

发光多孔硅高分辨电镜分析

鲍希茂 闫 锋 柳承恩 郑祥钦

南京大学物理系, 南京 210008

王路春 朱健民 李 齐

南京大学微结构实验室, 南京 210008

(1992年8月31日收到; 1992年10月18日收到修改稿)

高分辨率透射电子显微镜分析表明, 发光多孔硅是由直径为 20 \AA 左右的晶粒组成的珊瑚状多孔体。多孔硅仍保持原单晶硅衬底的晶体结构框架。

PACC: 6116D, 7855, 8265

单晶硅是一种间接带隙半导体材料, 只能发射微弱的红外光。高孔度多孔硅在可见光范围有较强的发光效率^[1], 引起了人们强烈的兴趣。当前研究的焦点是发光机理问题。至今已提出了多种模型, 主要有量子尺寸效应^[1,2], 非晶硅发光模型^[3,4], 以及与多孔硅表面结构、性质和表面过程相关的发光模型^[5-7]。多孔硅的微观结构应当是建立发光模型的重要依据, 已有报道用不同方法对多孔硅微观结构进行了分析^[3,7,8]。透射电子显微镜(TEM)是一种更直观有效的结构分析手段, 近来也有一些报道^[3,8-13], 高分辨率电镜(HREM)分析可以更好地揭示多孔硅的微观结构, 提供更有价值的信息; 但是这方面的报道还比较少^[14]。本文将报道发光多孔硅微结构 HREM 分析结果。

多孔硅制备是将电阻率为 $2\sim 5\text{ \Omega}\cdot\text{cm}$ 的 P 型(100)硅单晶, 在 48% 的 HF 溶液中进行阳极腐蚀, 电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。阳极处理后的样品, 在氩离子激光或紫光激励下发射红色或橙色光, 光强度较大。重复制备的样品光谱峰值可控制在 $620\sim 680\text{ nm}$ 波长范围内。谱峰的半高宽(FWHM)为 0.3 eV 左右。样品制备后在干燥的空气中保存, 其光谱谱峰有兰移现象, 一般在两周时间内兰移 30nm , 此后将停止变化并长时间保持稳定。

有一些样品, 多孔硅膜会自动从硅衬底上剥离, 这些剥离的薄膜可直接用于 TEM 观察。多孔硅膜也可以用电化学方法剥离^[15]。两种方法剥离下的多孔硅膜都依然发光。我们还对两种方法剥离的样品的 TEM 和 HREM 观察结果作了比较, 两者没有可觉察的差异。

图1 是自然剥离样品的 TEM 照片(见图版 I)。多孔硅呈珊瑚状, 由大量枝状物和颗粒组成, 颗粒的尺寸虽有一定的分散度, 但差别不大, 一般为 $20\sim 30\text{ \AA}$ 。图1中的插图给出了样品的电子衍射图。图中可以看到 4 个沿一定弧度弥散开来的斑点。这一方面说明多孔硅仍然保持(100)单晶衬底的晶体框架, 但又含有一定的无序成份。

我们对用于 HREM 观察的样品制备作了认真的分析和比较。在剥离样品的边缘有

一些极薄的区域,可直接用于 HREM 观察,但是可观察的区域很小,且厚度不均匀。对另一些样品进行了离子束减薄,采用小束流大入射角缓慢减薄,以尽量减小离子束对样品结构的影响。对有无离子束减薄两种样品 HREM 观察表明,离子束减薄对 HREM 观察结果没有明显的影响。图2照片(见图版 I)覆盖了多孔硅膜的一个区域,包含了大量的多孔硅颗粒。仔细观察可以看到许多晶格有序排列的小区域,图中用箭头标出一部分这样的有序区。这些有序区就是多孔硅颗粒的晶格象。每一个颗粒的尺寸一般为 20 Å 左右,有些细长颗粒其长度可达 30—40 Å。这些有序区的尺寸和图 1 给出的 TEM 观察结果是一致的。而且各有序区晶格排列基本上保持了 (100) 衬底的晶向。照片中还包含了一些无序部分。这和具有 4 个弥散斑的电子衍射图是相对应的。

对 HREM 照片进行数学图象处理(DIP),图 3(a)给出了傅立叶变换后的衍射图(见图版 I),它同样表明观察的多孔硅基本保持了 (100) 晶向。经反傅立叶变换后的图象示于图 3(b)(见图版 I)。从这里可以清楚地看到样品的有序性及其 (100) 晶向。

根据上述一系列观察和分析可以确定,经电化学腐蚀形成的多孔硅是一种无规则的珊瑚状多孔体,它含有大量直径约为 20 Å 的颗粒,这些颗粒在晶体结构上是有序的,而且基本上保持了原单晶衬底的晶体结构框架,在晶体颗粒的表面有一个无序层。

以上结果明确地显示了多孔硅的微观结构。这一结果对量子尺寸效应发光模型是有利的。但这不能看作是一个直接的证明,因为有一些发光模型,例如一些由表面过程引起的发光模型,可能不直接涉及到微观结构。但本文观察到的结果为分析多孔硅的形成机理和发光机理,提供了微观结构方面的重要依据。

作者对冯端教授有益的讨论,洪建明同志在 TEM 观察方面给予的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046(1990).
- [2] A. Halimanou, C. Oules, G. Borochil, A. Biesy, F. Gaspard, R. Heriono, M. Ligeon and F. Muller, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 304(1991).
- [3] R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and R. P. Vasquez, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 995(1990).
- [4] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 6535(1984).
- [5] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cadaona, *Sol. State Com.*, **81**, 307(1990).
- [6] Z. Y. Xu, M. Gal and M. Gross, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1375(1992).
- [7] R. P. Vasquez, R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and T. Lin *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1004(1991).
- [8] A. G. Cullis and L. T. Canham *Nature*, **353**, 335(1991).
- [9] K. H. Jung, S. Shih, J. C. Campbell, D. L. Kwong, T. George, T. L. Lin, H. Y. Liu, J. Zavada and S. Novak, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **256**, 31(1992).
- [10] D. Zhang, R. M. Kolbas, P. Mehta, A. K. Singh, D. J. Lichtenwalner and A. I. Kingon, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **256**, 35(1992).
- [11] A. G. Cullis, L. T. Canham and O. D. Dosser, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **256**, 7(1992).
- [12] J. M. Macaulay, P. C. Searson, F. M. Ross, S. K. Sputz and R. People, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **256**(1992).
- [13] T. George et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2359(1992).
- [14] M. W. Cole, J. F. Harvey, R. A. Lux, D. W. Eckart and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2500(1992).
- [15] V. Lehmann and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856(1991)

Structure Analyses of Porous Silicon by HREM

Bao Ximao, Yan Feng, Liu Chengen and Zheng Xiangqin

Department of Physics, Nanjing University, 210008

Wang Luchun, Zhu Jianmin and Li Qi

Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University Nanjing 210008

(Received 31 August 1992; revised manuscript, received 18 October 1992)

Abstract

High resolution transmission electron microscope analyses show that the porous silicon has coral-like structure, which consists of small crystal grains. The size of grains is about 20 Å. The porous silicon still keeps the skeleton of the original material as that of the substrates.

PACC: 6116D, 7855, 8265