

多孔硅膜的半峰值宽度小于 10nm 的针形发光峰

夏永伟 滕学公

(集成光电子学国家重点实验室 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 通过改变电化学腐蚀生成多孔硅膜的工艺条件,研究了它的发光峰形状的变化。第一次从实验上观测到多孔硅膜的针形发光激发谱和发射光谱,其半峰值宽度均小于 10nm。讨论了形成针形峰的可能机理。

PACC: 7855, 7360F

1 引言

多孔硅受激发射可见光的现象引起人们的极大兴趣,已进行了广泛的研究^[1~3]。多孔硅膜的结构特点是它具有极细小的硅柱尺寸(量子线级)和极大的表面积。多孔硅的多孔性使光的吸收非常好,波长 500nm 的光的穿透多孔硅的深度超过 10μm^[4]。多孔硅表面的反射率极小,极其有利于激发光的充分利用。多孔硅的量子线结构是其赖以发光的基础。但是这个量子线结构不是几何规则均匀而且也难于形成几何规则均匀的量子线结构,它的极大的表面积所包含的表面态对量子效应的影响是举足轻重的,这就造成了多孔硅膜发光的复杂性。到目前为止,报道的多孔硅发光峰都是半峰值宽度为几百 nm 的包形峰。本文把多孔硅的孔径尺寸、孔架结构和表面形貌作为影响发光峰形状的主要特征,用改变电化学腐蚀的工艺条件作为具体的研究办法,取得了一些新结果。我们从实验上首先发现了多孔硅的针形发光峰。这是对多孔硅发光机理深入研究十分有利的重要实验结果。

2 样品的制备和测量

衬底用 P 型(100)硅单晶,电阻率为 0.005~30Ω·cm 范围内的硅抛光片。硅片背面经扩硼,蒸发金属形成低阻欧姆接触。去掉正面作屏蔽扩散用的氧化层后,采用电化学腐蚀法生长多孔硅。用 Ar 气作为搅拌气体,驱除反应中生成的气泡。不同的腐蚀液组成,不同的电流密度和不同的蚀后处理形成了不同的多孔硅结构。用扫描电镜放大 90000 倍观察了多孔硅膜的表面结构。用 HITACHI 850 荧光光谱仪测量并记录了样品的光致发光光谱(PL)和光致发光激发谱(PLE)特性。观察了不同条件下形成的多孔硅发光峰宽度的变化。

夏永伟 男,中国科学院半导体所副研究员,河北工业大学、西安理工大学兼职教授,从事光电子和微电子器件研究
滕学公 男,1936 年生,高级工程师,从事光电子器件工艺研究

1995 年 10 月 26 日收到初稿,1995 年 11 月 8 日收到修改稿

3 结果和讨论

图1(见图版I)示出了在HF : C₂H₅OH = 1 : 1(体积比)条件下发光强度依波长变化。这是明显的包形发光峰，其PLE和PL光谱的半峰值宽度分别为150~200nm。图2(见图版I)示出了腐蚀液组成对发光谱形状的影响。在HF : C₂H₅OH体积比为2 : 3, 3 : 7, 1 : 1, 3 : 1时发光峰形状均为山包形，仅在HF和C₂H₅OH的体积比为8 : 1时，发光峰的形状为针形，其PLE和PL半峰值宽度均小于10nm。

由图1和图2可以看出多孔硅形成的工艺条件对发光峰形状有决定性影响。最重要的是对多孔硅孔径尺寸、孔架结构和表面态的控制。孔径尺寸要求硅柱尺寸为量子线级(几纳米)，孔架结构要求为量子柱体，表面修饰则要尽可能减少非辐射复合中心。腐蚀液的组成、电流密度和衬底掺杂对孔径尺寸和孔架结构有灵敏的影响^[5]。重掺杂材料由于掺杂的简并性导致腐蚀的专一性，形成垂直于表面的枝状大孔，表面较为粗糙，结果未见到可见光的发射。轻掺杂的衬底由于其腐蚀的随机性增加，从而形成海绵状结构。这种结构有利于形成均匀细小数量很多的小硅柱，扫描电镜看到表面较为细密。实测结果是其可见光的发射强度显著增加。这是由于相同孔径和相同孔架结构的量子线的发光相加的结果。而电流密度和腐蚀液的组成对多孔硅结构的形成则是一个相辅相成的关系。两者的某种结合，可以使发光强度增大三个数量级，另一种组合也可以改变发光峰的形状和位置，如图2所示。

值得指出的是，在HF和C₂H₅OH的体积比为8 : 1条件下形成的样品，其激发光谱(PLE)和发射光谱(PL)中的发光峰的形状成为很窄的尖峰(见图2)，半峰值宽度比山包形峰要窄20倍，比通常激光峰要宽10倍。用扫描电镜观测，这种样品的表面形貌与呈现山包峰的对应样品相比是最细最均匀的(见图3(图版I))。可以想象，HF : C₂H₅OH(体积比)为1 : 1的样品是由硅柱尺寸比较分散的量子线组成的，因而有比较宽的发光光谱；体积比为8 : 1的样品有比较一致的硅柱尺寸，形成的发光峰宽度相应变窄。PLE的峰值在489nm附近，呈尖峰状，显示了强烈的共振吸收；PL峰值在625nm附近。PLE和PL发光谱峰值之差达0.5eV，不可能是多声子过程；结合我们在文献[3]中用时间分辨荧光光谱仪测得的多孔硅膜的弛豫时间为0.28ns，我们认为这是多孔硅膜通过弛豫过程发光机理的表征，是多孔硅膜量子线发光机制的又一证据。这是至今未见报道的新结果。

致谢 样品的测量是由中国科学院感光研究所叶建平进行的。在分析多孔硅发光的机理时，与江德生研究员和郑厚植研究员进行了有益的讨论。

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046.
- [2] 张丽珠, 等, 半导体学报, 1992, **13**(11):715.
- [3] 夏永伟, 李国花, 滕学公, 等, 半导体学报, 1994, **15**(10), 681.
- [4] J. P. Zheng *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**(4):459.
- [5] M. I. J. Beale *et al.*, J. Cryst. Growth, 1983, **73**(3):612.

Needle PL and PLE Peaks of Porous Silicon With FWHM Less Than 10nm

Xia Yongwei and Teng Xuegong

(*National Integrated Optoelectronics Lab., Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Received 26 October 1995, revised manuscript received 8 January 1995

Abstract The variations of PLE and PL peak-shape of PS (Porous Silicon) Film with the electrochemical conditions to form PS film have been investigated. We have observed experimentally at first needle PLE and PL peaks, with FWHM less than 10nm. The mechanism of occurring needle peaks has been discussed.

PACC: 7855,7360F