

# 有机吸附物对多孔硅微腔发光的影响<sup>\*</sup>

刘光友 谭兴文 王 振 姚金才 熊祖洪<sup>†</sup>

(西南大学物理科学与技术学院 重庆 400715)

(2007 年 10 月 22 日收到 2008 年 2 月 18 日收到修改稿)

理论上,采用 Bruggeman 有效介质近似,研究了有机吸附物对多孔硅微腔的折射率及其光致发光谱的影响.实验上,采用计算机控制的电化学腐蚀法制备了多孔硅微腔样品,并利用机械泵油的蒸气分子与该微腔样品进行相互作用.研究发现,多孔硅微腔发射的窄化光致发光谱对泵油蒸气分子的吸附与脱附很敏感,与之伴随的是该窄化光致发光谱发生明显的峰位移动(可达 71 nm)和强度变化.结合 Bruggeman 近似和表面态对多孔硅发光的影响,对实验结果进行了定性解释.实验结果与理论模拟结果符合较好.

关键词: Bruggeman 近似, 吸附物, 多孔硅微腔, 光致发光谱

PACC: 8280F, 7855, 4755M, 7280T

## 1. 引 言

自从 Canham<sup>[1]</sup>报道了多孔硅(PS)在室温下的强可见光发射以来,人们在 PS 的形成机理<sup>[2,3]</sup>、发光机理与器件<sup>[3,4]</sup>和光电子集成<sup>[5]</sup>等方面进行了广泛的研究. PS 除了在光互联和显示方面有潜在应用外,因其具有大的比表面积,在传感器<sup>[6-9]</sup>和特殊载体<sup>[10-12]</sup>方面也有一定的应用.多层 PS 还是一种理想的光学薄膜材料,广泛用作分布布拉格反射镜(DBR)<sup>[13]</sup>、多孔硅微腔(PSM)<sup>[14]</sup>和抗反射膜<sup>[15]</sup>等.这是因为通过改变制样条件,PS 薄膜的折射率和厚度在薄膜生长方向具有较好的可调性,而且制膜快速、经济、工艺简单.研究人员采用计算机控制的电化学腐蚀法制备了 PSM,并对其发光特性进行了大量的研究<sup>[16-18]</sup>. PSM 是一种多层膜系结构,即由一中心发光有源层夹在两个 DBR 之间形成的“三明治”结构. PSM 在发光和光学器件等方面有着广泛的应用,如采用 PSM 来窄化发光峰的宽度和提高共振峰的发光强度<sup>[19,20]</sup>,以及把 PSM 用作干涉滤光片<sup>[21]</sup>和丙酮等有机溶剂分子的传感器<sup>[22-24]</sup>.

文献中尽管对 PSM 的制样条件、微结构和发光

特性等方面进行了大量的研究,但关于有机吸附物对 PSM 发光影响的研究却不多<sup>[25]</sup>.这也许是由于 PS 薄膜对空气等无机物分子不易吸附<sup>[22]</sup>,而被误认为对有机物分子同样不易吸附的原因造成的.事实上,由于 PSM 各膜层具有的海绵性多孔结构,当暴露在有机物蒸气分子的环境中,极易吸附外界的有机物分子,这对 PSM 的发光和薄膜光学特性都有一定的影响.本文采用 Bruggeman 有效介质近似,计算得到有机吸附物与单层 PS 薄膜折射率的关系,并由此模拟出 PSM 的透射光谱.采用计算机控制的电化学腐蚀法制备了 PSM,然后将该微腔样品固定在一个低温系统的样品台上,利用工作时易返油蒸气分子的机械泵,对该低温样品室进行抽气、利用进气阀充气和再抽气的实验.发现微腔发射的窄化光致发光(NPL)谱对泵油蒸气分子的吸附(或脱附)很敏感,与之伴随的是该 NPL 谱的峰位在较大范围的红移(或部分蓝移)以及强度变化.结合 Bruggeman 近似和表面态对 PS 发光的影响,对实验结果进行了定性解释.相对于单层 PS 薄膜的常规宽峰光致发光谱,PSM 的 NPL 谱对样品中孔表面状态的变化表现出更加敏感的特点.

<sup>\*</sup> 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-05-0772)、教育部科学技术研究重点项目(批准号: 105145)和西南大学科学技术研究基金(批准号: SWNUB2005030)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zhxiang@swu.edu.cn

## 2. 理论计算

### 2.1. 有机吸附物对 PS 层有效折射率的影响

一个多层膜系要成为光学微腔,必须满足的一个条件是<sup>[26]</sup>

$$2L_{\text{eff}} \cos \theta = m\lambda/2,$$

式中  $L_{\text{eff}}$  为有效腔长,  $\theta$  为出射角,  $m$  为整数,  $\lambda$  为共振波长.  $L_{\text{eff}}$  除由中心发光层的光学长度  $n_{\text{AC}} d_{\text{AC}}$  组成外, 还由两个对称 DBR 结构对有效腔长的贡献  $|n_{\text{eff}}/\Delta n| \lambda/2$  组成, 其中  $n_{\text{eff}}$  为 DBR 的有效折射率, 且  $n_{\text{eff}}$  和  $\Delta n$  分别应满足

$$n_{\text{eff}} = (n_{\text{H}} d_{\text{H}} + n_{\text{L}} d_{\text{L}}) / (d_{\text{H}} + d_{\text{L}}),$$

$$\Delta n = n_{\text{H}} - n_{\text{L}},$$

式中  $n_{\text{H}}$  ( $n_{\text{L}}$ ) 和  $d_{\text{H}}$  ( $d_{\text{L}}$ ) 分别代表高(低)折射率层的折射率和几何厚度. 因此, 在 PSM 结构中各层的几何厚度一定的情况下, 中心发光层的折射率  $n_{\text{AC}}$  和 DBR 结构的有效折射率  $n_{\text{eff}}$  是影响微腔发光的重要因素, 也就是影响 NPL 谱和窄化的电致发光谱的重要因素.

文献[9]给出了 Bruggeman 有效介质折射率的公式, 可近似表示如下:

$$\sum_i f_i \left( \frac{\epsilon_i - \epsilon_{\text{av}}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{\text{av}}} \right) = 0. \quad (1)$$

由(1)式可得

$$\sum_i f_i \left( \frac{n_i^2 - n_{\text{av}}^2}{n_i^2 + 2n_{\text{av}}^2} \right) = 0. \quad (2)$$

这里  $f_i$  为第  $i$  种介质在整个混合介质中的体积分数,  $\epsilon_i$  为第  $i$  种介质的介电常数,  $n_i$  是其折射率(且满足  $n = \sqrt{\epsilon}$ ),  $\epsilon_{\text{av}}$  为混合介质的介电常数,  $n_{\text{av}}$  是其折射率. 假设吸附物为同种均匀物质, 则整个 PSM 可以当作由三种物质成分组成(为讨论方便, 假设只有一种吸附物), 即单晶硅、吸附物、空气. 在给定的介质折射率和体积分数下, 虽然由(2)式可以具体计算出混合介质的有效折射率, 但混合介质的有效折射率与各介质折射率及其体积分数的具体关系不够明显, 而采用数值计算作图可以得出其清晰的依赖关系. 在假设单层 PS 薄膜中单晶硅体积分数一定(即孔隙率一定), 且其折射率为一常数(如在某一单色光下)的情况下, 图 1(a) 是单层 PS 薄膜的有效折射率随吸附物体积分数变化的模拟结果, 图中的曲线

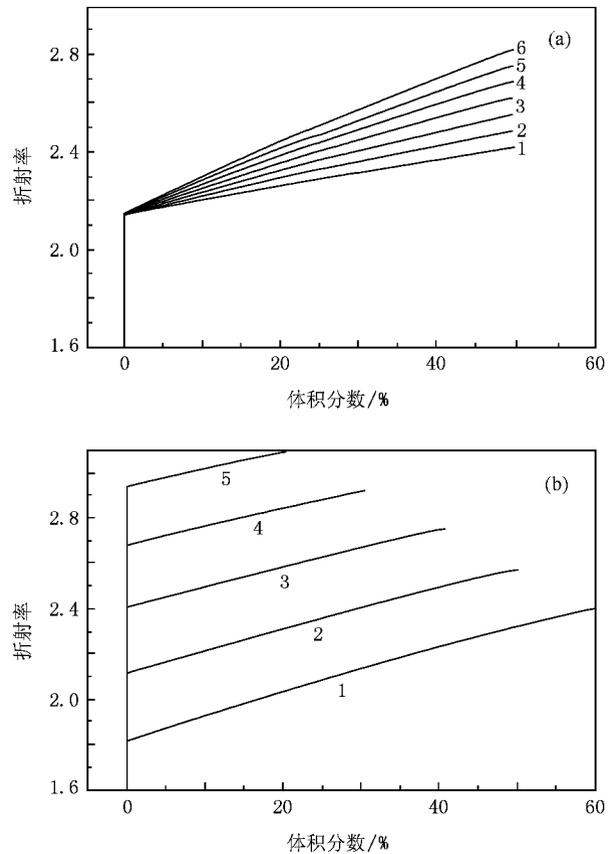


图 1 混合介质有效折射率与吸附物体积分数的关系 (a) 在单晶硅体积分数和折射率一定情况下混合介质有效折射率与不同吸附物的体积分数的关系 (b) 在单晶硅和吸附物的折射率一定情况下混合介质的有效折射率与不同单晶硅体积分数下的吸附物体积分数的关系

1、曲线 2、曲线 3、曲线 4、曲线 5、曲线 6 分别代表吸附物的折射率为 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9. 由图 1(a) 可以看出, 在单晶硅折射率与体积分数一定的条件下, 当吸附相同体积分数的不同物质时, 吸附物折射率越大则多孔层的折射率就越大. 同时还可以看出, 对同一种吸附物, 多孔层折射率增量与吸附物体积分数增量近似成正比. 在假设吸附同一种物质和单晶硅的折射率一定的情况下, 图 1(b) 是单层 PS 有效折射率随 PS 薄膜中单晶硅体积分数变化的模拟结果, 图中的曲线 1、曲线 2、曲线 3、曲线 4、曲线 5 分别代表单晶硅体积分数为 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 在模拟中机械泵油(本文中一种特定吸附物)的折射率取值为 1.5. 从图 1(b) 可以看出, 当吸附相同体积分数的同一种物质时, 则多孔层的折射率随单晶硅体积分数的增加而增加. 从图 1(b) 还可以看出, PS 层折射率对其吸附物体积分数的变化率几乎不变(即图中的折射率-体积分数曲线几乎均为直线且

各直线斜率近似相等).由此表明吸附物对 PSM 的高低折射率层的折射率影响是不同的.在体积相同的 PS 层中,相同吸附条件下由于低折射率层中孔隙率大,表面积也较大,则吸附的物质分子就会越多,即低折射率层吸附物的体积分数比高折射率层的体积分数大.根据以上多孔层有效折射率对其吸附物体积分数的变化率几乎不变的结果,显然可以得出低折射率层的折射率变化量比高折射率层的折射率变化量大,即在相同吸附条件下有效介质折射率的增量近似与 PS 的孔隙率成比例.这也是导致 PSM 的发光谱峰位移动对有机物质的吸附(或脱附)非常敏感的重要原因.因为在整个 PSM 结构中有三种不同孔度(孔隙率)的 PS,相对于 DBR 结构中的高低折射率层,中心层的孔隙率最大,即单晶硅的体积分数最小(这可以从后面 PSM 剖面的扫描电子显微图中清楚看出)这一层的折射率(或光学长度)受吸附物的影响最大.

## 2.2. 吸附物对 PSM 光谱的影响

对于由标准四分之一波堆组成的 PSM,除了应满足 DBR 是由高、低折射率层交替变化的周期性多层膜系组成,且每一层的光学厚度( $n_H d_H$  或  $n_L d_L$ )为  $\lambda/4$  的条件外<sup>[27]</sup>,还应满足  $2L_{\text{eff}} \cos \theta = m\lambda/2$ .对于理想的 PSM,由于吸附物的作用,各层的折射率会发生改变,则光学厚度就会发生相应的改变,这就导致 PSM 不再严格满足以上两个条件,常出现的一种情况是共振峰位的移动,发光强度也常伴随有一定的变化.这是因为要想从一个微腔结构中得到较强的光发射,理想的情况应该是共振发射就发生在中心层的自由空间发光峰的中心,但由于吸附物的出现,共振峰将偏离该位置.另外,吸附物对 PS 表面态的影响,即由于 PSM 中各层的多孔特性和孔表面的悬挂键等因素,将导致该中心层本身的发光也要受到一定的影响.图 2 是采用传输矩阵方法<sup>[28]</sup>对 PSM 透射谱的模拟结果.图 2(a)中曲线 1、曲线 2、曲线 3、曲线 4、曲线 5 表示各层(高折射率层、低折射率层和中心层)的折射率,因吸附物的作用都分别增加 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 的模拟结果.图 2(b)是考虑了由于高、低折射率(孔隙率)的不同而导致各层折射率的增加不同,曲线 1、曲线 2、曲线 3、曲线 4、曲线 5、曲线 6 表示 PSM 中 DBR 的高、低折射率层和中心层的折射率分别增加 0.01、0.015、0.02; 0.02、0.03、0.04、0.03、0.045、0.06、0.04、0.06、0.08;

0.05、0.075、0.1、0.06、0.09、0.12 的模拟结果.由图 2(a)可以看出,折射率稍有增加(仅为 0.01,从图 1(b)可估算出吸附物的体积分数仅增加 1% 左右),则其 NPL 谱的共振峰位明显红移(约 4 nm),但透射率变化不大.这说明 PSM 的 NPL 谱的共振峰位对折射率的变化很敏感,而共振峰处的透射率对折射率变化不十分敏感(仅从光的传输方面考虑).与图 2(a)相比较,图 2(b)中 NPL 谱的共振峰位红移加大,这更加表明 PSM 的 NPL 谱的共振峰对有机物的吸附(或脱附)很敏感.在以上的模拟计算中已考虑了单晶硅在可见光范围内折射率的变化,其中有关数据采用了 Kiessling 等<sup>[29]</sup>所报道的结果.

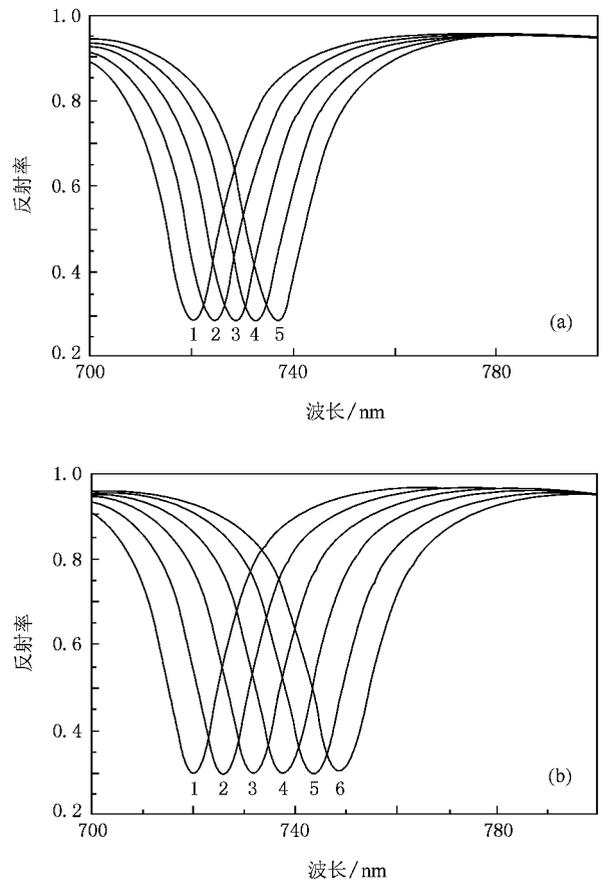


图 2 不同体积分数有机吸附物对 PSM 发光(透射谱)影响的模拟结果 (a) 各层折射率增量都相同 (b) 各层折射率增量不同

## 3. 制样和测试

制备 PSM 所需的衬底为单面抛光的  $p^+$  型单晶硅片,晶向[100],电阻率为  $0.01 \Omega \text{cm}$ .硅片经严格清洗后,在非抛光面蒸镀铝膜,在氮气环境下  $480^\circ \text{C}$  退火 30 min,形成良好的欧姆接触.用氢氟酸(48%),

无水乙醇(99.7%)、去离子水的混合液作电解液,体积比为1:1:2.采用计算机控制的电化学腐蚀装置对单晶硅片进行腐蚀.微腔结构的中心发光层及其两边DBR结构中的高、低折射率层所需的腐蚀电流密度与时间各不相同.中心发光层所采用的腐蚀电流密度为 $82.79 \text{ mA/cm}^2$ ,腐蚀时间为 $6.62 \text{ s}$ .DBR结构中高折射率层所采用的腐蚀电流密度和持续时间分别为 $6.71 \text{ mA/cm}^2$ 和 $8.40 \text{ s}$ ,低折射率层所采用的腐蚀电流密度和持续时间分别为 $50 \text{ mA/cm}^2$ 和 $1.85 \text{ s}$ .在上述制样条件下,就可从PSM结构中得到在 $760 \text{ nm}$ (即共振波长)处发射峰宽只有若干纳米的NPL谱<sup>[30]</sup>.

为了在PSM样品的多孔结构中吸附油蒸气分子,把上述条件下制备的PSM固定在一套低温系统的样品台上,然后再利用工作时易返油蒸气分子的机械泵对该样品室进行持续抽气,这样泵油蒸气分子就可进入PSM的孔隙中并吸附在孔的表面.为了研究泵油蒸气分子的吸附与脱附对PSM发光的影响,主要进行下面3个控制实验过程.过程I,把PSM样品固定在低温系统的样品架后,利用工作时易返油蒸气分子的机械泵,对该低温系统的样品室进行持续抽气,抽气5 min后持续进行光致发光谱的测量,每测量一条谱线所需时间约为3 min.过程II,待过程I中PSM的发光基本稳定(即NPL的峰位和强度都无明显变化)后停止抽气,并通过进气阀对低温系统的样品室再充入大气,与此同时持续进行光致发光谱的测量,每测量一条谱线所需时间约为3 min.过程III,当进气过程完毕且待PSM的NPL基本稳定后,采用在过程I中所用机械泵对低温系统的样品室再次持续抽气,与此同时持续进行光致发光谱的测量,每测量一条谱线所需时间约为3 min,直至PSM的NPL稳定.泵油蒸气分子的吸附与脱附可以通过PSM的NPL谱和其傅里叶变换红外吸收(FTIR)谱的前后变化来体现与确定.

微腔样品的NPL谱测试是用He-Cd激光器的 $441.6 \text{ nm}$ 激光线进行激发,激光功率约为 $20 \text{ mW}$ .PSM发出的光经透镜聚焦后进入 $1/4 \text{ m}$ 的单色仪,用光电倍增管接收,再经锁相放大器后由计算机采集数据.本文实验所采用的低温系统由美国Janis公司生产,其温度范围可在 $8.5\text{—}325 \text{ K}$ 之间变化.测量样品的FTIR谱使用的是FT-IRSDX型红外光谱仪,其分辨率为 $4 \text{ cm}^{-1}$ ,波数范围为 $400\text{—}4000 \text{ cm}^{-1}$ .PSM样品的微结构通过Philips XL30-FEG型场

发射扫描电子显微镜(FE-SEM)进行观察,电子的加速电压为 $5\text{—}20 \text{ kV}$ .

## 4. 结果及讨论

上述三个实验过程中测量PSM样品的NPL谱随时间的变化关系示于图3.图3(a)中的曲线a是对样品室抽气前测量PSM得到的光致发光谱,曲线b—曲线h则是抽气5 min后持续测量PSM的光致发光谱,箭头的指向即为测谱的顺序,从曲线b至曲线h每条曲线的测谱时间均为3 min左右,前一条曲线测量完毕后紧接着测量后一条曲线.从图3(a)可以发现,PSM样品的NPL谱峰位随着持续的抽气发生了非常明显的红移,刚开始红移最大,达 $42 \text{ nm}$

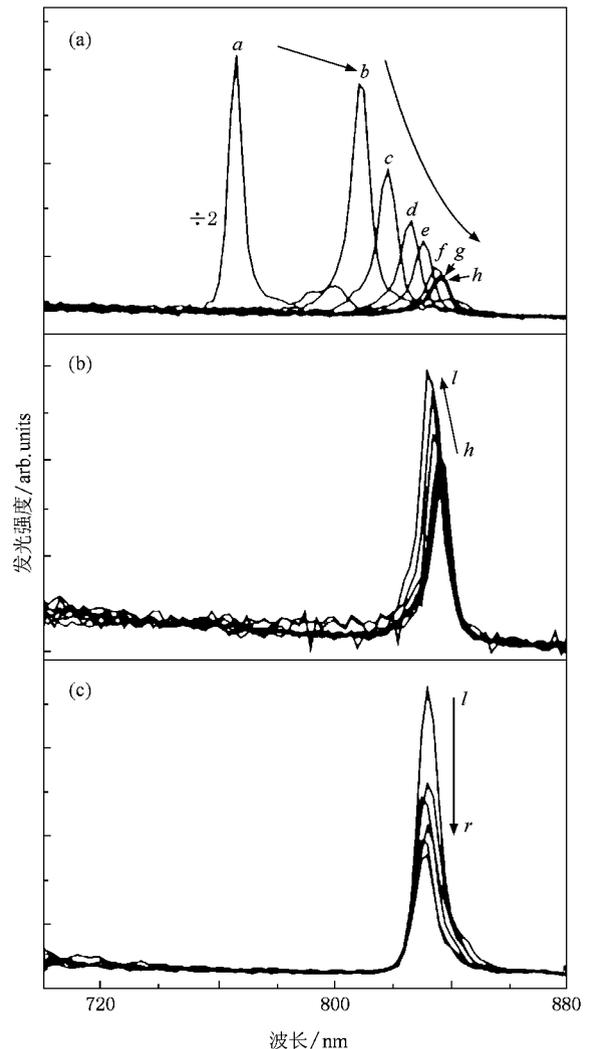


图3 机械泵油的蒸气分子对PSM发光的影响 (a)采用工作时易返油蒸气分子的机械泵对放有PSM的样品室进行抽气 (b)对样品室充入大气 (c)再对样品室进行抽气

(曲线  $a \rightarrow$  曲线  $b$ ), 然后随着抽气时间的延长, 该移动逐渐减慢(曲线  $b \rightarrow$  曲线  $h$ ), 待 25 min 后样品的光致发光谱基本达到稳定(体现在曲线  $h$  与曲线  $g$  几乎重合). 从曲线  $a$  到曲线  $h$  总共移动了 71 nm, 且各条曲线的强度随着抽气时间的延长而逐渐降低. 图 3(b) 是实验过程 II 中测量 PSM 的 NPL 谱随时间的变化关系. 从图 3(b) 可以看出, 对低温系统的样品室再充入大气时, PSM 的 NPL 谱峰位有较小的蓝移(约 4 nm), 发光强度有一定的回升(曲线  $h \rightarrow$  曲线  $l$ ). 图 3(c) 是实验过程 III 中测量 PSM 的 NPL 谱随时间的变化关系. 从图 3(c) 可发现, 当再次对样品室充气时, PSM 的 NPL 谱峰位几乎没有变化, 但强度有一定下降(曲线  $l \rightarrow$  曲线  $r$ ). 由三个实验过程可知, 尽管在该低温测试系统上由于没有装上测量真空度的真空规管, 从而得不到该 PSM 的 NPL 谱移动与泵油蒸气分子气压的定量关系, 但可以初步估计, PSM 的 NPL 谱对泵油蒸气分子的吸附与脱附非常敏感.

结合 PSM 样品的微观结构, 可以更好地理解三个实验过程的结果. 由上述制样条件得到的 PSM 微观结构如图 4 所示. 图 4(a) 是单层 PS 薄膜的表面形貌, 该 PS 薄膜是采用 DBR 结构中低折射率层的腐蚀条件得到的. 从图 4(a) 可以清楚地看出 PS 薄膜所具有的多孔结构. 由图 4(b) 和(c) 可以看出, 该 PSM 所具有的“三明治”结构, 即两个 DBR 之间是一层孔隙率较大的 PS, PSM 的发光主要来自该中心层. 如上所述, 这两个 DBR 是由一定周期的高、低折射率的 PS 层交替堆叠而成, 只是 DBR 中各 PS 层的孔隙率与中心发光层的孔隙率相比要小许多, PS 所具有的巨大比表面积会使泵油蒸气分子更容易吸附在 PS 的孔壁上. 很显然, 正是泵油蒸气分子作用于 PSM 所具有的多孔结构, 才有上述三个过程所对应的实验结果.

PSM 的光致发光谱峰位由公式  $2L_{\text{eff}} \cos \theta = m\lambda/2$  决定, 在  $\theta$  和  $m$  不变的情况下, 峰位对应的共振波长  $\lambda$  直接由有效腔长  $L_{\text{eff}}$  决定, 也就是共振峰的移动反映了 PSM 有效腔长的改变.

对于实验过程 I, 当易返油蒸气分子的机械泵持续抽气时, 油蒸气将逐渐扩散进入到低温样品室, 然后通过 PSM 各层的孔结构进入并吸附在孔的表面. 由于油蒸气分子的吸附, 使得 PSM 中各层的折射率增加, 表现为峰位的红移. 由以上的理论分析知, 对于 PSM 结构中的两个对称分布的 DBR 和中心

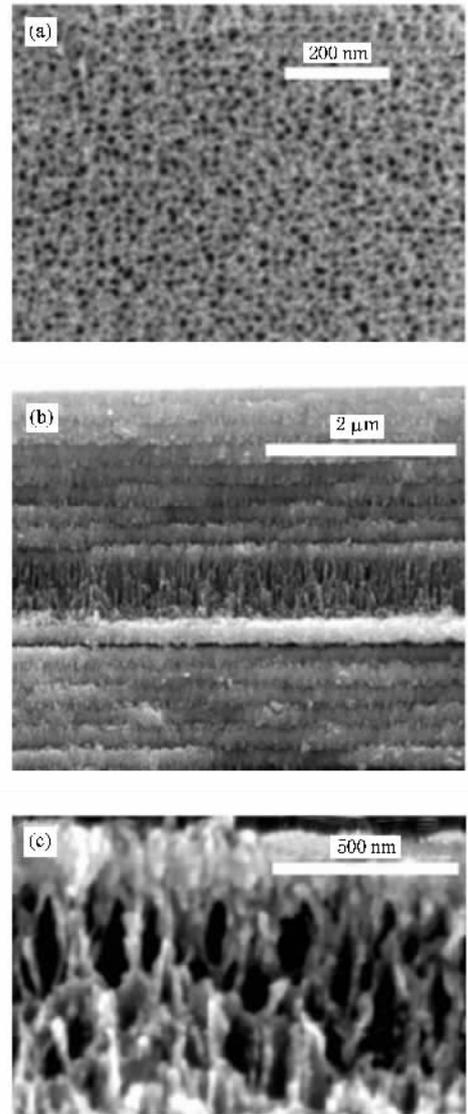


图 4 PSM 的 SEM 图像 (a) 单层 PS 薄膜的表面形貌 (b) PSM 剖面 SEM 图 (c) 中心层 SEM 剖面图

发光层, 因泵油蒸气分子的吸附, 各层折射率的增加效应是不同的, 中心层的折射率增量最大. 当油蒸气分子向中心层的扩散速度逐渐减小而达到平衡时, 光谱峰位红移也逐渐减慢而达到一个稳定的位置.

发光强度的变化是一个较为复杂的过程, 除了与吸附前 PSM 发光的共振位置有关外, 还与吸附物本身的物理性质有关<sup>[22]</sup>. 本实验过程有三个主要因素可以使 PSM 的发光衰减. 首先是样品本身在真空环境下被激光照射引起的衰减<sup>[31]</sup>, 其次是有效腔长的增加使共振发光在远离中心层 PS 光致发光谱的中心波长处产生<sup>[32]</sup>, 再次是泵油蒸气分子对 PS 表面态的影响. 从 FTIR 谱中可以看出, 油蒸气分子的吸附可以使 PSM 表现出轻微的氧化, 这就是泵油蒸

气分子影响 PS 表面态的依据.

对于实验过程 II,当机械泵停止抽气且对低温系统的样品室充入大气后,一小部分油蒸气分子发生脱附,致使 PSM 的有效腔长减小,因此对应的 NPL 谱峰位有一定蓝移.另外,该过程间接说明油蒸气分子的吸附主要是物理吸附,因为吸附的油蒸气分子与通过该过程进入的大气分子就易于实现交换脱附.充入大气造成强度有一定的恢复.这是由于在激光的照射下,大气中氧分子可以起着钝化 PSM 结构的中心 PS 层的作用<sup>[33,34]</sup>.

对于实验过程 III,当再次进行抽气时,强度的衰减是真空中样品本身在激光照射下引起的<sup>[31]</sup>.很显然,尽管过程 II 使 PSM 样品的孔表面脱附了很少一部分油蒸气分子,但与此同时,由于充气后氧或水汽的作用使得随着过程 III 中的持续抽气伴随着少量油蒸气的再次吸附,对有效腔长的影响却很小,以至出射波长变化不明显.

对比图 3(a)(b)(c)可知,PSM 样品的光致发光谱在抽气—充气—再抽气过程中具有一定的不可逆性,这主要是因为 PS 的亲有机物性.我们也在空气环境下测量了样品的光致发光谱,发现在数小时内光谱几乎没有变化(如图 3(a)中的曲线 a).这主要归因于 PS 的亲有机物性,而对非有机物不易吸附.该结果与文献[22]一致.

如以上分析,PSM 的光致发光谱的峰位出现红移或蓝移,是由于 PSM 对油蒸气分子的吸附或脱附所致.为了进一步确认该实验结果,测量了新鲜制备的 PSM 和安放在测试系统的样品室中经过机械泵抽气 30 min 后 PSM 样品的 FTIR 谱,结果如图 5 的曲线 a 和曲线 b 所示.图 5 的 FTIR 谱中对应基团的吸收峰可见文献[35].由图 5 中的曲线 a 可以看出,新鲜制备的 PSM 的 FTIR 谱与单层 PS 的 FTIR 谱一样,主要是由 SiH, SiH<sub>2</sub> 和 Si—Si 键的吸收峰构成.放有 PSM 的样品室被返油蒸气分子的机械泵抽气 30 min 后,样品的吸收峰有明显的变化,新出现了一 C=O, Si—CH<sub>3</sub>, Si—CH<sub>2</sub> 和 SiO<sub>x</sub> 吸收峰,且它们的出现减弱了 SiH, SiH<sub>2</sub> 和 Si—Si 键的吸收峰强度,如图 5 曲线 b 所示.显然,新出现的一 C=O, Si—CH<sub>3</sub> 吸收峰

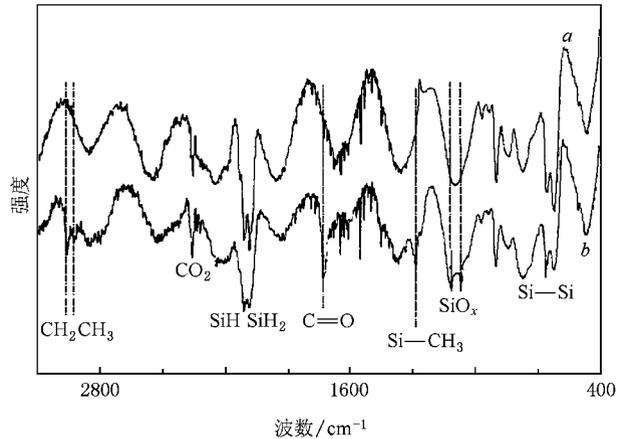


图 5 PSM 的 FTIR 谱. 曲线 a 为新鲜制备的样品, 曲线 b 为放在低温测试系统中经过易返油蒸气分子的机械真空泵抽气 30 min 后的样品

与机械泵油的蒸气分子有关,这进一步证实了造成 PSM 的光致发光谱峰位移动(红移或蓝移)是与油蒸气分子的吸附或脱附有关.另外,样品因油蒸气分子的吸附被轻微氧化,这表现在 SiO<sub>x</sub> 峰的出现.

## 5. 结 论

本文采用 Bruggeman 有效介质近似,研究了有机吸附物对 PSM 的折射率及其光致发光谱的影响.实验上制备了 PSM 样品,并利用机械泵油的蒸气分子吸附和脱附于该微腔样品的孔表面.理论模拟和实验结果都表明,外界有机物分子的吸附(或脱附)会导致 PSM 结构中的 DBR 和中心发光层的有效折射率发生改变,且各层中折射率的改变量不同.微量有机蒸气分子的吸附会引起 PSM 的 NPL 谱的峰位发生显著移动,并伴随着发光强度的一定变化,即 PSM 窄化的光致发光谱对泵油蒸气分子的吸附或脱附很敏感.在实验中还发现,只要对样品进行高出室温几十度加热,PSM 红移的 NPL 谱峰位就会发生较大的蓝移,只比初始峰位移动约十几纳米,这是由该类物质分子的吸附主要还是物理吸附所导致的.这些结果为 PSM 在新型传感器和探测器等方面的潜在应用提供了依据.

[1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046

[2] Föll H, Christophersen M, Carstensen J 2002 *Mater. Sci. Eng.* **39** 93

[3] John G C, Singh V A 1995 *Phys. Rep.* **263** 93

[4] Linnros J, Lalic N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 3048

[5] Hirschman K D, Tsybeskov L, Duttagupta S P, Fauchet P M 1996 *Nature* **384** 338

- [ 6 ] Seals L ,Gole J L ,Tse L A ,Hesketh P J 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2519
- [ 7 ] Mareš J J ,Kristofik J ,Hulicic E 1995 *Thin Solid Films* **255** 272
- [ 8 ] Chorin B M ,Kux A ,Schechter I 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 481
- [ 9 ] Snow P A ,Squire E K ,Russell P S J 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 1781
- [ 10 ] Fellah S ,Wehrspohn R B ,Gabouge N ,Ozanam F ,Chazalviel J N 1999 *J. Lumin.* **80** 109
- [ 11 ] Qiu X J ,Zhang Y P ,He Z H ,Bai L ,Liu G L ,Wang Y ,Chen P ,Xiong Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6101 ( in Chinese ) [ 邱学军、张云鹏、何正红、白浪、刘国磊、王跃、陈鹏、熊祖洪 2006 物理学报 **55** 6101 ]
- [ 12 ] Xu D Y ,Liu Y P ,He Z W ,Fang Z B ,Liu X Q ,Wang Y Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2694 ( in Chinese ) [ 徐大印、刘彦平、何志巍、方泽波、刘雪芹、王印月 2004 物理学报 **53** 2694 ]
- [ 13 ] Lü M ,Xu S H ,Zhang S T ,He J ,Xiong Z H ,Deng Z B ,Ding X M 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2083 ( in Chinese ) [ 吕明、徐少辉、张松涛、何钧、熊祖洪、邓振波、丁训民 2000 物理学报 **49** 2083 ]
- [ 14 ] Xiong Z H ,Yuan S ,Jiang Z M ,Qin J ,Pei C W ,Liao L S ,Ding X M ,Hou X Y 1999 *J. Lumin.* **80** 137
- [ 15 ] Ma L L ,Zhou Y C ,Jiang N ,Lu X ,Shao J ,Lu W ,Ge J ,Ding X M ,Hou X Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 171907
- [ 16 ] Liu X B ,Sun J L ,Yuan S 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1543 ( in Chinese ) [ 刘小兵、孙洁林、袁帅 1997 物理学报 **46** 1543 ]
- [ 17 ] Pavese L ,Mullon V 1999 *J. Lumin.* **80** 43
- [ 18 ] Xu S H ,Xiong Z H ,Gu L L ,Liu Y ,Ding X M ,Hou X Y 2002 *Chin. J. Semicond.* **23** 272 ( in Chinese ) [ 徐少辉、熊祖洪、顾岚岚、柳毅、丁训民、侯晓远 2002 半导体学报 **23** 272 ]
- [ 19 ] Pellegrini V ,Tredicucci A ,Mazzoleni C 1995 *Phys. Rev. B* **52** 328
- [ 20 ] Xiong Z H ,Liao L S ,Yuan S ,Ding X M ,Hou X Y 1998 *Chin. Sci. Bull.* **43** 2669 ( in Chinese ) [ 熊祖洪、廖良生、袁帅、丁训民、侯晓远 1998 科学通报 **43** 2669 ]
- [ 21 ] Pavese L ,Dubos P 1997 *Semicond. Sci. Technol.* **12** 570
- [ 22 ] Mulloni V ,Pavese L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2523
- [ 23 ] Salem M S ,Sailor M J ,Harraz F A ,Sakka T ,Ogata Y H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 083520
- [ 24 ] Li Z Q ,Zhang R ,Zhang L X ,Yang H Y ,Zhu D D ,Bai Z H 2007 *Chin. J. Sens. Actuat.* **20** 54 ( in Chinese ) [ 李志全、张冉、张乐欣、杨红艳、朱丹丹、白志华 2007 传感技术学报 **20** 54 ]
- [ 25 ] Setzu S ,Létant S ,Solsona P ,Romestain R ,Vial J C 1999 *J. Lumin.* **80** 129
- [ 26 ] Xiong Z H ,Shi H Z ,Fan Y L ,Zhang S T ,Zhan Y Q ,He J ,Zhong G Y ,Xu S H ,Liu Y ,Wang X J ,Wang Z J ,Ding X M 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1222 ( in Chinese ) [ 熊祖洪、史华忠、樊永良、张松涛、詹义强、何钧、钟高余、徐少辉、柳毅、王晓军、王子君、丁训民 2003 物理学报 **52** 1222 ]
- [ 27 ] Xiong W H ,Xiong Z H ,Lu F 2001 *Chin. J. Semicond.* **22** 1127 ( in Chinese ) [ 熊卫华、熊祖洪、陆 2001 半导体学报 **22** 1127 ]
- [ 28 ] Born M 2005 *Principles of Optics* ( Beijing : Publishing House of Electronics Industry ) p45 ( in Chinese ) [ 玻恩 M 2005 光学原理 ( 中译本 ) 北京 : 电子工业出版社 ) 第 45 页 ]
- [ 29 ] Kiessling V ,Tamm L K 2003 *Biophys. J.* **84** 408
- [ 30 ] Xiong Z H 2000 *Ph. D. Dissertation* ( Shanghai : Fudan University ) ( in Chinese ) [ 熊祖洪 2000 博士学位论文 ( 上海 : 复旦大学 ) ]
- [ 31 ] Zheng X L ,Chen H C ,Wang W 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 3841
- [ 32 ] Xiong Z H ,Fan Y L ,Zhan Y Q ,Zhang S T ,Ding X M ,Hou X Y 2005 *Sci. China E* **48** 191 ( in Chinese ) [ 熊祖洪、樊永良、詹义强、张松涛、丁训民、侯晓远 2005 中国科学 E **48** 191 ]
- [ 33 ] Shih S ,Tsai C ,Li K H ,Jung K H ,Campbell J C ,Kwong D L 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 633
- [ 34 ] Xiong Z H ,Liu X B ,Liao L S ,Yuan S ,He J ,Zhou X ,Cao X A ,Ding X M ,Hou X Y 1998 *Chin. J. Semicond.* **19** 458 ( in Chinese ) [ 熊祖洪、刘小兵、廖良生、袁帅、何钧、周翔、曹先安、丁训民、侯晓远 1998 半导体学报 **19** 458 ]
- [ 35 ] Analytical Chemistry Section of Hangzhou University 1983 *Handbook of Analytical Chemistry* ( Part 3 ) ( Beijing : Chemical Industry Press ) p566 ( in Chinese ) [ 杭州大学化学系分析化学教研室 1983 分析化学手册 ( 第三册 ) ( 北京 : 化学工业出版社 ) 第 566 页 ]

# Effects of organic adsorbent on the photoluminescence of porous silicon microcavities<sup>\*</sup>

Liu Guang-You Tan Xing-Wen Wang Zhen Yao Jin-Cai Xiong Zu-Hong<sup>†</sup>

( School of Physical Science and Technology ,Southwest University ,Chongqing 400715 ,China )

( Received 22 October 2007 ; revised manuscript received 18 February 2008 )

## Abstract

The effects of organic adsorbent on the refractive index and photoluminescence of porous silicon microcavities were theoretically investigated by using the Bruggeman effective medium approximation. Experimentally, porous silicon microcavities were fabricated by computer controlled electrochemical etching, and then interacted with the molecules of oil vapor from a rotary pump. We found that the narrow photoluminescence spectra of porous silicon microcavities were sensitive to the adsorption and de-adsorption of the oil vapor molecules, which leads to a 71 nm red-shift and the intensity variation in photoluminescence spectrum. The experimental results are qualitatively consistent with the theoretical estimate.

**Keywords** : Bruggeman approximation, adsorbent, porous silicon microcavity, photoluminescence spectra

**PACC** : 8280F, 7855, 4755M, 7280T

<sup>\*</sup> Project supported by the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China ( Grant No. NCET-05-0772 ), the Key Program of Science and Technology Research of Ministry of Education, China ( Grant No. 105145 ) and the Science and Technology Research Foundation of Southwest University, China ( Grant No. SWNUB2005030 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : zhixiong@swu.edu.cn