

水蒸气退火多孔硅发光性能的正电子谱学研究*

李卓昕¹⁾²⁾ 王丹妮²⁾ 王宝义^{2)†} 薛德胜¹⁾ 魏 龙²⁾ 秦秀波²⁾

1)(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室,兰州 730000)

2)(中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室,北京 100049)

(2010 年 1 月 31 日收到;2010 年 7 月 22 日收到修改稿)

使用正电子湮没寿命谱和正电子寿命-动量关联谱对水蒸气和真空条件下退火的多孔硅样品的微观缺陷结构进行表征,结合发射光谱测量结果,对影响多孔硅发光性能的因素进行了讨论. 实验结果表明,水蒸气退火后样品孔壁表面的悬挂键减少,并出现新的 E'_v 和 EX 类缺陷. 水蒸气退火后样品中两种缺陷数量发生变化是导致多孔硅样品发光增强的直接原因;真空退火未使样品中发光相关缺陷发生变化,样品的发光性能没有显著改变.

关键词: 多孔硅, 光致发光, 正电子湮没谱

PACC: 7855C, 2990, 7870B

1. 引 言

硅是一种优良的电子材料,但由于具有间接带隙,导致其发光性能非常弱. 1990 年,Canham^[1]发现了多孔硅的室温可见发光,为实现信息处理的光电子集成提供了可能. 然而多孔硅材料在发光应用中存在一个重要问题,即样品的发光性能不稳定. 在空气条件下保存时,样品中硅氢键将发生断裂,使光致发光峰位发生移动,发光强度降低. 为提高多孔硅的发光稳定性,需要对其表面结构进行改进^[2]. Gelloz 等^[3, 4]采用高压水蒸气退火的方法,不但提高了样品的发光稳定性,同时还增加了发光强度. 另一方面,人们对多孔硅发光机理也已进行了很多讨论. 目前大部分研究者认为,量子限制效应和 Si 与 SiO₂ 界面存在的高局域性缺陷是影响多孔硅发光的重要因素^[5-8]. 样品中可见光致发光的起源同时与以上两种因素有关,但两者的作用由于光发射波长相近而不易被区分. 2008 年,Godofroo 等^[9]利用强磁场下的光致发光测试,证明了纳米硅晶中的光致发光主要来自 Si/SiO₂ 界面的缺陷态. 文献^[10]也认为,多孔硅可见发光与孔壁表面层的氧化物和氢化物相关,量子限制效应不明显.

为研究多孔硅中的缺陷态及其对发光性能的影响,我们使用正电子谱学方法对退火处理的多孔

硅样品进行了表征. 正电子谱学方法是基于正电子在材料中的湮没信息来表征材料结构的一种无损手段,是探测材料缺陷的有力工具. 正电子谱学方法包括多种实验方法,其中正电子湮没寿命谱 (positron annihilation lifetime spectroscopy, 简记为 PALS) 和正电子湮没 γ 射线多普勒能谱是两种常用的方法. 近年发展起来的正电子湮没寿命-动量关联 (positron age-momentum correlation, 简记为 AMOC) 测量系统,能同时对正电子的湮没寿命和正负电子对的动量(能量)进行关联测量,区分不同湮没态对应的电子动量分布信息,即不同湮没处缺陷的种类和化学环境.

由于缺陷对正电子具有强烈的俘获作用,正电子对材料中的缺陷非常敏感,只要有百万分之一浓度的缺陷就可以被检测出来^[11]. 此前一些工作已使用正电子谱学方法对硅基多层膜^[12]、多孔硅中的电子偶素^[13]以及 Si/SiO₂ 界面缺陷^[14]进行了研究. 结果表明,多孔硅样品能够产生大量电子偶素,其湮没率随顺磁性缺陷数量的增加而增加. 多孔硅孔壁表面含有悬挂键,这些顺磁性缺陷被证明与多孔硅发光有关^[9]. 通常多使用电子自旋共振 (ESR) 谱仪和傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪来研究多孔硅的缺陷和表面化学键,而正电子作为一种探针,能够直接反映不同湮没位置处的化学环境,区分缺陷类型,在多孔硅材料微观结构表征及发光机理研究中

* 国家自然科学基金(批准号:10835006,10705031)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wangboy@ihep. ac. cn

具有独特优势.

本文对电化学腐蚀制备的多孔硅在水蒸气以及真空条件下进行退火,使其表面状态发生改变,采用两种正电子湮没谱学方法(PALS 和 AMOC)结合光致发光测试对样品退火前后的发光机理进行了讨论.

2. 样品制备和测试

水蒸气退火的多孔硅样品使用直流电化学腐蚀法(电解液为 40wt% 的 HF 酸,腐蚀电流为 60 mA/cm²,时间为 60 min)在硼掺杂的 p 型硅片((100)晶面,电阻率为 4—10 Ωcm)上腐蚀得到.采用较长的腐蚀时间以增加多孔硅膜层的厚度,提高正电子在膜层中的湮没比例.腐蚀得到的多孔硅在 1.0 Pa 水蒸气中退火 2.5 h.真空退火的多孔硅样品使用磷掺杂的 n 型硅片((100)晶面,电阻率为 0.8—1.0 Ωcm)腐蚀制得,退火在高真空(真空度高于 10⁻⁵ Pa)环境下进行,在 300 °C 保温 20 min.两种方法退火后的样品均在氮气流中干燥 40 h.正电子湮没谱学测试在氮气气氛下进行,以减小空气中的氧气对电子偶素的自旋转猝灭作用^[15].

样品的发光特性使用荧光光谱仪进行表征.谱仪使用 532 nm 波长的激光为激发光源,功率密度为 0.3 mW/cm²,信号收集时间为 10 s. PALS 测量在快-慢符合 PALS 仪上进行,谱仪时间分辨率为 190 ps.实验得到的寿命谱使用 LT9.0 软件包^[16]进行拟合. AMOC 系统使用两个 BaF₂ 闪烁探测器和一个高纯锗探测器同时对正电子湮没的寿命和动量进行多参数符合数据采集,谱仪时间分辨率为 220 ps.

3. 实验结果及讨论

图 1 为水蒸气退火前后多孔硅样品的荧光发射光谱.从图 1 可以看出,光谱为宽高斯曲线,峰位在 1.4—2.2 eV 之间,是典型的多孔硅发射光谱^[10,17].从图 1 还可以看出,水蒸气退火后样品的发射峰位发生蓝移,强度有大幅度提高.

为观察处理前后多孔硅中缺陷的变化情况,我们使用 PALS 和 AMOC 两种实验方法对水蒸气退火的多孔硅样品进行了测试.表 1 为多孔硅样品在水蒸气中退火前后的 PALS 解谱结果.退火前样品中的 PALS 谱含有三种寿命成分.0.224 ns 的短寿命

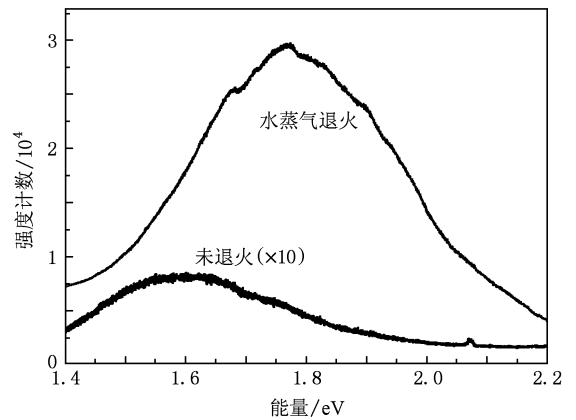


图 1 水蒸气退火前后多孔硅的荧光发射光谱

成分 τ_1 对应正电子在未腐蚀的硅基底、硅骨架中的湮没以及仲态电子偶素的湮没; 1.116 ns 的 τ_2 寿命主要反映多孔硅层中硅骨架内部的微孔中形成的电子偶素的湮没;最长寿命成分 τ_3 被认为是多孔膜层孔隙中正态电子偶素的湮没^[18].长寿命成分的强度大于 10%,表明样品具有较高的电子偶素产额.新制备的多孔硅孔隙表面存在悬挂键^[19],因此正态电子偶素在孔洞内除拾取(pick-off)湮没外,还可能与孔壁表面悬挂键(顺磁性缺陷)相互作用而发生自旋转猝灭^[20].

表 1 水蒸气退火前后多孔硅的寿命谱结果

多孔硅样品	τ_1 /ns	τ_2 /ns	τ_3 /ns	τ_4 /ns	I_1 /%	I_2 /%	I_3 /%	I_4 /%
退火前	0.224	1.116	33.03	—	81.8	4.38	13.65	—
退火后	0.214	0.511	2.34	35.5	62.3	27.10	9.37	1.2

水蒸气退火后样品的 PALS 含有四种寿命成分.除与退火前三种寿命成分相对应的成分之外,出现了长为 511 ps 的新寿命成分 τ_2 ,强度为 27.1%.同时,电子偶素湮没的寿命值在退火后略微增加,其相对强度由退火前的约 18% ($I_2 + I_3$)降为退火后的约 10% ($I_3 + I_4$).根据 Dutta 等^[18]的理论,由正态电子偶素湮没寿命计算得出的孔径没有明显变化,表明退火没有显著改变样品的孔径大小.因此,退火后样品光致发光的增强与量子限制效应没有直接关系.另一方面,由于孔径变化较小,使得相应的电子偶素在其中的湮没寿命变化不足 2.5 ns,同时电子偶素湮没的相对强度降低,表明寿命值小幅增加的主要原因为正态电子偶素发生自旋转猝灭的概率降低.这说明水蒸气退火后由于

钝化的作用减少了孔隙表面悬挂键的数量。

悬挂键类的顺磁性缺陷(P_b 类缺陷)是多孔硅孔壁上的典型缺陷,主要有 $P_{b0}^{[21]}$ 和 $P_{b1}^{[22]}$ 两种.这两种缺陷也是多孔硅孔壁表面上典型的缺陷。 P_b 类缺陷被认为是电子的非辐射复合中心,是导致1.4—2.2 eV 范围内发光猝灭的原因^[9,23].水蒸气退火后孔壁表面悬挂键数量的减少有利于样品发光强度的增加.由此可以推测,悬挂键数量的减少和新类型缺陷的出现是使样品发光强度增加的原因。

为进一步分析新出现的缺陷,我们对样品进行了 AMOC 测试.图 2 是由水蒸气退火前后多孔硅的 AMOC 测量结果经计算得出的 S 参数随正电子湮没时间的变化关系.作为对比,图 2 同时给出了单晶硅样品的实验数据。

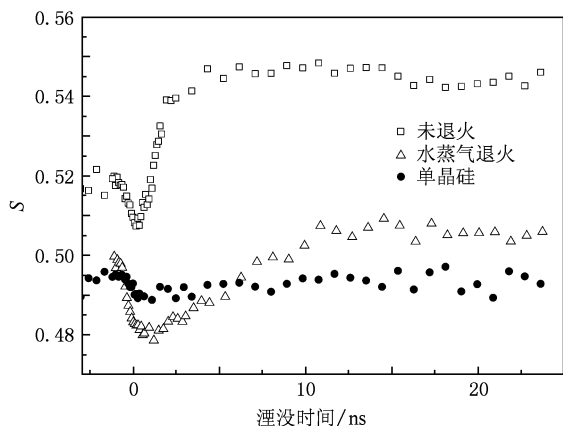


图 2 水蒸气退火前后样品的 S 参数随正电子湮没时间的变化

从图 2 可以看出,正电子在单晶硅中的湮没过程主要为晶格间隙位置的自由湮没,其 AMOC 测量得到的 S 参数随时间的变化关系近似为一条直线.对于未退火的多孔硅样品,由于存在大量的缺陷、微孔洞及悬挂键,正电子与高动量电子湮没的概率变小;同时,多孔硅孔隙中的仲态电子偶素湮没具有较窄的多普勒展宽,使 S 参数值增加^[24].这些原因导致了 0—5 ns 范围内 S 参数值增大.10—20 ns 范围内的正电子湮没寿命与 S 参数的关系曲线主要反映多孔硅样品微孔洞内正态电子偶素的湮没行为.在此湮没寿命范围内,正态电子偶素可能与孔壁碰撞发生拾取湮没或与孔隙表面悬挂键相互作用而发生自旋转换猝灭.拾取湮没的 S 参数反映孔壁上被拾取电子的动量,与湮没处化学环境有关;而正态电子偶素的自旋转换猝灭则具有较窄的多普勒谱, S 参数较大,这种猝灭能够反映顺磁性缺陷

的存在。

Sato 等证明^[25],AMOC 能够根据拾取湮没的 S 参数来区分不同湮没处的元素种类.水蒸气退火后样品中所有正电子湮没寿命成分的 S 参数均降低,表明多孔硅样品孔壁表面的化学环境发生了变化.在 0—5 ns 范围内, S 参数小于 Si 元素的特征参数,说明与正电子在缺陷中的湮没以及正态电子偶素发生拾取湮没的氧元素所占比例增加,即由水蒸气退火所引入的缺陷周围或者孔壁上存在氧原子.先前的研究表明,多孔硅中 Si/SiO₂ 界面的 E'_γ ^[9] 和 EX^[26] 类缺陷与氧原子相关.因此可以推断,水蒸气退火后出现的 τ_2 成分是正电子在 E'_γ 和 EX 类缺陷中发生湮没的结果. Godefroo 等^[9] 也证明了这一类缺陷是可见光发光的起源.因此,这种缺陷的出现和孔壁内悬挂键的减少共同作用,使水蒸气退火后的样品发光强度剧烈增大.在长寿命区间内,由于水蒸气与样品孔壁表面发生相互作用,使顺磁性缺陷的数量减少,自旋转换猝灭概率降低,因此 S 参数随之减小,同时湮没寿命增加.这与寿命谱得出的结论相同。

上述讨论表明,水蒸气退火后孔壁表面顺磁性缺陷类的悬挂键减少,并出现新的 E'_γ 和 EX 类缺陷,这是导致退火后样品可见光发光强度剧烈增大的原因. Gelloz 等^[3,4] 使用 ESR 和 FTIR 研究了水蒸气退火的多孔硅样品,认为退火后样品孔隙表面发生氧化,使界面缺陷(P_b 类缺陷)减少,发光猝灭概率随之降低,从而造成发光强度的增加和发光峰位的蓝移.本文使用正电子谱学的方法得出了同样的结论。

为进一步证明 E'_γ 和 EX 类缺陷是影响发光强度的缺陷,我们用正电子谱学方法对真空退火的多孔硅样品进行了表征.根据 FTIR 谱对多孔硅表征的相关工作可知,真空退火能够去除孔壁表面的氢吸附物,但 300 °C 时去除效果不明显^[27,28].同时,采用真空退火不增加其他类型的缺陷.图 3 为真空退火前后的荧光发射光谱.从图 3 可以看出,退火前后样品的可见光发射强度以及峰位没有明显变化。

图 4 为真空退火多孔硅样品的 AMOC 测量结果.从图 4 可以看出:真空退火前样品中各个正电子湮没寿命成分的特征与水蒸气退火前相近.退火后 S 参数数值整体减小,但在短寿命成分中未出现小于单晶硅的 S 参数. S 参数的减小推测与 H₂ 吸附物的解吸附有关:解吸附造成电子偶素与 Si 元素发生湮没的概率增加.由于退火后 S 参数没有出现小

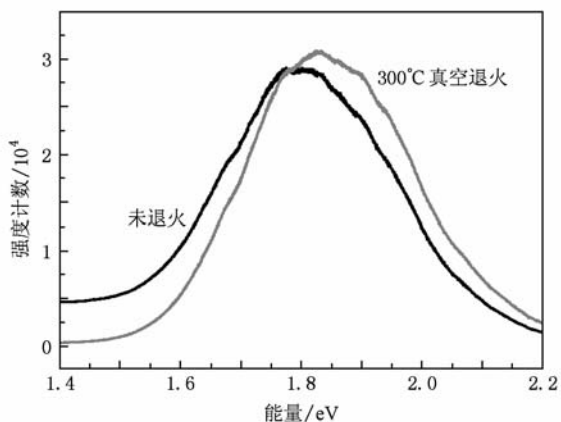


图3 300 °C真空退火前后多孔硅的荧光发射光谱

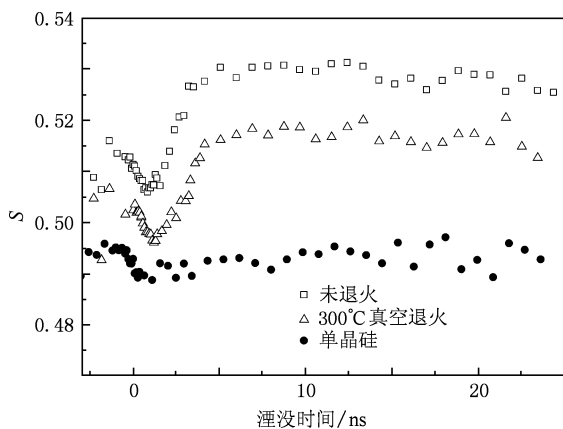


图4 300 °C真空退火样品的 S 参数随正电子湮没时间的变化

于单晶硅 S 参数的成分,因而可以推断退火后没有新的 E'_γ 和 EX 类缺陷产生. 并且有实验结果表明 H_2 吸附物与发光强度没有直接关系^[29], 因此 300 °C 退火后多孔硅样品的发射光谱的强度和峰位均没有明显变化. 这进一步证明了 E'_γ 和 EX 类缺陷是一类多孔硅中可见光的发射中心.

根据上述讨论, 正电子湮没谱学方法能够直接反映多孔硅样品中的孔壁悬挂键数量, 区分不同条件处理后多孔硅样品中的缺陷类型. 使用正电子湮没谱学手段得出的结果能够解释多孔硅的发光起源, 并与其他的研究结果相符. 正电子湮没谱学方法研究多孔硅缺陷和孔壁化学环境的角度独特, 有必要对此进行更为细致深入的研究.

4. 结 论

使用 PALS 和 AMOC 两种手段表征了水蒸气和真空退火前后的多孔硅样品. 结果表明, 水蒸气退火后样品中非辐射复合中心类缺陷减少, 同时产生 E'_γ 和 EX 类发光中心缺陷, 这两种因素导致了多孔硅样品发光强度的增大. 真空退火后, 样品中发光相关缺陷未发生明显变化, 使得多孔硅的发光性能基本未变. 实验结果同时表明, 正电子湮没谱学方法能够表征多孔硅样品孔壁表面的化学环境, 区分不同的缺陷种类, 是一种独特的研究多孔硅材料发光性能的工具, 能够为发光机理的研究提供可靠的信息.

[1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
 [2] Rahmani M, Moadhen A, Zaïhi M A, Elhouichet H, Oueslati M 2008 *J. Lumin.* **128** 1763
 [3] Gelloz B, Koshida N 2006 *Thin Solid Films* **508** 406
 [4] Gelloz B, Kojima A, Koshida N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 031107
 [5] Qin G G, Li Y J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085309
 [6] Huang W Q, Wang X Y, Zhang R T, Yu S Q, Qin C J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4652 (in Chinese) [黄伟奇、王晓允、张荣涛、于示强、秦朝建 2009 物理学报 **58** 4652]
 [7] Puzder A, Williamson A J, Grossman J C, Galli G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 097401
 [8] Hadjisavvas G, Kelires P C 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 226104
 [9] Godefroy S, Hayne M, Jivanescu M, Stesmans A, Zacharias M, Lebedev O I, Van Tendeloo G, Moshchalkov V V 2008 *Nanotechnology* **3** 174
 [10] Pradeep J A, Agarwal P 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 123515

[11] Lambrecht M, Almazouzi A 2009 *J. Nucl. Mater.* **385** 334
 [12] Wang Z C, Teng M K, Liu Y C 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 1973 (in Chinese) [王志超、藤敏康、刘吟春 1991 物理学报 **40** 1973]
 [13] Cassidy D B, Mills A P Jr 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 013401
 [14] Cassidy D B, Yokoyama K T, Deng S H M, Griscom D L, Miyadera H, Tom H W K, Varma C M, Mills A P Jr 2007 *Phys. Rev. B* **75** 085415
 [15] Zhang T B, Xu M 1990 *High Ener. Phys. Nucl. Phys.* **14** 289 (in Chinese) [张天保、徐敏 1990 高能物理与核物理 **14** 289]
 [16] Kansy J 1996 *Nucl. Instrum. Meth. A* **374** 235
 [17] Gelloz B, Shibata T, Koshida N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 191103
 [18] Dutta D, Ganguly B N, Gangopadhyay D, Mukherjee T, Dutta-Roy B 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 8947
 [19] Itoh Y, Murakami H, Kinoshita A 1994 *Hyper. Inter.* **84** 121

- [20] Wang S J, Chen Z Q, Wang B, Wu Y C, Fang P F, Zhang Y X 2008 *Applied Positron Spectroscopy* (Wuhan: Hubei Science and Technology Press) p131 (in Chinese) [王少阶、陈志权、王波、吴亦初、方鹏飞、张永学 2008 应用正电子谱学(武汉:湖北科学技术出版社)第 131 页]
- [21] Stesmans A, Afanas'ev V V 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2449
- [22] Stesmans A, Nouwen B, Afanas'ev V V 1998 *Phys. Rev. B* **58** 15801
- [23] Delerue C, Allan G, Lannoo M 1993 *Phys. Rev. B* **48** 10024
- [24] Shinohara N, Suzuki N, Chang T, Hyodo T 2001 *Phys. Rev. A* **64** 042702
- [25] Sato K, Murakami H, Ito K, Hirata K, Kobayashi Y 2009 *Mater. Sci. Forum* **607** 53
- [26] Stesmans A, Scheerlinck F 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5204
- [27] Suzuki R, Mikado T, Ohgaki H, Chiwaki M, Yamazaki T 1994 *Phys. Rev. B* **49** 17484
- [28] Gupta P, Colvin V L, George S M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8234
- [29] Robinson M B, Dillon A C, Haynes D R, George S M 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 1414

Positron annihilation study of photoluminescence of porous silicon treated by water vapor annealing*

Li Zhuo-Xin¹⁾²⁾ Wang Dan-Ni²⁾ Wang Bao-Yi^{2)†} Xue De-Sheng¹⁾ Wei Long²⁾ Qin Xiu-Bo²⁾

1) (Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 31 January 2010; revised manuscript received 22 July 2010)

Abstract

Porous silicon (PS) treated by water vapor annealing and vacuum annealing has been studied by positron annihilation lifetime spectroscopy and age-momentum correlation measurement. It is found that after water vapor annealing, non-radiative defects are reduced and defects dominating light source appear. These two types of defects change the lifetime and the S parameter of the positron annihilation and cause a drastic enhancement in the photoluminescence (PL) efficiency. Defects that cause the PL of PS show no obvious change after annealing at 300 °C in vacuum, therefore the PL of the sample is not influenced.

Keywords: porous silicon, photoluminescence, positron annihilation spectroscopy

PACC: 7855C, 2990, 7870B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10835006, 10705031).

† Corresponding author. E-mail: wangboy@ihep.ac.cn