

硅/多孔硅异质结光生电压谱研究*

阎 锋 鲍希茂

(南京大学物理系和固体微结构实验室 南京 210008)

摘要 首次报道硅/多孔硅异质结光生电压谱,发现多孔硅的激发能有不连续性,表明多孔硅量子点由一层层硅原子有序排列而构成,其尺寸分布是不连续的,其差值为硅晶格常数的整数倍,光生电压谱是研究多孔硅和硅/多孔硅异质结能带结构的有效方法。

PACC: 7855, 7240, 7190, 6848

自从发现了高孔度多孔硅发光现象^[1]之后,人们最感兴趣的问题是多孔硅的发光机理,已经提出了多种发光模型,其中量子限制模型能够解释较多的物理性质和实验现象^[1-3],因而受到重视。尽管如此,多孔硅发光机理仍然是一个有争议的问题。

根据量子限制模型,硅形成多孔硅后能隙应当变宽,发射光的波长在可见光范围^[1],多孔硅与单晶硅衬底之间应形成一个异质结^[4,5]。研究这个硅/多孔硅异质结,对深入了解多孔硅的能带结构、发光机理都有重要的意义。多孔硅的光吸收谱^[6]、光致发光激发谱(PLE)^[7,8]测量对多孔硅的能带结构和发光机理研究是有用的方法。硅/多孔硅异质结为光生电压测量提供了方便的条件,而光生电压谱是研究异质结的有效方法^[9],可以为研究多孔硅和硅/多孔硅异质结的能带结构提供大量信息。本文首次报导硅/多孔硅异质结的光生电压测量结果,并对多孔硅和硅/多孔硅异质结能带结构进行了分析。

多孔硅是通过阳极氧化的方法在电阻率为 $3-6\Omega\text{cm}$ 的P型(100)硅上生成的,电流密度为 $15\text{mA}/\text{cm}^2$,电解液为 $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$ (体积比),光致发光的峰值波长为 680nm ,多孔硅厚度约为 $10\mu\text{m}$ 。在制备好的多孔硅表面蒸约 $200\text{\AA}$ 的Al,并在背

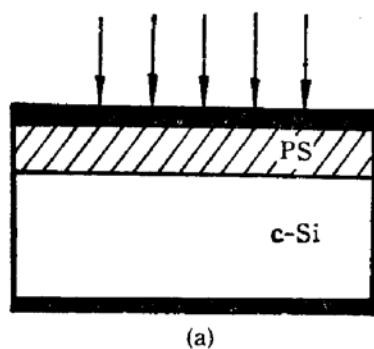


图 1(a) 样品结构示意图

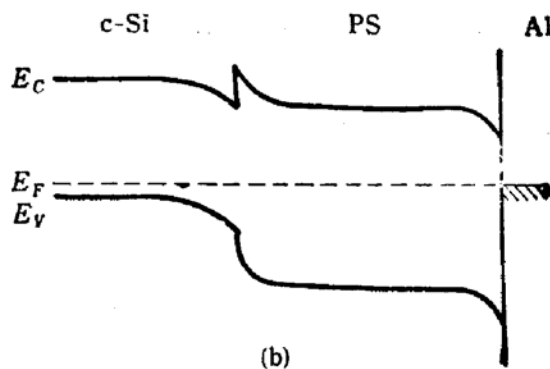


图 1(b) 样品能带结构示意图

* 国家自然科学基金支持项目

1993年11月29日收到初稿,1994年1月28日收到修改稿

面做了欧姆接触,图 1(a) 为样品结构示意图。在测量过程中,采用卤钨灯经单色仪分光后作激发光,并用 $X-Y$ 记录仪记录不同波长激发下的光生电压。

样品中存在有两个串联的结,即金属/多孔硅肖特基结和硅/多孔硅异质结,其能带结构可以用图 1(b) 来描述。P 型衬底与近于本征型的多孔硅构成的异质结及多孔硅与 Al 构成的肖特基结是两个极性相同结的串联。

图 2 中 a、b、c 三条曲线是在不同的光强下 ($c > b > a$) 获得的光生电压谱,光生电压的极性是硅衬底为高电位,Al 为低电位。图中结果显示,光生电压随激发光强度增强而增大,光生电压谱曲线形状也有些变化,特别是在 1.3eV 到 2.05eV 一段内改变较大。但在其它部分曲线的特征基本保持不变。图 2 曲线 d 是用不同波长下光强校正后的光生电压谱,与 a、b、c 相比,修正后的光生电压谱仍然保持了原有谱线的某些基本特点。光生电压谱,可以分为三段, A 段从 1.1eV 到 2.05eV, 首先,随入射光子能量的增大,光生电压迅速升高;在 1.3eV 光生电压达到了最高点,然后迅速下降,从 1.5eV 开始,曲线或继续下降(校正曲线)或缓慢下降(对弱光曲线 a) 或逐渐上升(较强光 b 和强光 c),在这一段, 1.3eV 至 1.5eV 曲线的下降是共有的特点,而 1.5eV 至 2.05eV 之间曲线的起伏受光源强度影响较大,对强光过程本文暂不讨论。 B 段, 2.05 到 3.3eV, 在这一段内,光生电压随光子能量增大,呈下降趋势,值得注意的是,在这一段曲线上有一系列台阶出现,这些台阶的能量位置与光照强度无关,而且也在实验上排除了光源及其倍频或分频信号馈入的可能性。 C 段为 3.3eV 以上区域,在这一区域内,光生电压随光子能量增大,基本上保持不变。

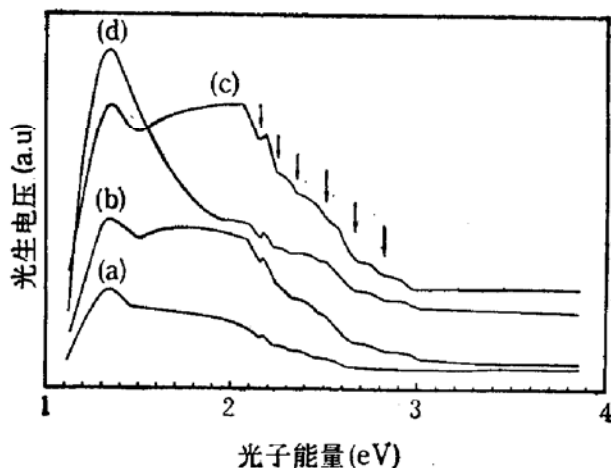


图 2 不同光强下样品的光生电压谱 ($c > b > a$) 及对校正后的光生电压谱 (d)

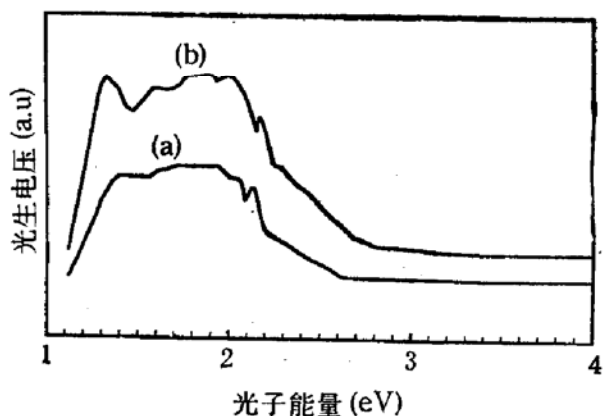


图 3 蒸 Al 样品的光伏谱 (b) 蒸 Au 样品的光伏谱 (a)

改变样品生长电流和时间,获得的不同厚度多孔硅蒸 Al 后的光生电压谱的基本特征是一致的。为了进一步分析金属-多孔硅接触界面及其产生的界面态对光生电压谱的影响,我们用 Au 代替 Al 制成样品测得的光生电压谱示于图 3 (曲线 a), 为了比较,图中还给出了另一块样品蒸 Al 后的光生电压谱(曲线 b)。和蒸 Al 样品相比,蒸 Au 样品的光生电压信号较小, C 段的光生电压信号趋于零,在 1.3eV 到 1.5eV 一段,光生电压信号迅速下降的一段消失了,其它部分的特征基本与蒸 Al 样品相同。特别是在 2.0eV

到 3.3eV 的区域里,光生电压在下降时也出现台阶,而且位置与蒸 Al 样品基本一致.这说明这些台阶不是由金属/多孔硅接触引起,而是反映了多孔硅内部和异质结的特性.表 1 列出了蒸 Al 样品各台阶对应的能量位置,及相邻台阶的能量差.

我们还用 n 型 Si 制备了多孔硅.当入射光子能量低于 3.3eV 后,测到的光生电压与 P 型样品符号相反,但谱线的基本特征却保持不变.即改变硅/多孔硅异质结的内建场方向后,光生电压的方向也发生了变化.而当光子能量高于 3.3eV 后,光生电压方向又变得与 P 型样品相同.由此可见,当光子能量低于 3.3eV 后,载流子的激发主要发生在多孔硅内和异质结处,而高于 3.3eV,主要发生于金属-多孔硅接触势垒区.

表 1 光生电压谱上的台阶对应的能量

	台阶对应的能量 (eV)	相邻台阶能量差 (eV)
1	2.83	0.19
2	2.64	0.17
3	2.47	0.13
4	2.34	0.11
5	2.23	0.07
6	2.16	

在光生电压谱的 C 段,入射光子能量大于 3.3eV,光子基本上是被表面的多孔硅层吸收,这时对光生电压的贡献主要来自 Al/多孔硅的肖特基结.这时辐射复合和非辐射复合的几率都较高,因而光生电压较小.进入 B 段,光生电压信号上升,显然是由于异质结开始起作用,随着光子能量的减小,部分光子可以穿透多孔硅层,当光子能量达到 2.05eV 多孔硅将完全透明. B 段反映了多孔硅吸收向单晶硅吸收的转变过程. B 段内呈现的台阶,下面我们将专门讨论.在 A 段对光生电压作出贡献的是异质中单晶硅一侧.图 2 中对应不同光强的曲线有一个共同特点,光子能量小于 1.5eV 时,光生电压随光子能量减小而迅速增大.我们注意到,样品中多孔硅的光致发光谱峰值位于 1.8eV,在 1.5eV 光致发光趋于消失,可以认为,这时光生载流子不再通过辐射复合而消失,从而使光生电压上升.当入射光子能量小于 1.3eV 后,光生电压迅速降低,这反映了单晶硅的吸收边.

B 段 (2.05—3.3eV) 内的台阶是光生电压谱中物理含义非常丰富的一部分,至少对于部分台阶已排除了金属接触的影响(另一部分由于蒸金样品信号小尚不能确定),那么它们应当反映发生在多孔硅中的某种物理过程.光生电压谱的 B 段和 PLE 的长波边是对应的,只是前者是由光生电压来反映光激发过程,而后者是由光致发光来反映激发过程. B 段上的台阶可看作光激发过程随波长变化的不均匀性,它反映了多孔硅中的能隙变化有一种不连续的分布.

表 1 中列出了各台阶对应的能量和相邻台阶间的能量差,如果用简单的方形量子阱来描述多孔硅中的能量状态,量子限制效应引起带隙的增量与势阱宽度的平方成反比.表

1 中列出的 6 个台阶相邻能量差的平均值约为 0.134eV , 这样的能量增量相对应的势阱宽度变化与硅的晶格常数相近。由此作如下推论是合理的, 即多孔硅的量子点是由一层的有序硅原子排列而成, 不同大小的量子点的尺寸差是一个原子层厚度的整数倍。而且相邻台阶能量差随着量子点直径的增大有逐渐减小的趋势。

曾有报道^[2]不同腐蚀时间得到的光致发光峰值能量分布是不连续的, 引文^[10]则报道随 HF 浓度的变化, 光致发光峰值出现台阶, 为了解释这些结果提出了多孔硅量子点的层壳结构。我们用光生电压谱的测量得出了类似的结论。而且光生电压谱可以给出多达 6 个台阶, 所得某些数据与引文^[2,10]是相近的。

总之, 首次对硅/多孔硅异质结的光生电压谱的测量, 证明在多孔硅和硅之间存在一个异质结, 其中多孔硅的吸收边位于 2.05eV 至 3.3eV 之间, 这样一个宽的吸收边与多孔硅量子点直径分布有关。在吸收边上出现了一系列台阶, 按照量子限制模型, 多孔硅量子点的直径变化应是不连续的, 其最小差值与硅晶格常数相近, 由此推论多孔硅量子点由一层层硅原子有序排列而成, 各量子点的尺寸差是晶格常数的整数倍。本文结果为多孔硅发光的量子限制模型提供了进一步的证据。光生电压谱用光生电压反映了多孔硅中光激发过程, 同时还反映出载流子复合过程, 和 PLE 谱相比, 光生电压谱可给出更多更精确的信息和数据, 是研究硅/多孔硅异质结和多孔硅能带结构的有效方法。

参 考 文 献

- [1] L.T. Canham Appl. Phys. Lett., 1990, 57:1046.
- [2] X. Wang, D.M. Huang, L. Ye, M. Yang, P.H. Hao, H.X. Fu, X.Y. Hou and X. Xie, Phys. Rev. Lett., 1993, 71:1265.
- [3] Xi-mao Bao and Hai-qiang Yang, Appl. Phys. Lett., 1993, 63:Oct, 18.
- [4] Hong-tao Shi, You-dou Zheng, Yong-bin Wang and Ren-kuan Yuan Appl. Phys. Lett., 1993, 63:770.
- [5] N. Kosida and H. Koyama, Appl. Phys. Lett., 1992, 60:347.
- [6] V. Lehmann and U. Gosele, Appl. Phys. Lett., 1991, 58:856.
- [7] Lei Wang, M.T. Wilson and N.M. Haegel, Appl. Phys. Lett., 1993, 62:1113.
- [8] X.Q. Zheng, C.E. Liu, X.M. Bao, F. Yan, H.C. Yang, H.C. Chen and X.L. Zheng, Solid State Commun., 1993, 87:1005.
- [9] P. Blood, J. Appl. Phys., 1985, 53:2288.
- [10] S. L. Zhang, K.S. Ho, Y.T. Hou, B.D. Qian, P. Diao and S.M. Cai, Appl. Phys. Lett., 1993, 62:642.

Photovoltage Spectra of Silicon/Porous Silicon Heterojunction

Yan Feng and Bao Ximao

(Department of Physics, Nanjing University and Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing 210008)

Abstract The photovoltage spectra of Silicon/Porous silicon (Si/PS) are reported for the first time, and it has been discovered that the excited energy of porous silicon is discretized. It suggests that the quantum dots of porous silicon are composed of ordering layers of silicon atoms and the distribution of the dot radius is discretized. The results prove that photovoltage spectroscopy is an effective way to study the band structure of both porous silicon and Si/PS heterojunction.

PACC: 7855, 7240, 7190, 6848