

研究快报

大气中存放的多孔硅的红外吸收与
光致发光的时间演化*

张丽珠 毛晋昌 张伯蕊 段家祯 秦国刚

(北京大学物理系 北京, 100871)

朱 悟 新

(北京有色研究总院 北京, 100088)

1992年4月14日收到, 同年5月14日修改定稿

以氢氟酸阳极氧化单晶硅制备了多孔硅。在室温下测量了多孔硅在大气中存放2小时, 26小时, 7天和30天后的红外吸收与光致发光谱。观察到与氧有关的局域振动红外吸收增强的速率远大于与氢和与氟有关振动吸收的降低速率; 而其光致发光强度下降的速率则居于两者之间。

PACC: 7320, 7855M, 8265

一、引言

1956年 Uhlir^[1] 及 1958年 Turner^[2] 先后报道了用浓氢氟酸作为电解液可将硅单晶片经阳极氧化和化学溶解形成多孔硅。由于多孔硅所具有的特性, 它可以作为 SOI (silicon-on-insulator) 结构中的有效的隔离介质。虽然, 30多年来人们已对它的结构及光、电性质等作过不少研究, 但多孔硅研究的重大进展则发生在 1990年后。Lehmann and Gösele^[3] 测量了多孔硅层的光吸收, 发现它的室温吸收边移到了比单晶硅吸收边能量 (1.1eV) 高得多的 1.76eV 处; Canham^[4] 发表了光致发光的研究结果, 当用不聚焦的能量密度小于 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 的 Ar^+ 激光器激发多孔硅时, 肉眼就能观察到它所发出的强的可见荧光。所得到的室温下的光致发光峰位于 1.6eV 附近, 远高于单晶硅的禁带宽度 (1.12eV)。他们的实验指出多孔硅实际上很可能是直径为几个纳米的量子线阵; 量子尺寸效应导致光致发光与光吸收带的蓝移。最近有作者观察到多孔硅的可见电致发光^[5]。所有这些实验结果说明硅这一种最重要的微电子材料也可能应用于光电子领域, 这是半导体材料研究领域内的重大进展。文献上用傅利埃变换红外光谱 (FTIR) 已经在多孔硅上观察到了许多锐的红外吸收带, 对于这些吸收带作了指认^[6-8], 并与多孔硅的荧

* 国家自然科学基金和国家教委博士点基金资助课题。

光特性作了初步比较^[9]。最近 Canham^[10] 用二次离子质谱(SIMS), 椭圆光谱, 低温荧光光谱及扩展电阻法研究了多孔硅在大气中存放期间它的化学成份, 光学特性及电阻率的时间演化, 但没有研究 FTIR 谱的演化。本文是用 FTIR 在室温下测量了多孔硅局域振动模红外吸收, 得到多孔硅表面分子结构随着多孔硅在大气中存放而演化的信息, 同时测量了光致发光谱的时间演化, 将两者作了比较分析。

二、实 验

实验所用样品为 CZ (Czochraski zone) 法生长的〈100〉取向的电阻率为 $63\Omega\text{cm}$ 的 P 型硅单晶片, 厚度为 0.5mm, 两面抛光成镜面, 一面蒸铝后(为了进行 FTIR 测量, 留出透光窗口)在 600°C 下退火 5 分钟以形成良好的欧姆接触。制备多孔硅的电解装置与文献[2]相似。所用电解液为 $\text{HF}(48\text{ wt}\%):\text{H}_2\text{O} = 1:1$, 平均电解电流密度为 $220\text{mA}/\text{cm}^2$, 电解时间是 2 分钟。FTIR 光谱的测量是在 Bruker IFS 113V 谱仪上室温下进行的, 所用分辨率为 2cm^{-1} , 扫描次数为 128 次, 波数范围是 $500\text{--}2500\text{cm}^{-1}$, 用同一块硅片的未经阳极氧化的部分作为参比样品, 以扣除多孔硅的单晶硅衬底的本底吸收。光致发光谱测量所用激发光源为 Ar^+ 离子激光器的 $4765\text{\AA}$ 谱线, 激发功率为 45mW , 照射在样品上的激光未经聚焦, 荧光经带有 600 条光栅的 WDG30 光栅单色仪分光后由 R955 光电倍增管接收, 信号经锁相放大后记录, 光致发光光谱均经过光谱灵敏度响应曲线修正。

三、结果和讨论

测量了多孔硅在大气中存放 2 小时, 26 小时, 7 天及 30 天后的 FTIR 光谱, 示于图 1。在所测量的波数范围内, 一共观察到 16 个吸收峰, 结果示于下表。

多孔硅各红外吸收峰的指认及时间演化

吸收峰编号	峰值 (cm^{-1})	峰强的演化	指 认
1	504.4	减 小	SiH_2 形变模 ^[11] SiH 形变模 ^[11]
2	628.8	减 小	
3	668.3	减 小	
4	816.8	减 小	
5	863.1	增 加	SiH_2 剪式模 ^[12] 与 Si-F 有关 ^[13]
6	906.5	减 小	
7	915.2	减 小	
8	936.0	增 加	与氧有关 ^[14] 与氧有关 ^[9]
9	979.8	增 加	
10	1056.0	增 加	Si-O-Si 反对称伸张模 ^[15] SiH 伸张模 ^[6]
11	1131.2	增 加	
12	2090.7	减 小	SiH_2 伸张模 ^[6] SiH 伸张模 ^[6]
13	2114.8	减 小	
14	2138.0	减 小	
15	2198.7	增 加	
16	2249.8	增 加	

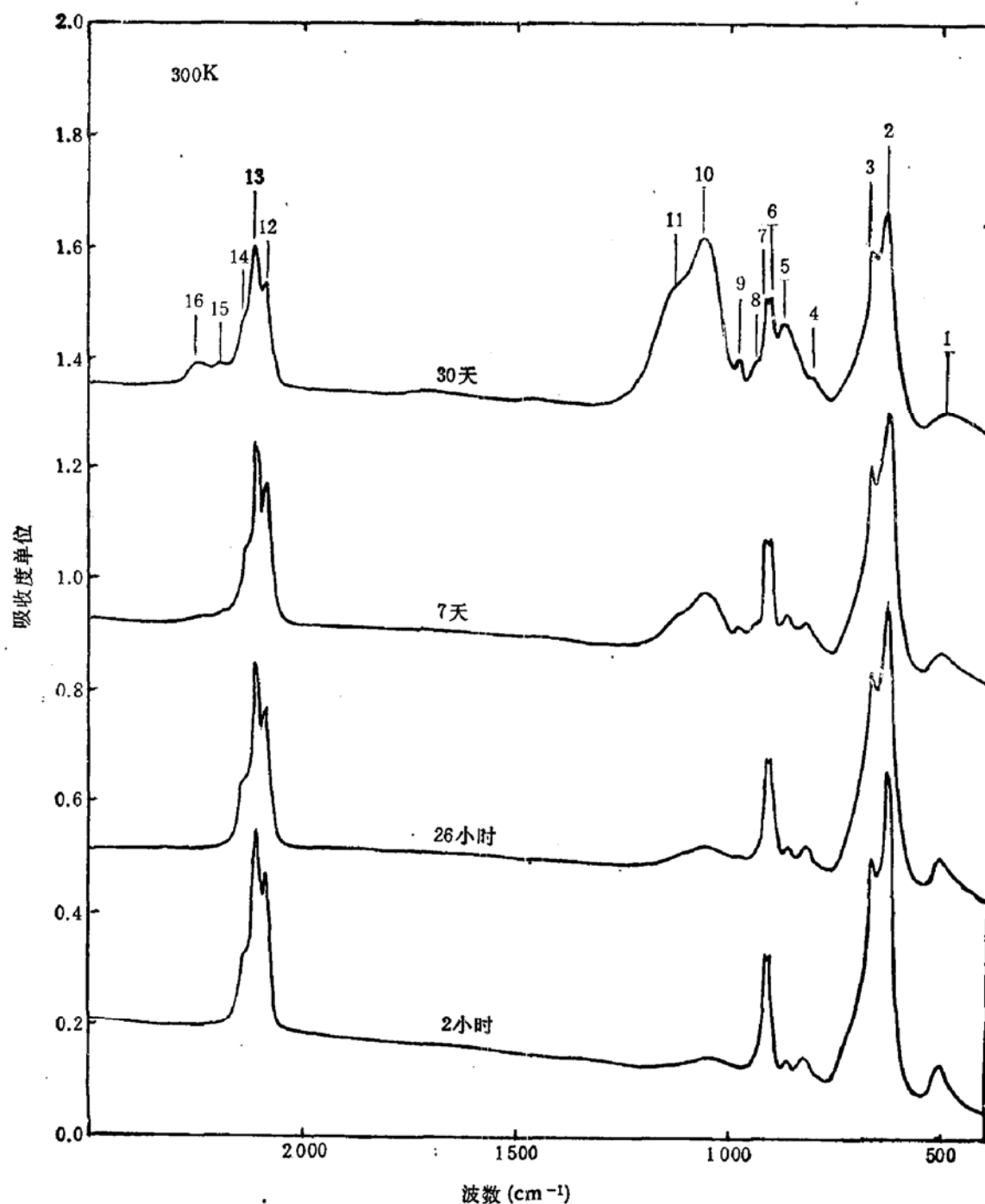


图1 用 HF (48wt%):H₂O = 1:1, 电流密度 220mA/cm², 电解时间 2 分钟制备的多孔硅在大气中存放 2 小时, 26 小时, 7 天和 30 天后所测得的 FTIR 谱

根据光谱图 1 可以归纳出以下结果:

(1) 在多孔硅的 FTIR 光谱中, 628.8 和 668.3cm⁻¹ 峰分别被指认为 SiH₂ 和 SiH 的形变模 (deformation mode) 振动吸收, 906.5cm⁻¹ 峰被指认为 SiH₂ 剪式模 (scissors mode) 振动吸收, 2090.7, 2114.8 和 2138.0cm⁻¹ 峰分别被指认为 SiH, SiH₂ 和 SiH₃ 的伸张模 (stretching mode) 振动吸收。(关于 SiH 与 SiH₂ 振动, 文献上有相互矛盾的

指认^[6-8],我们倾向于上述指认)。上述吸收峰的强度都随多孔硅在大气中存放时间的加长而减弱。Canham^[10]用 SIMS 测出多孔硅的氢随时间推移而增加,与这里的结论似乎相反,可能的原因是他测的是总氢含量,而我们测的是硅—氢键的数量。

(2) 915.2cm^{-1} 峰被指认为与 Si—F 有关^[13],这个峰的强度随存放时间增加而减小,多孔硅内表面氟的减少与 Canham 用 SIMS 测量的结果是一致的。

(3) 979.8 与 1056.0cm^{-1} 吸收峰都被认为是与氧有关的振动吸收, 1131.2cm^{-1} 峰被指认为 Si—O—Si 反对称伸张模 (asymmetric stretching mode) 振动吸收,这些吸收峰的强度随样品在大气中存放时间的加长而明显增强,这与 Canham 用 SIMS 得到的多孔硅表面氧随大气中存放时间而增加的实验结果也是一致的。上述与氧有关的吸收峰强度增长的速率比与氢或氟有关的吸收峰减弱的速率要快得多。 863.1 , 2198.7 和 2249.8cm^{-1} 吸收峰可能就是文献[9]中所给出的 872 , 2195 和 2247cm^{-1} 吸收峰。 936.0cm^{-1} 的吸收峰则未见报道。我们的实验指出,多孔硅在大气中存放两小时后的光谱中 936.0 , 2198.7 和 2249.8cm^{-1} 吸收峰几乎观察不到,但在存放 7 天后的光谱中已观察到这些峰,

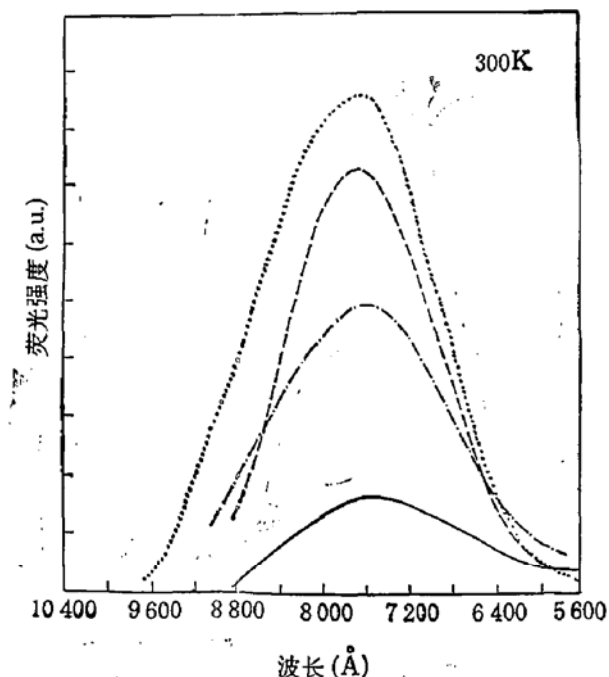


图2 用 $\text{HF}(48\text{wt}\%):\text{H}_2\text{O} = 1:1$, 电流密度 $220\text{mA}/\text{cm}^2$, 电解时间 2 分钟制备的多孔硅在大气中存放 2 小时 (.....), 26 小时 (----), 7 天 (— · — · —) 和 30 天 (——) 后所测得的光致发光谱

在存放一个月的光谱中这些峰已变得十分明显;而 863.1cm^{-1} 的吸收峰强度也随时间增长。因此我们认为这些吸收峰可能都与多孔硅内表面上的氧有关。

为了对比多孔硅的光致发光与红外吸收的时间演化,我们还对用完全相同的原材料与制备条件得到的多孔硅样品分别在大气中放置 2 小时, 26 小时, 7 天和 30 天后测量了它们的光致发光谱, 示于图 2。多孔硅的荧光强度随在空气中放置时间的增长而单调下降。文献[9]鉴于多孔硅在真空热退火过程中其荧光强度的衰退与 SiH_2 的减少相一致而推论 SiH_2 对多孔硅发光效率起着关键作用。但在我们的实验中, 荧光强度下降的速率要远比 FTIR 光谱中 SiH^2 及其它硅—氢振动吸收强度降低的速率快得多。我们认为由于氢能钝化硅悬挂

键, 显然对多孔硅有较高发光效率起着关键作用, 但多孔硅发光效率的退化与 SiH_2 或别的硅—氢键的减少之间却并不存在简单关系。多孔硅荧光效率随存放时间而退化的原因在于多孔硅内表面上某一种或几种非辐射复合中心随时间而增加。

结论: 测量了以 $\text{HF}(48\text{wt}\%):\text{H}_2\text{O} = 1:1$ 电解液制备的多孔硅的红外吸收, 其中与氢及与氟有关的各种局域振动模吸收均随存放时间加长而减弱, 而与氧有关的局域振动模吸收却随存放时间加长而增强, 且速率远比前两者为快。随存放时间的加长, 多孔硅荧光光谱强度减弱的速率要比与氢有关振动吸收减弱的速率快, 说明了 SiH_2 对多孔硅

发光效率退化并不起关键作用。

致谢: 作者对北大物理系邢妙香同志在样品制备中所给予的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] A. Uhler, *Bell Syst. Technol. J.*, **35**, 333(1956).
- [2] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 402(1958).
- [3] V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 8561(1991).
- [4] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046(1990).
- [5] Nobuyoshi Koshida and Hideki Koyama, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 347(1992).
- [6] A. Venkateswara Rao, F. Ozanam, and J. N. Chazalvie, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 153(1991).
- [7] P. Gupta, V. L. Colvin, and S. M. George, *Phys. Rev.*, **B37**, 8234(1988).
- [8] P. Gupta, A. C. Dillon, A. S. Bracker, and S. M. George, *Surface Science*, **245**, 360(1991).
- [9] C. Tsai, K-H Li, J. Sarathy, S. Shih, and J. C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2814, (1991).
- [10] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering, and J. M. Keen, *J. Appl. Phys.*, **70**, 422 (1991).
- [11] M. H. Borsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Phys. Rev.*, **B16**, 3356(1977).
- [12] H. Wagner, R. Butz, U. Backes, and D. Bruchmann, *Solid State Commun.*, **38**, 1155(1981).
- [13] S. Mivazaki, T. Yasaka, K. Shiba, K. Sakamoto, and M. Hirose, 1991 年秋 MRS 会议摘要集 (我们还未看到会议论文集).
- [14] E. Fogarassy, A. Slaoui, C. Fuchs, and J. L. Regolon, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 337(1987).
- [15] W. Kaiser, P. H. Kech, and C. F. Lange, *Phys. Rev.*, **101**, 1264(1956).

Time Evolution of the Infrared Absorption and Photoluminescence of Porous Silicon in Air*

Zhang Lizhu, Mao Jinchang, Zhang Borui, Duan Jiaqi, and Qin Guogang

(Dept. of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

Zhu Wuxin

(General Research Institute of Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract

We have fabricated porous silicon by anodizing single crystal silicon in HF (48 wt. %): H₂O=1:1 and detected the Fourier-transform infrared (FTIR) absorption and photoluminescence of the porous silicon wafers after exposing them in air for 2h, 26h, 7 days, and 30 days. We have observed that the localized vibrational mode absorption related to oxygen increases with time and those related to hydrogen and to fluorine decrease during the exposure time increases. The speed of the former is much higher than those of the latter. While the speed of the photoluminescence degradation is just between those of the former two.

PACC: 7320, 7855M, 8265

* This work is supported by the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education.