

多孔硅的氢化、氧化与光致发光*

张丽珠 段家慨 林 军 张伯蕊 毛晋昌 付济时 秦国刚

(北京大学物理系 北京 100871)

许 振 华

(北京大学化学系 北京 100871)

摘要 对于刚阳极氧化完的，阳极氧化后紧接着在 H_2O_2 中光照处理的及长期存放(10个月)的三种多孔硅样品进行了持续激光照射，不断监视它们的光致发光(PL)与富利埃变换红外(FTIR)吸收光谱，并在最后对它们作了X射线光电子能谱(XPS)测量，以确定它们所含氧化硅的情况。得出如下几条结论：(1)氢对多孔硅表面的钝化是不稳定的。(2)Si—H键不是发光所必须的。(3)氧对多孔硅表面的钝化是稳定的，纳米硅周围氧化层的存在及其特性对于稳定的多孔硅可见光发射是至关重要的。对激光照射下多孔硅发光的退化提出了新的解释。

PACC: 7320, 7855M, 8265

1 引言

1990年 Canham^[1] 报道多孔硅能在室温下发射强的可见光，展示了硅这一最重要的微电子材料有可能在光电子领域也得到重要应用。此后，国内外的半导体工作者对多孔硅的形成机理，发光机制，微观结构，光学和电学特性及其应用展开了广泛与深入的研究。用阳极氧化方法在浓氢氟酸中制得的多孔硅表面吸附了大量的氢，它对硅悬键和其他非辐射中心起了有效的钝化作用。但许多实验都指出刚制备的多孔硅的PL很不稳定，带来了对多孔硅能否实用的疑虑。另外，多孔硅中 Si—H 键的存在对它发射可见光是不是必不可少的，存在相当多的争论。例如 Tsai 等^[2,3]认为 SiH_2 的增加与多孔硅荧光强度的增强是一致的， SiH_2 对多孔硅可见荧光的产生是必须的。Collins 等^[4]的实验提出多孔硅荧光效率的退化是光照诱导多孔硅表面氢解吸所导致。Prokes 等^[5,6]认为多孔硅的发光来自 SiH_2 或多硅烷。但也有不少作者对此提出异议。例如，Robinson 等^[7]指出热退火时光荧光的消失并不与来自 SiH_2 的氢解吸相一致。Nakajima 等^[8]指出多孔硅氧化后荧光强度的增加说明了多孔硅表面的氢在多孔硅荧光机制中并不总是起关键作用。我们^[9]曾对比 FTIR 吸收与 PL 实验结果指出 SiH_2 对多孔硅发光效率退化并不起关键作用。至于多孔硅表面的氧化对其光致发光效率的影响也有相互矛盾的看法。

* 国家自然科学基金资助项目

1993年3月8日收到初稿，1993年9月17日收到修改稿

Tishler 等^[10]认为多孔硅表面的氧化引入了非辐射复合沟道, 使荧光效率下降。但 Vial 等^[11]却通过电化学方法将多孔硅表面氧化, 提高并稳定了它的荧光量子效率。本文对于, 氢和氧在多孔硅可见光发射中的作用进行了研究。

2 实验

P型〈100〉晶向的硅单晶, 电阻率为 $63\Omega\text{cm}$, 厚度为 0.5mm, 两面抛光后, 在一面真空中蒸镀铝(留下直径为 6mm 的圆形区域不蒸铝, 作为红外测量的通光窗)并合金后形成良好的欧姆接触, 将此单晶片放在与文献[12]相似的电解槽中进行阳极氧化, 得到多孔硅膜。电解液为 $\text{HF}(48\text{wt.\%}):\text{H}_2\text{O} = 1:1$, 平均电流密度为 220mA/cm^2 , 在避光情况下电解 2 分钟。本文研究的多孔硅样品有三种: (1)阳极氧化刚制得的, (2)阳极氧化后又紧接着在 H_2O_2 溶液中光照处理 1 分钟,(3)在大气中已存放 10 个月的。

FTIR 吸收测量所用仪器型号为 Nicolet-7199B 仪器分辨率为 4cm^{-1} , 波段范围为 $400-2500\text{cm}^{-1}$, 为了扣除单晶硅的本底吸收, 没有阳极氧化的相同硅片被用作参考样品。PL 测量所用仪器是 HRD-1 型双光栅单色仪, 激发光源是 Ar^+ 激光器的 4880\AA 线, 将激光束扩展成与红外测量通光面积同样大小的光斑照射到样品上, 功率密度为 9.6mW/mm^2 , 接收器为 S-1 光电倍增管(冷却到 -40°C), 信号经锁相放大后记录。XPS 是在半导体所 PHI550 多功能电子能谱仪上测量的。

3 实验结果和讨论

1. 对前述三种多孔硅样品分别测量了其 FTIR 吸收光谱对激光照射时间的依赖。结果分别示于图 1,2 和 3。

图 1 中样品 1 在未经激光照射的 FTIR 吸收谱中与氢有关的 627cm^{-1} (SiH_2 形变模), 667cm^{-1} (SiH 形变模), 907cm^{-1} (SiH_2 剪式模), 2092cm^{-1} (SiH 伸张模), 2116cm^{-1} (SiH_2 伸张模), 2140cm^{-1} (SiH_3 伸张模) 的 FTIR 吸收峰强度都很强, 而与氧有关的 $1056-1131\text{cm}^{-1}$ ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 反对称伸张模)吸收峰强度极弱, 未测到 454cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲模), 2196cm^{-1} 和 2250cm^{-1} ($\text{O}-\text{Si}-\text{H}$ 伸张模)吸收峰。随着激光辐照时间的增加与氢有关的吸收峰强度不断减小, 减小的速率随光照时间增长逐渐变慢, 而与氧有关的吸收峰 $1056-1131\text{cm}^{-1}$ 峰强度则增加, 最初强度增加很快, 此后增长速率逐渐变慢, 在光照一定时间后, 2196cm^{-1} 和 2250cm^{-1} 吸收峰才能探测到, 454cm^{-1} 吸收峰由于强度始终较弱而被位于附近波数处的水汽吸收峰所掩盖。经激光照射 120 分钟后与氧有关的吸收峰强度增加的速率比与氢有关的吸收峰强度减弱的速率要快得多。未经激光辐照的样品 2(图 2a)与样品 1(图 1a)相比, 前者与氢有关的吸收峰都比后者弱得多, 说明 H_2O_2 处理使表面 $\text{Si}-\text{H}$ 键的浓度明显降低。随着激光照射时间的增加, 样品 2 中与氢和氧有关的所有吸收峰强度变化的趋势与样品 1 的相似, 但变化的速率却明显慢于样品 1 中相应吸收峰的变化速率。在未经激光辐照的样品 3 的 FTIR 吸收光谱(图 3a)中已难以看到与氢有关的吸收峰, 而与氧有关的所有吸收峰强度都远较未经辐照的样品 1 的相应峰

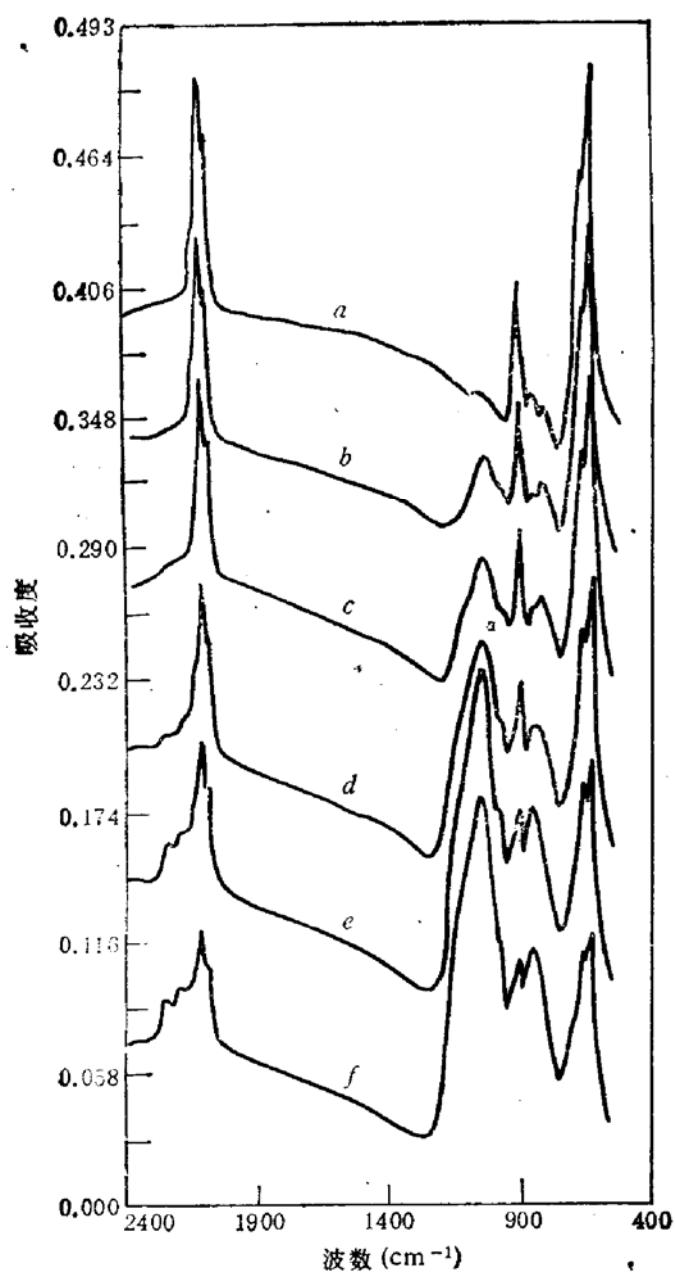


图 1 样品 1 在不同时间激光照射后的 FTIR 吸收光谱
激光照射时间依次为:

a. 0 分 b. 4 分 c. 8 分 d. 38 分 e. 68 分 f. 120 分

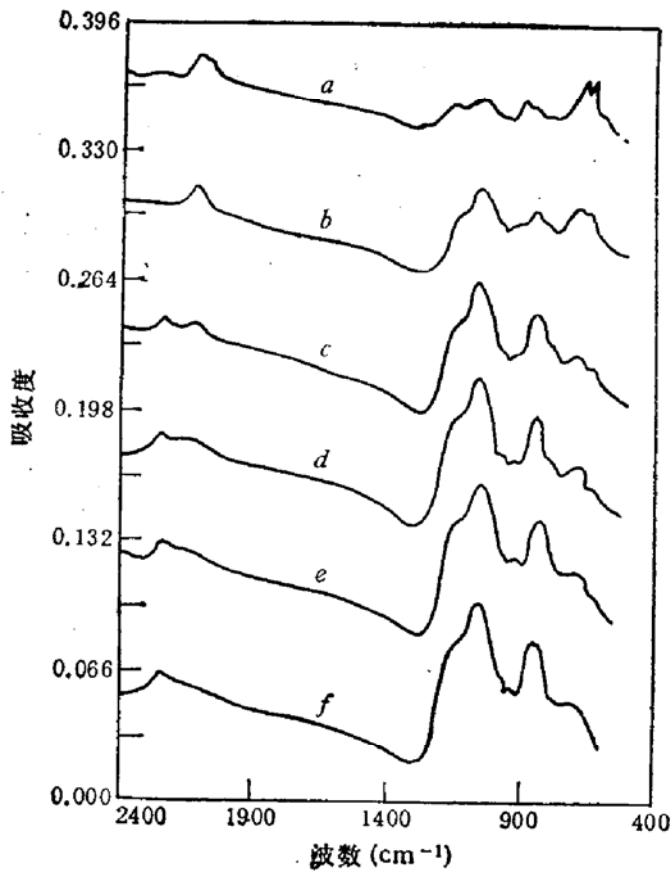


图 2 样品 2 在不同时间激光照射后的 FTIR 吸收光谱
激光照射时间依次为:

a. 0 分 b. 4 分 c. 8 分 d. 38 分 e. 68 分 f. 120 分

为强,而且所有它的 FTIR 吸收峰强度在激光照射下都几乎不改变。

2. 测量了三种样品的 PL 峰强度对激光辐照时间的依赖,示于图 4。

图 4 中样品 1 和样品 2 在激光照射的最初阶段,PL 峰强度都很快衰减,但相比起来,前者较后者更快。激光照射超过 20 分钟后,这两个样品的 PL 峰强度随光照时间的变化趋于缓慢,在光照 30 分以后它的强度还略有增加。样品 3 的 PL 峰强度几乎不随光照时间变化。

3. 测量了五种样品的 XPS, 示于图 5。这五种样品为: a. 样品 1 未经激光照射, b. 样品 1 经激光辐照 120 分钟后, c. 样品 2 未经激光照射, d. 样品 2 经激光辐照 120 分钟后, e. 样品 3 未经激光照射。

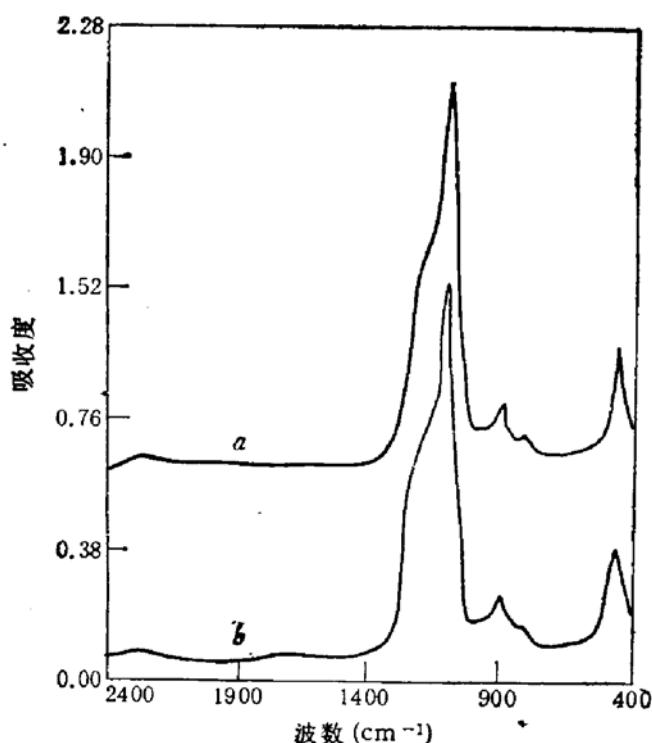


图3 样品3在不同时间激光照射后的FTIR吸收光谱
a未照射 b照射120分

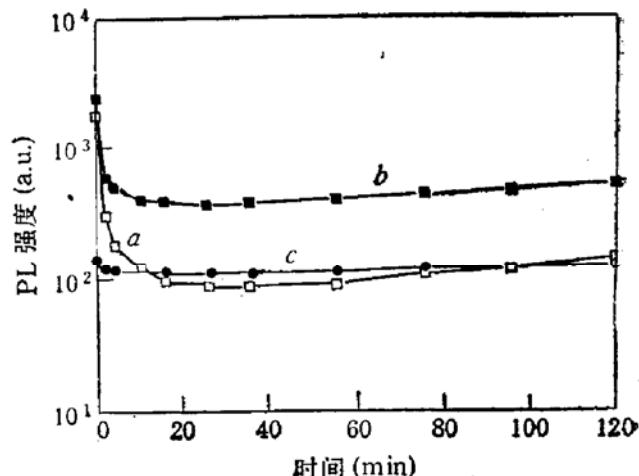


图4 三种样品PL峰强度随激光辐照时间的变化
a样品1 b样品2 c样品3

图5中除样品a未测到 SiO_2 (结合能位于1.03eV附近)外, 在其它4个样品离表面100 Å附近均探测到 SiO_2 (或是 SiO_x)的存在。这4个样品的 SiO_x 峰积分强度从小到大依次为b, c, d, e, 其中能谱e的积分强度要比其它样品强的多。

由上面的实验结果我们可以看到:

(1) 用阳极氧化方法在浓HF中刚制出的多孔硅表面吸附了大量的氢, 它对硅悬键及其它非辐射复合中心起了有效的钝化作用。表现在: 这时它的FTIR吸收光谱中与氢有关的吸收峰强度极强, 而相应的PL谱峰也很强。在空气或氧气中激光辐照样品, 会导致Si—H键断裂, 表现在FTIR吸收光谱中与Si—H键有关的吸收峰强度都随光照时间的增加而减弱。相应地PL谱峰也变弱。这说明H虽然能钝化无辐射中心, 但这种钝化是不稳定的。光照, 特别是氧气氛下的光照及 H_2O_2 处理(很可能是它放出的原子氧)都会使Si—H键断裂。

(2) 光照时间增加, 样品1和2的FTIR吸收光谱中Si—H键吸收峰强度与它

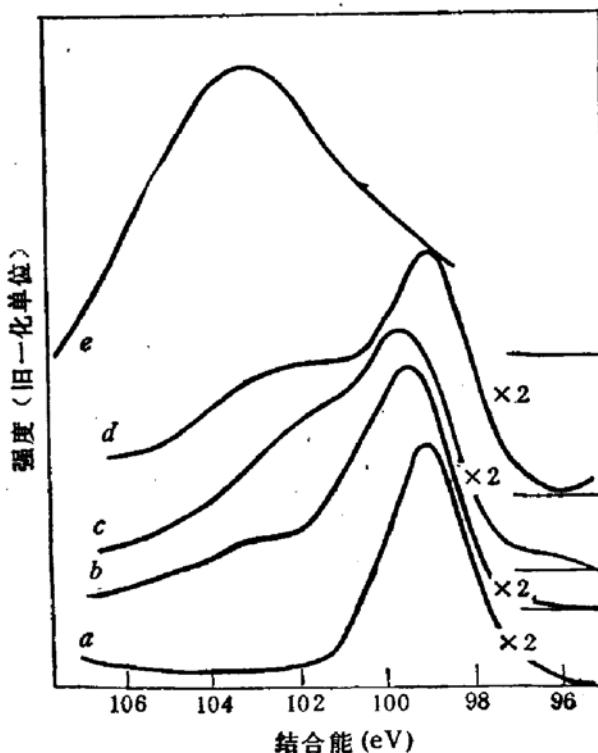


图5 五种样品的XPS图

们的 PL 峰强度的变化之间没有简单关系，在光照初始阶段前者的下降远较后者为慢。辐照约 30 分钟后，PL 峰开始缓慢地回升，但 Si—H 键振动吸收峰强度仍在减弱。另外，样品 3 中与 Si—H 键有关的 FTIR 吸收峰几乎已探测不到，但仍有很强的可见 PL。这些结果强烈指出 Si—H 键的存在对多孔硅的 PL 并非必须的，在适当条件下氧也能钝化多孔硅表面的悬挂键。我们的另一篇论文指出^[13]很可能多硅烷或 SiH_x 在刚制备不久的多孔硅的 PL 中起关键作用，然而随光照时间与多孔硅内表面氧化层的增长，SiO₂ 中的发光中心在多孔硅发光中开始起主导作用^[14]。

(3) 样品 1 与 2 的 PL 峰强度在光照的最初几分钟内十分迅速地下降，Collins^[14]等试图用激光照射导致 Si—H 键断裂来解释这种退化看来是不行的。例如，样品 1 在光照 4 分钟后其 PL 峰强度下降了约一个数量级，而 Si—H 键的吸收峰强度仅下降了 1/4。事实上，我们的电子自旋共振测量说明激光照射时悬键的增长很不明显。Vial 等^[11]提出纳米硅粒外表面氧化层有阻挡电子与空穴隧穿到外面较扩展区或钝化较差区复合的作用。我们的 XPS 实验证实了在大气中激光照射能加速多孔硅表面的氧化过程，假设激光照射下氧还能在氧化硅层的外侧产生一种有效的非辐射复合中心(它不是悬挂键，而与硅悬键分处氧化层两侧)，就可以较好解释实验。当氧化硅层刚开始形成时由于它很薄，多孔硅内电子与空穴穿过氧化硅并通过这种非辐射复合中心复合的几率很大，因而导致光照 PL 峰强度的迅速下降。光照一定时间或用 H₂O₂ 处理加光照或在空气中长期存放，当多孔硅表面已生成了一层较厚的(例如几个纳米的)氧化硅层以后，它能阻挡载流子，大大减少在氧化硅外侧的复合中心上复合，从而使发光强度变得稳定。当我们经光照 120 分钟以后的样品 3 在稀 HF 酸中腐蚀 30 秒钟后，用 FTIR 谱检查发现表面的氧化层已被去除。再测量其 PL 谱发现 PL 强度小于腐蚀前，且在激光照射下 PL 强度又开始衰减，这就再次证实了上面论述的多孔硅表面氧化层的形成对其发光特性的作用。样品 1 和样品 2 在光照 30 分钟以后 PL 强度又略有回升。类似的实验现象也已为 Koch 等人观察到。如前所述，多孔硅内表面氧化层增厚，使载流子隧穿通过 SiO₂ 层到其外面的非辐射中心处复合的几率下降，而且 SiO₂ 层中发光中心数随着 SiO₂ 增厚也增加，这两个因素都将使多孔硅 PL 强度增加。当然，随着 SiO₂ 层增厚，其外侧与氧有关的非辐射复合中心数也会增加，从而有可能使 PL 强度减弱，但看来前两个因素是占了主要地位，因此在实验上表现出 PL 强度缓慢上升。XPS 的测量结果还证实除了光照，H₂O₂ 处理加光照和在空气中长期存放的多孔硅样品也有 SiO₂ 层(或是 SiO_x)存在。这说明 H₂O₂ 处理与空气中长期存放也有使多孔硅发光稳定的作用。适当的 H₂O₂ 处理加光照所达到的稳定光强明显地超过单纯光照。

4 结论

通过对比多孔硅的 PL 与 FTIR 吸收光谱随连续激光照射的演化，本文指出氢的存在可以钝化多孔硅内表面的无辐射复合中心，从而有利于提高多孔硅的发光强度，但这种钝化是不稳定的。与某些文献的意见不同，我们认为 Si—H 键的存在对多孔硅的发光并非必须的。很可能它仅在刚制备不久的或刚经 HF 酸浸泡不久的多孔硅的光致发光

中起重要作用。适当条件下的氧化在多孔硅内表面生成二氧化硅层，其中发光中心的发光则是比较稳定的。XPS 实验证实在氧或空气中的激光照射能促使氧化层生长，如果我们假设发光比较稳定的多孔硅的微结构主要特征是大量纳米硅粒的周围都紧包着氧化硅层，其中存在发光中心及光照期间在氧化硅层的外侧生成了一种有效的非辐射复合中心，就能解释为什么多孔硅在光照一开始荧光强度迅速衰减而在较长时间光照或大气中长期存放后荧光强度又变得稳定且随光照时间的延长而略有回升。

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **59**:1046.
- [2] C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:2814.
- [3] C. Tsai, K.-H. Li, D. S. Kinosky, R.-Z. Qian, T.-C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**:1700.
- [4] R. T. Collins, M. A. Tischler, and J. H. Stathis, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**:1649.
- [5] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez and R. Kapla, Phys. Rev., 1992, **B45**:13788.
- [6] S. M. Prokes, W. E. Carlos and V. M. Bermudez, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**:1447.
- [7] M. B. Robinson, A. C. Dillon, D. R. Haynes and S. M. George, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**:1414.
- [8] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, and Nakayama, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**:46.
- [9] 张丽珠, 毛晋昌, 张伯蕊, 段家柢, 秦国刚, 朱悟新, 半导体学报, 1992, **13**(11): 715.
- [10] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis and J. C. Tsang, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**:639.
- [11] J. C. Vial, A. Bsilesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller and R. Romestain, Phys. Rev., 1992, **B45**:14171.
- [12] D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., 1958, **105**:402.
- [13] 秦国刚, 贾勇强, 半导体学报, 1993, **14**(10):559.
- [14] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer and F. Koch, Appl. Phys. Lett. 1992, **61**:943.

Hydrogenation, Oxidation and Photoluminescence of Porous Silicon

Zhang Lizhu, Duan Jiaqi, Lin Jun, Zhang Borui, Mao Jinchang,
Fu Jishi and Qin Guogang

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Xu Zhenhua

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract We have illuminated three kinds of porous silicon (PS) samples, as prepared by anodic etching, processed in H_2O_2 after produced, and stored in air for long time (10 months) with laser and monitored their photoluminescence and Fourier-Transform infrared (FTIR) absorption and finally measured their X-ray photoelectron spectrum (XPS). It is concluded: (1) the passivation of hydrogen on PS surfaces is not stable. (2) Si—H bonds are not necessary for the visible luminescence of PS. (3) the passivation of oxygen on PS surfaces is stable and the existence and properties of oxidizing layers surrounding nanosilicon are extremely important for the visible luminescence stability of PS. A new explanation about the degradation of PS photoluminescence under laser illumination is suggested.

PACC: 7320, 7855M, 8265