化或快速高温热氧化多孔硅中蓝光发射的机制是相同或相近的. 而后者虽在文献中广为报道^[3, 12], 但对蓝光的确切起源仍存在有争论.

4 结 论

我们对光照辅助由 n 型单晶硅制备、经在室温空气中放置氧化获得的系列多孔硅样品的荧光及氧化情况进行了实验研究. 荧光测量表明, 在样品制备过程中辅以 Ar 离子 488 nm 激光照射获得的多孔硅, 在经较长时间放置后光致荧光中出现了蓝光发射, 并且随制备时所用激光功率密度的增强, 蓝光在整个荧光谱中所占比重也不断增大, 直至 100%. 相应的红外透射与反射测量结果说明, 较强的激光照射下获得的样品, 在经放置氧化后形成的氧化层组织较好, 即氧化层中的应力较小、非晶程度相对较低、Si-O-Si 的网络结构比较完整. 这说明组织结构较好的氧化层是有利于多孔硅中的蓝光发射的. 同时, 这种氧化层与高温热氧化所形成的氧化硅层在红外性质上的相近或一致性, 则暗示这种放置样品与高温热氧化或快速高温热氧化多孔硅中蓝光发射的机制是相同或相近的. 这些实验结果将有助于人们对多孔硅中存在的与氧有关的蓝光发射的起源的认识.

感谢黄允兰女士在红外测量方面给予的热情指导与帮助, 感谢叶峰先生在荧光测量时的协助及李清山、王冠中先生多次有益的讨论.

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1046.
- [2] K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, S. P. Duttagupta *et al.*, *Nature*, **384**(1996), 338.
- [3] M. K. Lee, K. R. Peng, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3159; Y. Kanemitsu, T. Futagi, T. Matsumoto *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 14732.
- [4] X. Y. Hou, G. Shi, W. Wang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1097.
- [5] J. Lin, L. Z. Zhang, B. R. Zhang *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**(1994), 565.
- [6] A. Loni, A. J. Simons, P. D. J. Calcott *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 3557.
- [7] S. L. Zhang, F. M. Huang, K. S. Ho *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 11194.
- [8] L. T. Canham, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **190**(1995), 9.

- [9] Y. Kanemitsu, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 16845.
- [10] A. Borghesi, A. Sassella, B. Pivac *et al.*, *Solid State Commun.*, **87**(1993), 1; A. Borghesi, G. Guizzetti, A. Sassella *et al.*, *Solid State Commun.*, **87**(1994), 615.
- [11] C. T. Kirk, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 1255.
- [12] L. Tsybeskov, J. V. Vandyshev, P. M. Fauchet, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 7821.
- [13] P. Steiner, F. Kozlowski, W. Lang, *IEEE Electron. Device. Lett.*, **14**(1993), 317.
- [14] E. I. Kamitsos, A. P. Patsis, G. Kordas, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 12499.
- [15] D. W. Berreman, *Phys. Rev.*, **130**(1963), 2193.
- [16] R. M. Almeida, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 161.
- [17] R. M. Almeida, C. G. Pantano, *J. Appl. Phys.*, **68**(1990), 4225.

BLUE EMISSION AND INFRARED STUDY OF THE POROUS SILICON ANODIZED UNDER LASER ILLUMINATION

LI PENG MA YU-RONG FANG RONG-CHUAN

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

HU KE-LIANG

(Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(Received 3 February 1997)

ABSTRACT

Some porous silicon, which were formed on n-type c-Si under illumination during the anodization, show blue photoluminescence after a long period of storage in an atmospheric environment at room temperature. Experiments of photoluminescence and infrared transmission and reflection indicate that samples, which were anodized under strong Ar⁺ 488 nm laser illumination, have an oxidation layer of better quality, in which there are less stress, less amorphous and a more completely cross-linked Si-O-Si network. And this kind of oxidation is favorable to the blue emission of porous silicon.

PACC: 7855; 7830; 8160