

自然氧化引起的多孔硅光致 发光光谱移动问题

吴晓薇 鲍希茂 郑祥钦 阎 锋

(南京大学物理系和固体微结构物理国家重点实验室 南京 210008)

(1993年5月21日收到;1993年9月21日收到修改稿)

多孔硅发光是激发电子通过表面态间接的复合过程。自然氧化引入新的表面态,改变了表面态的分布,从而引起了多孔硅光致发光光谱的移动。

PACC: 7855; 7320; 8245

1 引 言

氧化会使多孔硅的光致发光(PL)谱峰发生移动。对于这一现象的研究,有助于进一步了解多孔硅的发光机理,进而可以探索获得稳定多孔硅发光的方法。不同条件下氧化过程不同,对PL谱的影响也不同。Koch^[1], Jung^[2]和 Shih^[3]等分别研究了多孔硅的升温氧化和由此引起的PL谱移动。多孔硅在氧气气氛中光照^[4],或空气中自然氧化也将引起PL谱移动^[5]。最近, Shih等^[6]用HF蒸汽和水汽混合物对多孔硅作气相处理,发现谱峰波长较长的PL谱蓝移,较短的则红移。对氧化引起的PL谱移动的解释,一般是根据量子限制效应将其归因于氧化引起的多孔硅晶粒尺寸变化^[3,6],也有人认为是由某些吸附分子所致^[4]。本文对自然氧化引起的多孔硅PL谱移动作了较详细的分析,并提出了另一种解释。

2 实 验

实验中采用P型Si(100)单晶抛光片,电阻率为3—5 $\Omega\cdot\text{cm}$,在氢氟酸(48%)/乙醇=10:1的溶液中,作电化学阳极处理,处理时间可从几分钟至几十分钟,电流密度为15—30 mAcm^{-2} 。在不同条件下,形成了一系列多孔硅样品,其发光的峰值波长在580—710 nm 之间。不同的样品保存于空气中定期进行PL谱和光致发光激发谱(PLE)测量,还用红外光谱对氧化成键作了分析。

3 结果与讨论

将一系列原始PL谱峰位置不同的多孔硅样品,保存于空气中,定期测量PL谱,观

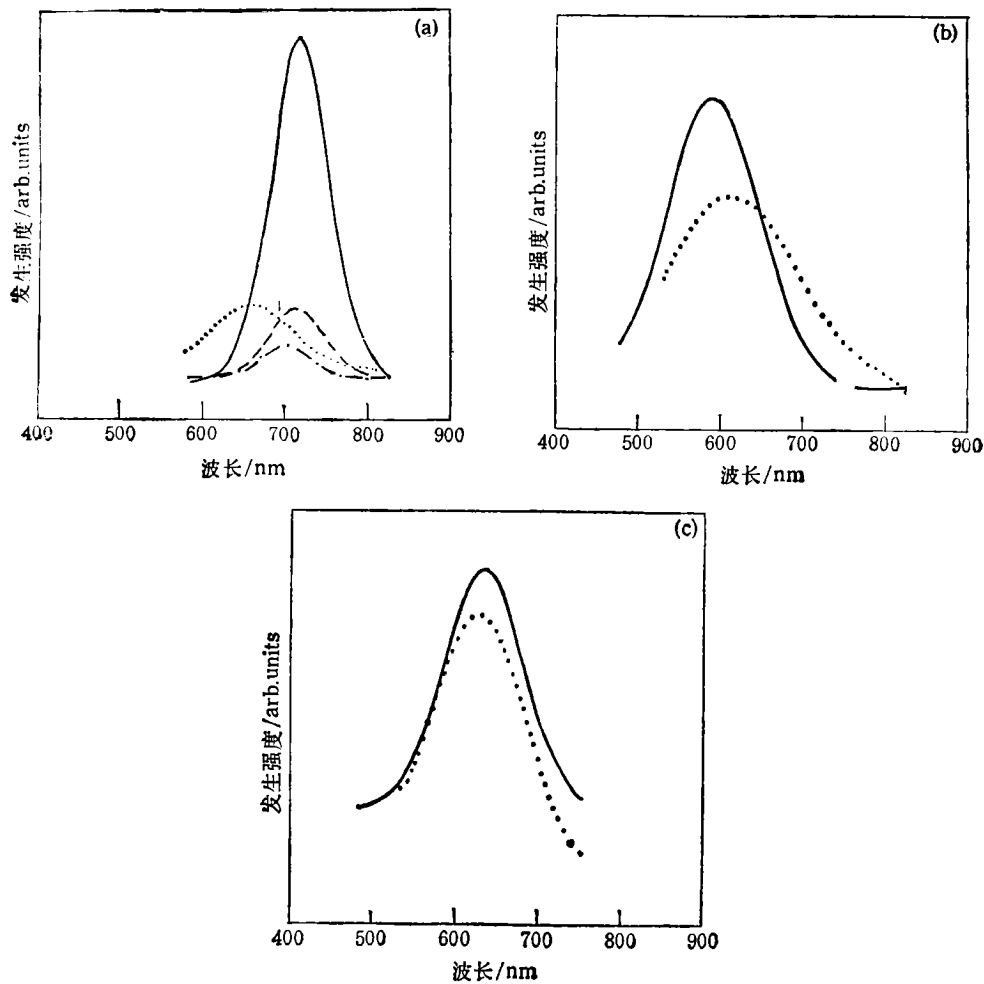


图1 PL 谱峰位置不同的三种样品在自然氧化过程中 PL 移动情况 —— 为新制备样品；-----为自然氧化后经 HF 浸泡；.....为在空气中存放 90d；-----为 HF 浸泡后继续存放 7d

察谱峰的移动，激发光源采用 50 W 的高压汞灯，并用滤色片滤去波长较长的光。图 1(a), (b) (c) 为三块典型样品的 PL 谱变化情况。它们的原始 PL 谱峰位置分别为

(a) 710 nm, (b) 590 nm, (c) 630 nm,

在图 3 中以实线表示。在空气中 PL 谱

峰位置不断移动，开始移动较快，随着

时间的延续逐渐减慢。图 3 中给出保存

90 d 后谱峰变化情况。样品 (a) 谱峰

蓝移，而且移动较大，从原来的 710 nm

移至 660 nm，而样品 (b) 却发生了红

移，由 590nm 移至 610nm，样品 (c) 移

动很小，从 630nm 蓝移至 620nm。对样

品 (a) 还作了自然氧化-HF 浸泡循环

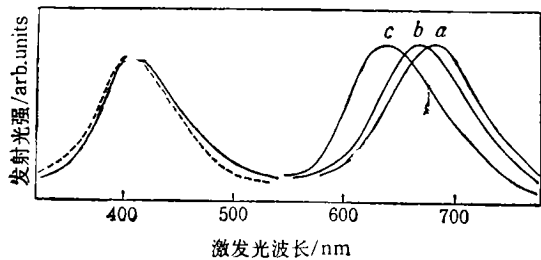


图2 在空气中存放不同时间多孔硅 PL 谱(右)和 PLE 谱(左) PL 谱: a 为新制备样品, b 为 7d 后, c 为 26d 后; PLE 谱: a 为 5d 后, b 为 21d 后

实验。90 d 的自然氧化,样品 (a) 的 PL 谱峰已移至 660 nm (点线), 将它在稀 HF 中浸泡 10s, 谱峰几乎又移回到原来的 710 nm 的位置(虚线), HF 浸泡过的样品保存在空气中谱峰又继续蓝移, 7d 后已移到 695 nm (点虚线)。自然氧化引起的 PL 谱峰移动有一个共同规律, 原来谱峰波长长的将蓝移, 波长短的则红移, 都向着 620 nm (对应带隙宽 2eV) 附近移动, 而且原来 PL 谱峰位置偏离 620nm 越远, 移动越快, 移动量也越大。

升温氧化^[2]或水汽与 HF 蒸汽混合气相处理^[6]将消耗硅原子, 导致多孔硅晶粒缩小, 根据量子尺寸效应将引起 PL 谱蓝移。在我们的实验中, 自然氧化也消耗少量硅原子, 即使以此解释了图 1(a) 低能量(即长波长)的谱峰蓝移, 但是图 1(b) 中高能谱峰的红移以及图 1(a) 中 HF 浸泡引起的谱峰红移是无法用简单的晶粒尺寸变化来解释的。显然, 自然氧化引起的 PL 谱移动还有其它原因存在。

表示 PL 光强随激发光波长变化的光致发光激发谱 (PLE) 对揭示多孔硅的发光过程是非常有效的^[7]。用 PLE 研究了 PL 谱的移动。图 2 给出一块多孔硅样品 PL 谱(右边曲线)和 PLE 谱(左边曲线)。新制备样品 PL 谱峰位于 690 nm, 在空气中存放 7 d 后的谱峰蓝移至 670 nm, 26 d 后移至 643 nm。图 2 左边实线是存放 5 d 后的 PLE 谱, 虚线是存放 21d 后的 PLE 谱。比较图 2 中的两组谱线可以看到, PLE 的峰位比 PL 谱高出 1.18 eV。这说明在多孔硅中被激发的载流子不是经带-带直接跃迁复合发光, 而是先经非辐射跃迁落到一个中间态, 再从中间态跃迁到价带复合发光^[7]。根据 Koch^[8]提出的模型, 这种中间态就是表面态。中间态对环境及后处理敏感^[7,9], 也反映了表面态的特征。图 2 显示的另一个特点是, 随着在空气中的存放, PL 谱蓝移明显, 而 PLE 谱虽也有蓝移, 但移动幅度很小。如果自然氧化引起了多孔硅晶粒尺寸的缩小, 最直接的反应应是 PLE 谱蓝移, 因为晶粒缩小, 带隙增宽, 需要更高的能量才能激发。PLE 谱有蓝移, 说明尺寸效应确实存在, 但是与 PL 谱相比移动很小, 说明在 PL 谱蓝移中尺寸效应不是主要原因。既然 PL 谱是由表面态到价带的跃迁所决定的, 那么蓝移也应当由表面态的变化所决定。在空气中, PL 谱的移动应当认为是自然氧化引入了新的表面态, 从

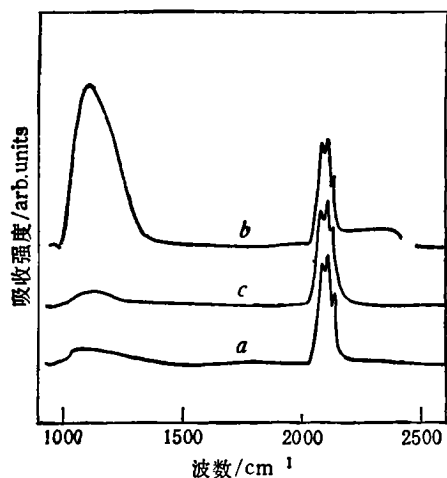


图3 多孔硅红外光谱 曲线 a 为新制备样品; b 为存放 90 d; c 为 HF 浸泡后

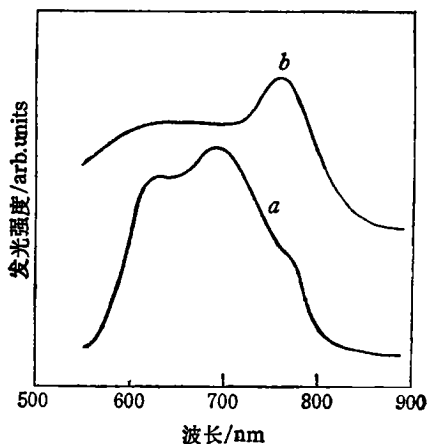


图4 77K 测得的 PL 谱 曲线 a 为空气中存放 90 d; 曲线 b 为 HF 浸泡 30 s

而导致表面态的再分布。

图 3 给出多孔硅红外光谱分析结果。新制备的样品在 2138, 2112 和 2088 cm^{-1} 处有 3 个强峰(曲线 a), 分别对应 Si—H₃, Si—H₂ 和 Si—H 键伸张模^[1], 说明多孔硅表面被氢所钝化。经过 90d 的存放后, 出现了一个很强的 1097 cm^{-1} 峰, 对应 Si—O—Si 反对称伸张模^[2], 而硅氢键有所减弱。经 HF 浸泡后 Si—O—Si 峰大幅度减小, 而硅—氢键有所增长, 但是 Si—O—Si 键与硅—氢键的增减不存在数量上的对应关系。氧化过程中 PL 谱的移动与红外谱图中 Si—O—Si 键的变化是对应的, 可以认为, 导致光致发光谱蓝移或红移的表面态变化是由于氧介入 Si—Si 键而引起的。

为了进一步研究自然氧化对 PL 谱的影响, 又作了低温下 PL 谱的测量, 结果示于图 4。曲线 a 为存放 90 d 的样品 77 K 下测到的 PL 谱, 曲线由 3 个峰组成, 其峰位分别在 773, 692 和 620nm。620 nm 正是各种能量的谱峰移动时向之靠拢的位置。将样品在稀 HF 中浸泡 30s, 去除自然氧化层, 高能量的两个峰大幅度减小, 保留了一个低能量峰。PL 波长由表面态决定, 离散的各 PL 谱峰反映了不同表面态对发光的贡献。两个能量位置较高的谱峰是由自然氧化引起的, 它们是新的表面复合中心。在室温下测量, 各表面态之间的耦合增强, 观察不到 PL 谱的分裂, 而表现为整个 PL 谱的蓝移。

4 结 论

多孔硅不是通过带-带复合而发光, 被激发的电子首先经非辐射复合跃迁落入表面态, 再跃迁至价带复合而发光。自然氧化在多孔硅表面引入新的表面态, 它们参与了复合过程, 使 PL 谱移动。自然氧化引入的表面态在价带之上 2 eV (对应的发光波长为 620 nm) 处密度很高, 自然氧化一段时间后, 它的影响增长, PL 谱就向这个位置移动。能量低的谱峰蓝移, 能量高的谱峰则红移, 原来峰值位置在 620 nm 附近的 PL 谱则移动很小, 但是发光强度往往随时间变化, 所以从稳定多孔硅的发光特性来看, 升温氧化, 作氧钝化可能是更可取的办法^[4]。

中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室蔡志岗副教授等帮助测量了低温 PL 谱, 南京大学声学研究所肖融教授, 物理系杨海强等在实验中给予了帮助。特此感谢。

- [1] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch and V. Lehmann, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 943.
- [2] K. H. Jung, S. Shih, T. Y. Hsieh, D. L. Kwong and T. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 3264.
- [3] S. Shih, C. Tsai, K.-H. Li, K. H. Jung, J. C. Campbell and D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 633.
- [4] Z. Y. Xu, M. Gal and M. Gross, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 1375.
- [5] 张丽珠、毛晋昌、张伯蕊、段家骝、秦国刚、朱悟新, *半导体学报*, **13**(1992), 716.
- [6] S. Shih, K. H. Jung, D. L. Kwong, M. Kovar and J. M. White, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1904.
- [7] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, J. A. Mucha, E. A. Fitzgerald, J. M. Macaulay and T. D. Harris, *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 2403.
- [8] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikoliv and V. Gavrilenko, *Pres. at MRS Boston*

(1992).

[9] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis and J. C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 639.

THE PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA SHIFT OF POROUS SILICON BY SPONTANEOUS OXIDATION

WU XIAO-WEI BAO XI-MAO ZHENG XIANG-QIN YAN FENG

*(Department of Physics and State Key Laboratory of Solid State Microstructures,
Nanjing University, Nanjing 210008)*

(Received 21 May 1993; revised manuscript Received 21 September 1993)

ABSTRACT

The light-emission of the porous silicon is an indirect recombination process of the excited electron through the surface states. During spontaneous oxidation new surface states are formed which make the photoluminescence spectra shift.

PACC: 7855; 7320; 8245