

多孔硅室温光致发光研究

柳承恩 郑祥钦 阎 峰 鲍希茂

南京大学物理系,南京 210008

(1992年2月21日收到;1992年3月21日收到修改稿)

采用电化学和化学溶蚀法在体单晶硅上制备了高孔度多孔硅;室温下测量了蓝光激发的光致可见光谱,发现样品在大气环境中保存时光致发光谱随时间有显著“蓝移”,并渐趋稳定,谱峰位置“蓝移”约40nm;文中给出了发光膜的平面透射电镜形貌和电子衍射照片.“蓝移”和电镜照片的结果能用量子尺寸效应说明.文中还给出了喇曼谱仪上测得的光致发光谱和多孔硅的喇曼位移峰.

PACC: 6190, 7855, 7830, 6116D

从70年代以来,硅由于其优异的性能,一直是超大规模集成电路的最重要的基材,硅也在光电、敏感器件中占有一席之地,然而,由于硅材料带隙窄,又是间接带隙材料,一直未能在发光器件中立住脚.近来Canham^[1]和H.Takagi等人^[2]分别报道,用电化学化学溶解法制备出硅量子柱(即高孔度多孔硅)和用微波等离子分解法制备出超细硅微粒,室温下用波长较短的光(紫外光,蓝绿光等)激发这些硅材料,却发出了可见光,为制造硅基发光器件和光集成器件指明了前景.我们采用电化学和化学溶蚀法制出了多孔硅样品,即使在室内的照明条件下也能用肉眼观察到明显发光现象.在室温条件下,我们测量了蓝光激发和氩离子激光激发光致发光谱,考察了发光谱的时间老化稳定,并对发光膜进行了透射电子显微镜的观察和分析.

样品材料采用p型单晶硅抛光片,电阻率为4—10Ω·cm,晶向为(111)和(100)两种.电解液为40%的氯氟酸,硅片作阳极,阴极用铂片,电流密度从2mA/cm²到40mA/cm²,通过适当时间的电化学处理和溶蚀,多孔硅深度从2μm到30μm都可以见到光致发光效应.

蓝光激发的发光谱测量装置由光栅单色仪、光电倍增管、微电流放大器和微机组成;蓝光光源由高压汞灯经QB24蓝光玻璃滤色片得到.图1(见图版Ⅰ)为4#样品在空气中室温下测得的蓝光激发发光谱,图中的一系列谱峰是因多孔硅样品随放置时间的长短,发光谱发生“蓝移”变化所致.谱线(a)是样品制备后第二天的测量结果.峰值波长在653nm左右;曲线(b)是第6天的光谱,峰值位置已移到640nm左右;曲线(c)是第9天的光谱,峰值位于625nm左右;曲线(d)是第18天的光谱,峰值移至610nm左右;曲线(e)是第29天测得的发光谱,可见谱线(e)和(d)已基本重合,仅在峰值右边的长波区有很小的偏移.由图1可见,蓝移量越来越小,渐趋稳定.用量子尺寸效应^[1,3]很容易理解光致发光谱的“蓝移”现象:硅材料表面很容易氧化,刚制备的多孔硅的硅柱从表面没有多少氧化层,随着时间推延,空气中的氧使这些硅柱从的表面逐渐氧化而消耗了一层硅,使硅柱变瘦,量

子限制增强而产生“蓝移”现象。随着这些硅柱表面氧化层增厚，相当于表面形成了一层 SiO_2 钝化膜，外界氧必须穿过钝化层，才能去消耗硅，因此这些硅柱丛的平均半径也趋于稳定不变，使“蓝移”渐止。可以预见，制备好的发光多孔硅，如果不另加钝化保护，会有一个自发老化稳定过程。

我们也在 SPEX-1403 激光喇曼谱仪上做了喇曼位移测量，所用波长为氩离子激光的 488nm，结果如图 2 所示（见图版 I）。图中波数位移约 $2000\text{--}9000\text{cm}^{-1}$ 处有一特强的谱峰，峰值在 5950cm^{-1} 附近。将波数位移换算成波长位置，其中心波长和谱宽与图 1 的结果十分对应。显然，这个特强的波数位移谱实质上是由氩离子激光激发的光致光谱。图 2 的左端喇曼位移 490cm^{-1} 附近，还有一个矮小的峰包，谱宽约 100cm^{-1} ，形状与典型的硅单晶喇曼位移峰 (520cm^{-1})^[4] 有较大的偏差，但两者位置相近。这个峰与多孔硅发光体的结构间的关系，有待进一步分析。

高孔度多孔硅质脆而细长，制作透射电镜样品较困难，Cullis 等人^[5]对用手术刀片切割时崩裂的碎片作了 TEM 分析，观察到一些小晶丝，并认为这是具有量子尺寸效应的量子丝。我们对 7" 样品用剥离法制备了电镜样品。图 3（见图版 I）是其平面 TEM 形貌和电子衍射照片。应当说明，样品装到电镜网架时，在阳光或灯光激励下，仍然可以直接看到样品发光，因此这里观察到的应是发光多孔硅的面貌与结构。从照片中可以看出多孔硅呈蜂窝状，晶柱和晶粒分布无明显规则，其尺寸多在 $20\text{--}50\text{\AA}$ 之间，这个尺寸范围被认为是具有量子尺寸效应的^[1]。由于样品发光强度较强，不可能只是其中少量晶粒发光，应当认为照片中观察到的大量晶柱或晶粒都是发光的。图 3 中给出的多孔硅电子衍射图样表明：高孔度多孔硅虽然状似蜂窝，但它仍保持原来 (100) 的晶体框架，但是也可以看到衍射图有相当程度的弥散。一方面，小晶粒的衍射图应当具有一定的弥散性，另一方面也不排除晶柱相对于原晶体框架有轻微的偏离。上述观察可以认为高孔度多孔硅发光体是一种具有量子尺寸的硅晶体结构。

结论：我们制备了有强光致发光的高孔度多孔硅，发现样品在大气中存放时发光谱有“蓝移”老化现象；老化稳定时间约一个月，谱峰“蓝移”达 40nm 。给出了发光多孔硅的平面 TEM 形貌照片和电子衍射图。“蓝移”和电镜分析结果均能用量子尺寸效应说明。光致发光多孔硅的喇曼位移峰较宽，与单晶硅有一定偏差。

作者在实验结果分析中得到冯端教授的帮助。陈强同志帮助完成了喇曼测量，洪建明同志帮助完成了 TEM 形貌和电子衍射观察，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046(1990).
- [2] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki and T. Nakagir, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2379(1990).
- [3] N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5399(1987).
- [4] S. Veprek, Z. Iqbal, H. R. Oswald and A. P. Webb, *J. Phys.*, **C14**, 295(1981).
- [5] A. G. Cullis and L. T. Canham, *Nature*, **353**, 335(1991).

Room Temperature Photoluminescence from Porous Silicon

Liu Cheng'en, Zheng Xiangqin, Yan Feng and Bao Ximao

(*Physics Department, Nanjing University, Nanjing 210008*)

(Received 21 February 1992; revised manuscript received 21 March 1992)

Abstract

Electrochemical and chemical dissolution was used to prepare high porosity porous silicon samples at room temperature under excitation of blue light or Ar laser beam emitted visible light. Luminescence spectra were recorded after different period of exposure to ambient atmosphere to show blue-shift and eventual steady state of the spectrum. The total blue-shift of spectrum maximum was about 40nm. Transmission electron micrograph and electron diffraction pattern of light emitting film were presented. Both electron micrograph and blue shift can readily be explained by quantum size effect. Raman spectroscopy measurements showed apart from above photoluminescence a characteristic peak of porous silicon.

PACC: 6190, 7855, 7830, 6116D