

多孔硅 PL 谱的影响因素分析*

柯见洪 郑亦庄 池贤兴 程新红

(温州师范学院物理与电子信息科学系, 温州 325027)

摘要: 通过阳极氧化电化学方法制备了多孔硅, 并在室温下对不同条件下制得的多孔硅光致发光谱(PL 谱)进行系统的分析。结果表明, 随着阳极电流密度、阳极化溶液浓度和时间的增大, 多孔硅的 PL 谱峰将发生“蓝移”, 并且 PL 峰强也显著增加, 但过大的电流密度、阳极化溶液浓度和时间将导致 PL 峰强下降。另外, 还发现 PL 谱存在多峰结构, 而多孔硅在空气中放置时间的延长将引起其 PL 的短波峰“蓝移”和强度下降, 但对长波峰只引起强度减弱, 并不影响其峰位。PL 谱的多峰结构可以认为是由于样品中同时存在“树枝”状和“海绵”状两种微观结构所产生的, 在这个假设下, 用多孔硅氧化后发光中心从硅表面移到二氧化硅层及量子限制模型能够解释上述现象。

关键词: 多孔硅; 光致发光光谱; 波峰蓝移

PACC: 7855; 8265; 7360F

中图分类号: TN 304. 1¹ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)01-0038-05

1 引言

硅是现代半导体工业中不可缺少的材料, 由于它是间接能隙半导体, 只能发出红外光, 并且发光效率很低, 不能用于发光器件。1990 年 Canham^[1]发现室温下多孔硅(PS)在近红外和可见光区发射强烈的荧光, 这现象引起了国内外学术界很大的研究兴趣。人们对多孔硅的发光机理以及实际应用进行了深入的研究, 取得了很大的进展, 但是至今多孔硅的发光机制仍是众说纷纭, 主要有量子限制模型^[1,2-4]、硅本征表面态模型^[5]、量子限制-发光中心模型^[6]等几种机理。在实验方面, 不同实验条件下制备多孔硅的发光特性有所不同, 已有的报道表明多孔硅的光致发光光谱(PL)不仅可以是单峰结构, 还存在双峰和多峰结构^[7,8], 而 PS 的后处理^[9]对其 PL 谱也有很大的影响, 研究者根据上述的几种发光机理, 对这些现象作出了较合理的解释。但由于采用不同的实验方法所制备的 PS 发光特性存在较大的差

异, 研究者给出的发光机理也就不尽相同, 甚至存在相互矛盾的解释。所以有必要系统地研究多孔硅的发光特性及其影响因素, 为进一步探讨多孔硅的发光机理及其在光电器件方面的开发利用提供实验依据。本文系统地分析了阳极化电流、时间、溶液浓度和时效时间对多孔硅的室温 PL 谱特性的影响, 并用量子限制-发光中心模型对 PS 的发光特性进行解释。

2 实验方法

实验采用了 n-型单晶硅片, 其晶向为 $\langle 100 \rangle$, 电阻率为 $5 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。将晶片单面抛光, 在背面镀一层铝膜, 以形成良好的欧姆接触。以硅片为阳极, 石墨为阴极, 以 HF(浓度大于 40%) 和 H_2O 的混合液为阳极化溶液, 在直流稳流与直流稳压的两种状态下制备多孔硅, 并对不同的实验条件下制得多孔硅的光致发光光谱进行比较分析。PL 谱的测定采用了岛津 RF-540 荧光分光光度计。

* 浙江省教委基金资助项目(981203)。

柯见洪 男, 1972 年出生, 硕士, 讲师, 现从事凝聚态物理研究工作。

郑亦庄 男, 1951 年出生, 硕士, 副教授, 现从事量子光学研究工作。

2001-03-19 收到, 2001-05-21 定稿

©2002 中国电子学会

3 实验结果

3.1 电流密度对PL谱的影响

本文通过电化学方法制备了一组阳极化溶液与时间相同(溶液为 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; 阳极化时间为2min)而阳极电流密度不同的多孔硅样品。样品在空气中放置大约24h后, 测其室温PL谱, 如图1所示, 其中a、b与c谱线所示的分别是在阳极电流密度为37.5、62.5与 75.0mA/cm^2 时制备的多孔硅PL谱。由图可见, 三条谱线都存在三个峰, a为389.8、400.9和469.4nm; b为383.8、396.7和464.3nm; c为381.4、395.1和461.9nm。由图可见, 随着电流密度的增大, PL谱峰值“蓝移”, 同时发光强度先随电流密度的增大而增强, 然后有所下降, 这说明对于一定的阳极化溶液浓度和时间, 存在制备最大发光效率多孔硅的临界电流密度值。

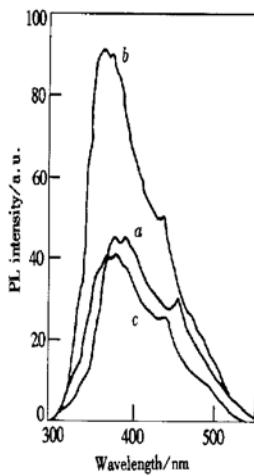


图1 电流密度对多孔硅PL谱的影响 a: $37.5\text{mA}/\text{cm}^2$; b: $62.5\text{mA}/\text{cm}^2$; c: $75.0\text{mA}/\text{cm}^2$

Fig. 1 Effect of current density on the photoluminescence of PS a: $37.5\text{mA}/\text{cm}^2$; b: $62.5\text{mA}/\text{cm}^2$; c: $75.0\text{mA}/\text{cm}^2$

3.2 阳极化时间对PL谱的影响

图2所示的是稳流和稳压条件下制备并在空气中放置大约24h的多孔硅室温PL谱, 其中图2(a)中的三条谱线(a, b与c)是在电流密度为 $62.5\text{mA}/\text{cm}^2$, 阳极化溶液为 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$, 而阳极化时间分别为1、2和4min时制备多孔硅的PL谱; 图2(b)中的两条谱线(a与b)则是在50V稳压, 阳极化溶

液为 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$, 阳极化时间分别为6与8min的条件下制得多孔硅的PL谱。由图2(a)可知, a谱线有三个峰值分别为386.7、397.8与464.6nm, b谱线的三个峰值为383.8、396.7与464.3nm, c谱线的三个峰值为382.1、396.8与464.2nm。由图2(b)可知, a谱线的三个峰值分别为386.2、399.3、469.0nm; b谱线的三个峰值为381.8、398.1、468.5nm。由图2可知, 各谱线中发光强度较大的峰位已进入近紫外波段。比较各谱线可发现, 随着阳极化时间的增加, 短波长的峰位“蓝移”, 而长波长的峰位基本保持不变; 峰强随时间先增大然后回落。

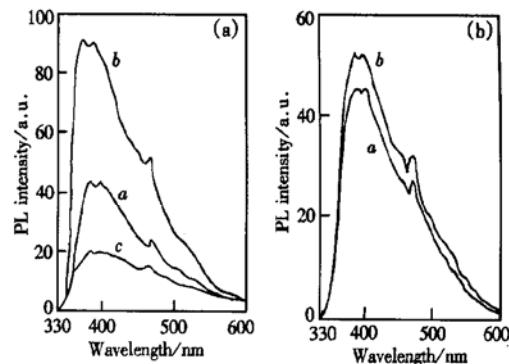


图2 阳极化时间对多孔硅PL谱的影响 (a) 稳流条件下制备的多孔硅PL谱; (b) 稳压条件下制备的多孔硅PL谱

Fig. 2 Effect of etching time on the photoluminescence of PS (a) PL spectra of PS fabricated under constant current; (b) PL spectra of PS fabricated under constant voltage

3.3 阳极化溶液浓度对PL谱的影响

图3是稳流与稳压条件下制得多孔硅并在空气中放置24h后的室温PL谱, 其中图3(a)中的三条谱线(a, b与c)是在电流密度为 $50.0\text{mA}/\text{cm}^2$, 阳极化时间为4min, 阳极化溶液为 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ 分别为1:0、1:1与1:2的实验条件下制备的多孔硅PL谱; 图3(b)中的两条谱线(a与b)则是在50V稳压, 阳极化时间为8min, 溶液 $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ 分别为1:2与1:1的条件下制备多孔硅的PL谱。由图3(a)可知, a谱线有三个峰值, 分别为381.1、398.7与463.5nm, b谱线的三个峰值为383.2、399.6与465.6nm, c谱线的三个峰值为384.2、400.5与469.2nm。由图3(b)可知, a谱线有三个峰值分别为381.8、398.1与468.5nm; b谱线的三个峰值为

377.5、390.7 与 462.8 nm。可见, 随着阳极化溶液浓度的增大, 谱线的各峰值都“蓝移”, 但峰强先随着浓度的增大而增大, 然后将有所回落。

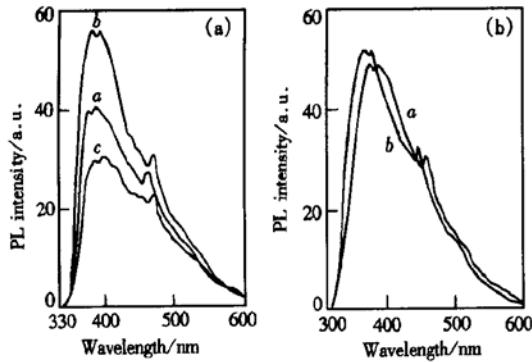


图 3 阳极化溶液浓度对多孔硅 PL 谱的影响 (a) 稳流条件下制得多孔硅的 PL 谱; (b) 稳压条件下制得多孔硅的 PL 谱

Fig. 3 Effect of HF concentration on the photoluminescence of PS (a) PL spectra of PS fabricated under constant current; (b) PL spectra of PS fabricated under constant voltage

3.4 多孔硅 PL 谱的时效影响

本文还分析了同一组样品(电流密度为 37.5 mA/cm^2 , HF : H_2O 分别为 1 : 1 的阳极化溶液, 时间为 3min 的条件下制备)在空气中经不同放置时间后室温 PL 谱的变化, 如图 4 所示。其中 a 谱线的三个峰值分别为 408.3、443.3 与 471.0 nm, b 谱线的三个峰值为 386.1、399.0 与 470.0 nm, c 谱线的三个峰值为 382.2、396.1 与 469.3 nm。由图可见, 随着时效时间的延长, 短波长的峰值“蓝移”, 而长波长的峰值几乎不变化, 但其峰强大大减弱。与短波长峰相比, 长波长峰强减弱得更厉害, 经过 365 天后, 470.1 nm 左右的峰强降低为原来的约 1/4。

3.5 稳流与稳压状态对 PL 谱的影响

本文还将稳流和稳压状态下制备的多孔硅 PL 谱进行了比较, 结果如图 5 所示。制备多孔硅的阳极化溶液为 HF : H_2O = 1 : 2 的溶液, 时间为 8min。其中 a 谱线为 50V 直流稳压状态下所制备的多孔硅 PL 谱, 而 b 谱线为 20mA 直流稳流下制得的多孔硅 PL 谱, 两者的阳极电流密度都近似为 25.0 mA/cm^2 。a 谱线出现了三个峰值, 分别为 381.8、398.1 与 468.5 nm, 而 b 谱线的三个峰值则为 384.4、396.4 与 470.2 nm。由图可见, 稳压状态下制得的多

孔硅比稳流状态制备多孔硅的峰值稍有“蓝移”, 且发光效率有较大的提高。

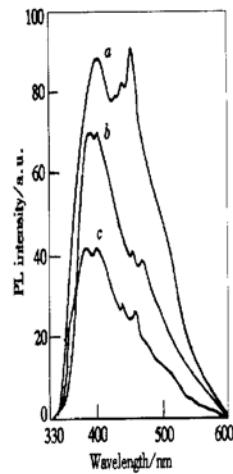


图 4 多孔硅 PL 谱的时效影响 a: 新鲜样品的 PL 谱; b: 样品放置 30 天后的 PL 谱; c: 样品放置 365 天后的 PL 谱

Fig. 4 Effect of aging time on the photoluminescence of PS a: PL spectrum of fresh sample; b: PL spectrum of sample exposed to the air for 30 days; c: PL spectrum of sample exposed to the air for 365 days.

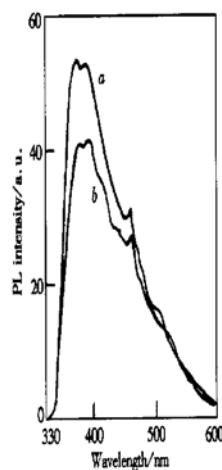


图 5 稳流与稳压条件下制备的多孔硅 PL 谱的比较

Fig. 5 Comparison of PL spectra of PS fabricated under constant current with those fabricated under constant voltage

4 分析与讨论

Beale 等^[10]和黄宜平等^[11]认为, 在大电流密度的情况下, 基体硅的相对电势较强, 而阳极化溶液与基体间形成肖特基势垒较窄, 隧道机制的运输过程

起主要作用, 反应基本按电流方向进行, 形成“树枝”状微观结构, 其多孔度较大; 在小电流密度的情况下, 所加电势较小, 势垒区宽度较宽, 载流子的运输由势垒的高度决定, 以热电子发射为主, 反应随机地进行, 从而形成了“海绵”状的微观结构, 其多孔度较小。作者对多孔硅的微结构研究也表明, 随着电流密度、阳极化溶液浓度的增大, 基体硅的相对电势增强, 容易形成“树枝”状的多孔硅^[12]。氧化时间对多孔硅的表面形貌影响不大, 但如果氧化时间过长, 则单晶硅表面将发生电抛光而无法形成多孔硅层。黄宜平等^[11]的实验结果表明阳极化时间对多孔硅的表面形貌和多孔度无影响, 只是影响形成多孔硅的厚度。“树枝”状的多孔度较大, 而且硅柱较笔直, 则单位表面上的纳米硅柱和纳米硅颗粒的数目增多, 即它们的尺寸减小。根据量子尺寸效应, 其相应的发光效率增加, 同时硅柱和硅颗粒的比表面积增大, PL 谱峰发生“蓝移”。如图 1~3 所示。邹秦等^[13]的研究也发现, 随着氧化电流密度的增大, 腐蚀作用增大, 多孔硅的孔隙增多, 即“硅柱”变细、变多, 从而 PL 谱将发生“蓝移”。

由图 1~3 可见, 过大的电流密度、阳极化溶液使多孔硅的 PL 谱“蓝移”的同时, 也引起峰强下降, 而较长的阳极化时间也将导致峰强回降。这是由于过大的电流密度、阳极化溶液和时间都将可能使多孔硅层发生脱落, 然后在脱落处再生成多孔硅^[14], 从而制备的多孔硅层厚度可能反而有所下降, 而多孔硅层厚度的减小, 其 PL 谱的峰强也相应地有所下降。另外, 电流密度、阳极化溶液和时间的增大使“硅柱”变细、变多的同时, 所生成的外层多孔硅又不断被氧化, 所以 PL 谱峰强在达到一定值后也将开始下降^[13]。可见, 为了获得高发光效率的多孔硅, 必须合理地控制实验条件。

本文的结果还表明了多孔硅 PL 谱具有多峰结构, 其中的短波长双峰随电流密度、阳极化溶液浓度、阳极化时间及时效时间的增大而“蓝移”, 而长波长的峰值位置随电流密度、阳极化溶液浓度增大稍有“蓝移”, 但与阳极化时间、时效时间无关。另外, 如图 4 所示, 刚制备的多孔硅 PL 谱长波峰强与短波峰强相当, 但在空气中放置一个月后, 长波峰强就大幅度地下降, 而短波峰强下降相对较小。我们认为, 这是由于在中度掺杂的单晶上制备多孔硅时, 同时产生了“树枝”状和“海绵”状两种微观结构, 不过这两种结构所占的比例与实验条件有关, 随电流密度、

阳极化溶液浓度的增大, “树枝”状所占的比例越来越大, 而阳极化时间则对该比例影响不大, 本文的先期工作曾观察到这种同一基体上同时出现两种不同微观结构的现象^[14]。“树枝”状和“海绵”状两种微观结构分别对应着短波长 PL 峰与长波长 PL 峰。文献[11]的结果表明, “树枝”状多孔硅的氧化速率较快, “树枝”状多孔硅的硅柱新鲜表面被较快地氧化, 随着氧化的继续发生, 硅柱的尺寸减小, 量子限制效应增大, 峰位稍有“蓝移”, 同时新鲜硅柱表面的发光复合中心迅速被二氧化硅内的发光中心所取代, 出现了明显的短波双峰结构(可以认为二氧化硅内存在两种发光中心), 而发光效率略有下降。“海绵”状的多孔硅层氧化速率较慢, 新鲜表面迅速氧化, 发光复合中心的消失导致了发光效率的迅速下降, 同时二氧化硅内的发光中心建立缓慢, 所以多孔硅放置在空气中将导致长波长 PL 峰强大幅度地降低。如图 1~3 和图 5 所示, 多孔硅在空气中放置 24h 后, 由于多孔硅的氧化, PL 谱的多峰结构中, 长波长的峰强明显比短波长峰强更弱。

另外, 本文对直流稳压状态下制备的多孔硅 PL 谱分析表明, 稳流或稳压法对所制备的多孔硅发光特性影响不大, 在实验或生产中可以采用稳压法制备多孔硅。

5 结论

(1) 多孔硅的 PL 谱存在多峰结构。

(2) 随着阳极电流密度的升高、阳极化溶液浓度的增大, 多孔硅的 PL 谱峰位“蓝移”, 而发光强度先随之增强, 然后将有所降低。

(3) 增加阳极化时间, 短波长的峰位将“蓝移”, 长波长的峰位基本保持不变; 而峰强则随时间先增大然后降低。

(4) 延长时效时间, 短波长的峰位将“蓝移”, 长波长的峰位几乎不变化, 但峰强减弱, 特别是长波长的峰强减弱得更多。

(5) 稳流法或稳压法对所制备的多孔硅发光特性影响不大。

参考文献

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

[2] Xue F S. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16: 641 [薛

- 筋时. 半导体学报, 1995, 16: 641]
- [3] Li X J, Zhang Y H. WuLi, 1999, 28: 195[李新建, 张裕恒. 物理, 1999, 28: 195]
- [4] Wan J, Wang X. WuLi, 1999, 28: 157[万钧, 王迅. 物理, 1999, 28: 157]
- [5] Koch F, Petrova-Koch F, Maschik T, et al. MRS, Symp Proc, 1993, 283: 197
- [6] Qin G G, Jia Y Q. Solid State Commun, 1993, 86: 559
- [7] Liao L S, Bao X M, Min N B, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16: 145[廖良生, 鲍希茂, 闵乃本, 等. 半导体学报, 1995, 16: 145]
- [8] Duan J Q, Yao G Q, Zhang L Z, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16: 268[段家恆, 姚光庆, 张丽珠, 等. 半导体学报, 1995, 16: 268]
- [9] Zhang L Z, Duan J Q, Lin J, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1994, 15: 674[张丽珠, 段家恆, 林军, 等. 半导体学报, 1994, 15: 674]
- [10] Beale M T J, Chew N G, Uren M J, et al. Appl Phys Lett, 1985, 46: 86
- [11] Huang Y P, Zheng D W, Li A Z, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16: 19[黄宜平, 郑大卫, 李爱珍, 等. 半导体学报, 1995, 16: 19]
- [12] Ke J H, Zheng Y Z, Chi X X, et al. J Zhejiang Normal University, 2000, 23: 343[柯见洪, 郑亦庄, 池贤兴, 等. 浙江师范大学学报, 2000, 23: 343]
- [13] Zou Q, Zhang Q Q. J Xi'an Jiaotong University, 1997, 31: 18 [邹秦, 张清琦. 西安交通大学学报, 1997, 31: 18]
- [14] Zheng Y Z, Ke J H, Chi X X, et al. J Wenzhou Teachers' College, 2000, 21: 11[郑亦庄, 柯见洪, 池贤兴, 等. 温州师范学院学报, 2000, 21: 11]

Effect of Fabrication Conditions and Aging Time on Photoluminescence of Porous Silicon^{*}

Ke Jianhong, Zheng Yizhuang, Chi Xianxing and Cheng Xinhong

(Department of Physics and Electronic Information Science, Wenzhou Teacher's College, Wenzhou 325027, China)

Abstract: Samples of porous silicon are fabricated by an electrochemical approach and photoluminescent properties of PS are studied systematically. It is found that, with the increasing of the current density, anodizing time and HF concentration in etching solution, the peaks of PL occurs the blue shift, as well as intensity for peaks is enhanced. But excessive current density, anodizing time or HF concentration would bring the decrease of PL intensity. The results also shows that PL spectra have a multi-peak structure. When PS are exposed to the air, the oxidation of PS would cause both blue shift of position and degradation of intensity for the peaks with short photoluminescent wavelength, and only cause a great deal decrease of the intensity of the long wavelength peaks. The multi-peak structure of PL spectra might be interpreted by PS samples comprising two different microstructures, branched and spongy structures. The branched PS is related to the peaks at short wavelength and spongy PS is corresponded to peaks at long wavelength. And branched PS is oxidized more easily than spongy one when they are exposed to the air. All the above phenomena could be understood in the quantum confinement and luminescence center model.

Key words: porous silicon; photoluminescent spectrum; blue shift of wavelength

PACC: 7855; 8265; 7360F

Article ID: 0253-4177(2002)01-0038-05

* Project supported by the Zhejiang Provincial Educational Committee Foundation(No. 981203)

Ke Jianhong male, was born in 1972, Master, lecturer. Now he is engaged in research on condensed state physics.

Zheng Yizhuang male, was born in 1951, Master, associate professor. Now he is engaged in research on quantum-optics.

Received 19 March 2001, revised manuscript received 21 May 2001

© 2002 The Chinese Institute of Electronics