

# 多孔化 PECVD 硅薄膜的室温光致发光

王 燕 廖显伯 潘广勤 孔光临  
(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

**摘要** 本文采用阳极氧化腐蚀技术对等离子 CVD 方法制备的微晶硅薄膜进行了多孔化处理。在室温下用  $N_2$  激光激发，在多孔化微晶硅薄膜上观测到了强的可见荧光，其荧光谱中包含  $1.94\text{eV}$  和  $2.86\text{eV}$  两个峰。我们还对其激发谱进行了研究，发现除与  $\Gamma_{25''\sigma}-\Gamma_{15\sigma}$  跃迁有关的吸收峰 ( $3.4\text{eV}$ ) 外，在  $2-3\text{eV}$  间还有新的吸收峰。此结果与 F. Buda 等人最近对硅量子线的理论计算相符合。

**PACC:** 3250F, 3350D, 7855

## 1 引言

自 1990 年 Canham<sup>[1]</sup> 报道了多孔硅的室温光致发光的研究结果后，在世界范围内掀起了一股研究多孔硅的热潮。由于单晶硅带隙约为  $1.1\text{eV}$ ，且为间接带隙半导体，因此一直未在光电子领域内得到发展。而多孔硅在较高能量的可见光或紫外光激发下在室温下即可发出强烈的可见荧光。目前报道的最高能量的多孔硅发光峰已达  $2.48\text{eV}$  (蓝绿光)<sup>[2]</sup>，并也观察到了多孔硅的电致发光，做出了发蓝光的二极管<sup>[3]</sup>。所有这些结果说明在微电子工业中起基础作用的硅材料将有可能应用于光电子领域，使得以硅为基础的集成光电子器件成为可能。然而，多孔硅是以晶体硅片为基底制备的，如果把多孔硅的制备工艺延伸应用于等离子 CVD 技术沉积的硅薄膜，那么有望获得大面积、低成本的多孔硅薄膜<sup>[4]</sup>。本文的主要工作是在获得单晶硅制备的多孔硅后，用相似办法处理微晶硅薄膜，观察其荧光激发谱和发射谱。结果在多孔化微晶硅膜上也观测到了强烈的可见荧光，且荧光谱中出现两个发光峰，而激发谱中除与  $\Gamma_{25''\sigma}-\Gamma_{15\sigma}$  跃迁有关的吸收峰外，还出现新的吸收峰。我们的实验结果支持了 F. Buda 等人的理论计算，表明量子限制效应对多孔硅和多孔化微晶硅的发光起了重要作用。在此基础上，我们对多孔硅和多孔化微晶硅膜的发光机制进行了讨论。

## 2 实验

本实验的样品为掺硼的氢化微晶硅膜，厚度为  $\sim 2\mu\text{m}$ ，是采用 PECVD 方法在  $200^\circ\text{C}$  衬底上生长的。反应气体流量比  $\text{SiH}_4/\text{H}_2/\text{B}_2\text{H}_6 = 1/74/0.025$ ，衬底为覆盖有透明导电氧化膜 (ITO) 的玻璃或不锈钢片，光学带隙为  $1.6\text{eV}$ ，室温电阻率为  $1.97\Omega \cdot \text{cm}$ ，电导激活能为  $0.044\text{eV}$ 。Raman 散射测量表明，该样品的结晶相所占的体积比约为 90%，其晶

粒大小在 10nm 以上。为了进行比较，我们也制备了晶体多孔硅的样品，该样品原为双面未抛光的 P 型(100)硅片，电阻率为  $0.9\Omega \cdot \text{cm}$ ，我们用  $\text{HNO}_3(70\%):\text{HF}(40\%) = 9:1$  的混合液进行化学抛光后，在背面蒸铝以获得良好的欧姆接触。两类样品的阳极氧化腐蚀液为 20—30wt% 的氢氟酸，电流为  $5—20\text{mA/cm}^2$ ，时间为 10—20min。将多孔化后的样品用 HITACHI 850 型荧光光谱仪测量室温激发谱及荧光谱。

### 3 结果

图 1 为多孔化微晶硅的荧光谱，其激发波长为 240nm，图中在 1.94eV 处出现一个主峰，该峰的半高宽为 0.45eV，在 2.86eV 处出现一个小峰。我们在室温下在  $\text{N}_2$  分子激光照射下，肉眼可看到样品呈红橙光。为了进行比较，图中也给出了晶体多孔硅的荧光谱（虚线），激发波长为 237nm，谱中高能峰仍在 2.86eV，主峰在 1.90eV，主峰的半高宽为 0.5eV，比多孔化微晶硅的略宽些。

图 2 为多孔化微晶硅样品的激发谱，是在固定波长 638nm 测得，图中在 5.16eV，4.13eV 和 3.34eV 处有较强的峰，在 2.99eV 处还出现一个小峰。晶体多孔硅的激发谱（虚线）是在固定波长 652nm 测得，其形状与多孔化微晶硅的极为相似，谱中的峰位略有不同，分别位于 5.25eV, 4.13eV, 3.4eV, 2.95eV。从图中可看出，多孔硅的荧光谱与激发谱均比多孔化微晶硅的样品要强些，在室温下在  $\text{N}_2$  分子激光照射下，肉眼看到样品的发光也要强些。

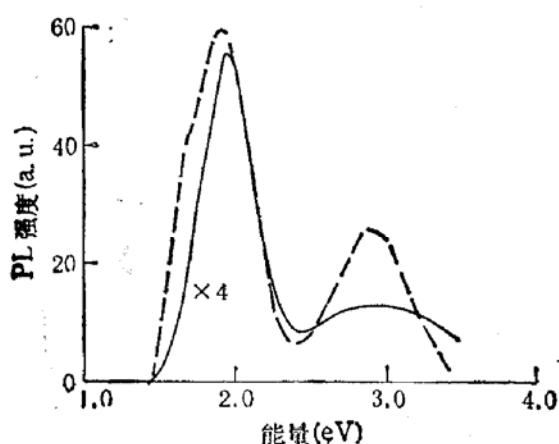


图 1 多孔化微晶硅(实线)和晶体多孔硅  
(虚线)的荧光谱

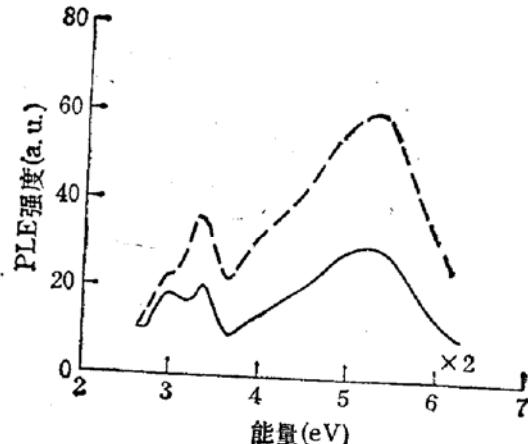


图 2 多孔化微晶硅(实线)和晶体多孔硅  
(虚线)的激发谱

### 4 讨论

下面我们将根据以上实验结果对多孔化微晶硅的发光机理进行一些讨论。

首先，我们看一下多孔化微晶硅的激发谱(图 2)。所谓激发谱是指某一发射波长下的发射强度与激发波长的函数关系。这里的发射波长在测量时选取在荧光谱主峰值波长附近。因此，激发谱反应了样品的吸收特性被荧光峰值波长下的发射效率所调制的结果。这个发射效率反应了该波长下的辐射复合是与非辐射复合以及与其它渠道的辐射复合相互竞争的过程。如果发射效率在所测激发波长范围内的变化不是十分剧烈，那么激发谱

将反应吸收谱的主要特征。将两者加以比较,会有助于认清激发谱上峰值的性质。

对单晶硅的吸收特性,人们已了解的比较充分<sup>[6]</sup>。在0—10eV范围内,单晶硅的吸收曲线上存在三个较明显的峰值,分别位于5.2eV,4.3eV,3.35eV。对于单晶硅的这三个吸收峰,可以归因于高能的直接带隙跃迁,其中位于3.35eV的吸收峰对应于最低的直接带隙跃迁  $E'_0$  ( $\Gamma_{2s'v} - \Gamma_{1s'c}$ ), 位于4.3eV的吸收峰对应于  $E_2(1)$  ( $\Sigma_{2v} - \Sigma_{3v}$ ) 跃迁, 5.2eV的峰对应于  $E'_1$  ( $A_{3v} - A_{3c}$ ) 跃迁。

在晶体多孔硅和多孔化微晶硅的激发谱中也出现了与单晶硅的吸收峰相对应的三个峰,而且临界点的位置基本吻合。这表明多孔化微晶硅和晶体多孔硅仍具有晶体硅的高能带间跃迁特性,主要区别在于在多孔硅的激发谱中在低能端还有新的峰出现,这显然是由多孔化带来的。

对于这一结果,我们可以从 F. Buda 等人最近对硅量子线<sup>[7]</sup>所进行的第一原理电子结构的计算得到理解。他们的计算表明硅量子线(设其悬键由氢饱和)的介电函数虚部  $\epsilon_2$  在低于3.5eV能量范围具有两个峰,其中高能峰的位置基本上不随量子线尺寸变化,类似于晶体硅的  $E'_0$  跃迁;而低能峰是由量子线结构引起的,对应于  $k = 0$  处新的直接带隙跃迁,其能量位置随量子线尺寸的减小而蓝移。为了对实验结果进行比较,考虑到多孔硅中含有各种尺寸的量子线径,我们将 F. Buda 等人对边长为0.76, 1.14 和 1.56nm 的硅量子线的计算结果进行加权平均,取平均线径为1nm左右,将所得  $\epsilon_2(h\omega)$  示于图3。从图中可看出,除具有类似于晶体硅的特征峰(3.35eV)外,在2—3eV之间还有新的特征峰出现。将图3与图2比较可以看出,理论计算的  $\epsilon_2$  与实验测定的激发谱在相应能量范围内的形状是很相似的,因此我们认为多孔硅和多孔化微晶硅激发谱上低能峰的出现可以用量子限制效应来解释。但在定量比较上我们注意到还有一些问题,比如 Buda 等人理论计算的量子线径偏细,而导出的  $\epsilon_2$  低能峰的位置比激发谱上的低一些等。这可能是因为 Buda 等人的理论计算,正如作者自己指出的,在能量上是欠估计的。此外还有许多复杂的因素,如大量量子点的存在<sup>[7]</sup>,量子线表面应力,表面重构等未考虑进去。

下面我们来看荧光谱(图1)。多孔化微晶硅和多孔硅主峰分别位于1.94eV和1.90eV,在2.86eV处还有一个较弱的发光峰,该峰位于可见光蓝光范围内,且峰的强度为主峰的1/4。如果将激发谱上的低能峰与发射谱上的荧光峰相联系,则存在两者的能量差距问题。特别是光荧光主峰(1.94eV)与激发谱的低能峰(2.99eV)两者的能量差达1.05eV,这么大的能量差难以单纯用 Stokes 位移来说明。我们认为这可能要借助于能量低于多孔硅带隙的局域化的表面态<sup>[8]</sup>或表面发光中心<sup>[9]</sup>来解释,对此国内外都提出了有关量子限制与表面效应相结合的模型<sup>[10][11]</sup>。

综上所述,我们在对微晶硅样品进行多孔化处理后,在室温下观察到了可见荧光。通过测量样品的荧光谱,可观测到两个发光峰(2.86eV 和 1.94eV)。通过测量样品的激

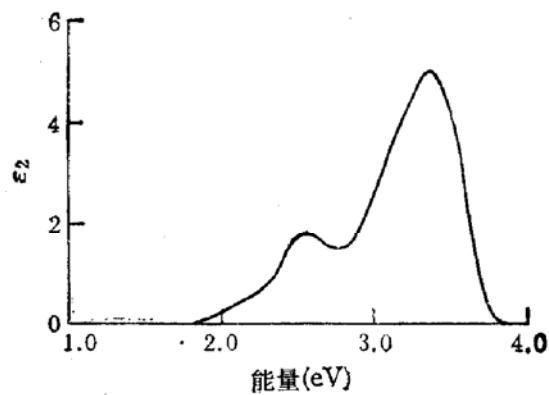


图3 介电函数虚部随能量变化关系

谱, 观察到了由硅量子线结构带来的新吸收峰, 支持了 F. Buda 等人的计算结果, 表明量子限制效应在多孔化微晶硅与多孔硅的发光特性中起了重要作用。但在发光机制方面, 还需要借助于表面效应的作用。

**致谢** 在论文工作中, 夏建白同志与我们进行了有益的探讨, 测试中丁圣峰同志给予了大力支持, 在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046.
- [2] X. Y. Hou, G. Shi, W. Wang, F. L. Zhang, P. H. Hao, D. M. Huang and X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 1097.
- [3] M. K. Lee and K. R. Peng, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 3159.
- [4] E. Bustarret *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 1552.
- [5] F. Buda, J. Kohanoff, and M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**: 1272.
- [6] Landolt-Bornstein, Group III/17a, Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds
- [7] A. Nakajima, Y. Ohshima, T. Itakura, and Y. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 2631.
- [8] H. Koyama, M. Araki, Y. Yamamoto, and N. Koshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**: 3606.
- [9] K.-H. Li, C. Tsai, J. Sarathy, and Campbell, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 3192.
- [10] G. G. Qin and Y. Q. Jia, *Solid State Commun.*, 1993, **86**: pp559.
- [11] Kazuro Murayama, Seiichi Miyazaki and Masataka Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: L1358.

### Room Temperature Visible PL from Porous PECVD Silicon Film

Wang Yan, Liao Xianbo, Pan Guangqin and Kong Guanglin  
(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences Beijing, 100083)

**Abstract** Our work concentrates on porous microcrystalline silicon films. The Boron-doped hydrogenated microcrystalline silicon films were anodized in hydrofluoric acid solution. The photoluminescence (PL) spectrum and PL excitation spectrum were measured, and the results obtained were compared to that of porous silicon made from P-type crystalline silicon. The PL spectrum shows two peaks at 2.86eV and 1.94eV, respectively. The PL excitation spectrum consists of a series of peaks, including three high energy peaks located at 5.16eV, 4.13eV and 3.34eV, respectively, and a low energy peak at 2.99eV. In conjunction with the absorption spectrum of single crystalline silicon, the three high energy peaks should be attributed to the bulklike transitions between  $\Gamma_{25''v} - \Gamma_{15c}$ ,  $\Sigma_{2v} - \Sigma_{3v}$  and  $A_{3v} - A_{3c}$ , respectively, while the low energy peak may be a quantum wire-related feature as indicated by F. Buda et al. in the First-Principles electronic structure calculation of Si quantum wires recently.

**PACC:** 3250F, 3350D, 7855

Received 18 October 1993, revised manuscript received 31 January 1994