第13卷 第12期 半 导 体 学 报 Vol. 13, No. 12
1992年12月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Dec., 1992

多孔硅量子约束效应导致的红外多光子激发荧光

王 健 蒋红兵 王文澄 郑家骠
(复旦大学三束材料改性国家重点实验室,上海,200433)
张甫龙 郝平海 侯晓远 王 迅
(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海,200433)

1992年5月6日收到,1992年7月3日修改定稿

采用超短脉冲近红外光(1.06μm)激发,首先在多孔硅表面观察到了较强的可见区荧光产生.荧光强度与激发光强度的三次方关系表明,有效的荧光产生起源于三阶非线性光学效应的增强.对多孔度低的样品观察不到这种荧光发射.通过与多孔硅的紫外光(355nm)激发谱的比较,我们把这种有效的多光子激发过程归结为来源于多孔硅的量子约束效应.

PACC: 4265K, 7855

一、引 言

已经发现量子阱和微晶具有良好的非线性光学特性,这些非线性光学特性在光学信息处理中的可能应用越来越吸引了人们的注意[1-3].基于量子约束效应,半导体量子阱和微晶的一个突出特点是室温激子的存在.

最近,多孔硅中有效室温可见区荧光的产生[4]以及电致发光效应的观察[5]使人们重新对全硅化的发光器件充满了信心.非直接的实验证据表明这种有效的可见区荧光发射是起源于电化学腐蚀过程中形成的纳米结构——硅量子线.减小多孔硅中硅柱的线度可以造成其吸收与发射谱的蓝移[6].同时,不同温度,不同激发能量下荧光测量结果[7]表明,激子参与了发光过程.

对半导体多量子阱与微晶结构已进行的理论[8]与实验[9]研究表明,由于一维与三维量子约束限制的结果,非线性光学极化率可以被极大地增强.这种非线性响应的增强被理解为激子局域的结果.

本文中我们采用近红外超短脉冲激光对多孔硅由于量子约束效应可能导致的非线性光学特性的变化进行了初步的研究.多孔硅的红外激发的有效上转换荧光在这里被首次观察到.实验中,我们测量了多孔硅的紫外光激发谱,近红外光激发谱以及荧光强度与激发光强的依赖关系,同时还与另一种低多孔度低荧光效率的样品进行了比较.实验结果表明,多孔硅中量子约束效应使其非线性响应大大地增强,这种有效的多光子红外上转换过程是一种增强了的三阶非线性光学效应.

二、实 验 结 果

本实验中采用P型低掺杂（10Ωcm）的单晶硅片，首先将硅片放入氢氟酸与无水乙醇1:1的混和液中，在5mA/cm²的恒定面电流密度下腐蚀10—20分钟．腐蚀后的样品被先后放入350℃及600℃干氧环境中氧化20及1分钟．高温氧化后的样品再放入氢氟酸溶液中浸1秒钟．这样处理后的多孔硅样品(标记为1)其多孔硅层厚约 5—10 μm，在紫外灯下它有均匀明亮的黄光发射．在日常光下，样品表面呈灰色．为了进行比较，另一样品(标记为2)只经同样的电化学腐蚀而没有对其进行以后的高温氧化等过程．由于缺少纳米结构的量子线，样品2在可见光区域基本无荧光产生．

实验装置如图1．用做红外上转换过程研究的是一台被动锁模的掺钕石榴石（Nd:YAG）激光器，其输出为波长1.06μm 脉冲宽度约50ps 的近红外光，单脉冲能量可达 5 mJ．采用截止型滤色片只允许1.06μm先进入黑箱中．作用于样品上的光斑直径约1mm²，单脉冲能量约20μJ，此能量保证多孔硅样品表面不被光损伤．通过红外截止玻璃我们可以用肉眼看到多孔硅表面的荧光产生．样品产生的信号用相对孔径1:1.5的透镜收集．通过1/2m 的单色仪分光，光电倍增管接收及取样平均器的处理，信号被记录于 X-Y 记录仪上．

样品1的红外上转换谱如图2．在可见区有一半宽约100nm 的荧光带，荧光带中心位于590nm，对样品2的测量结果表明其上转换效率至少比样品1低6个数量级．

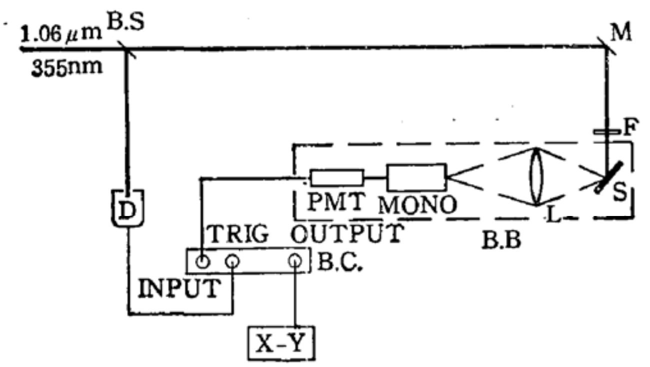

图1 实验装置示意图．B.S:分束片 M:反射镜．F:滤色片．S:样品 L:透镜 MONO:单色仪 PMT:光电倍增管．B.C:取样平均器．D:探测器．B.B:黑箱． XY:记录仪

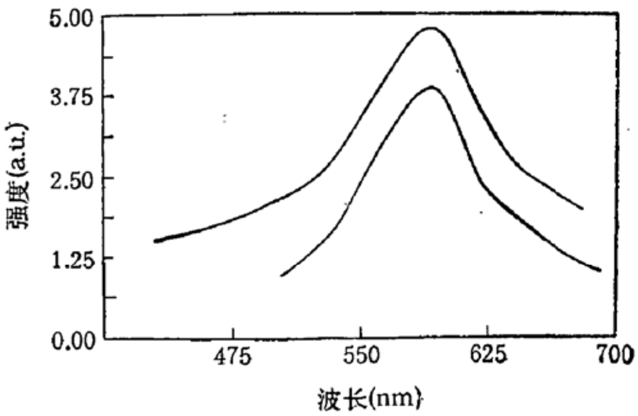

图2 样品1的光激发荧光谱．上面的曲线为1.06μm 红外光激发的上转换荧光谱；下面的曲线为355nm 紫外光激发谱

采用调 QNd:YAG 激光器的355nm 输出，我们还对样品1的紫外光激发谱进行了测量，结果如图2．其荧光的峰值亦位于590nm，半宽约100nm，与1.06μm激发的上转换荧光光谱几乎一致．谱2中的两条曲线采用同样的测量系统获得，但未做仪器响应修正．根据上转换谱与紫外激发谱的测量结果估计，前者的荧光转换效率约为后者的10^{-3}．

通过积分荧光强度，我们对上转换荧光强度与基频激发光强度的依赖关系进行了测量，结果如图3．在对数坐标图中呈现出很好的线性关系，符合如下公式:

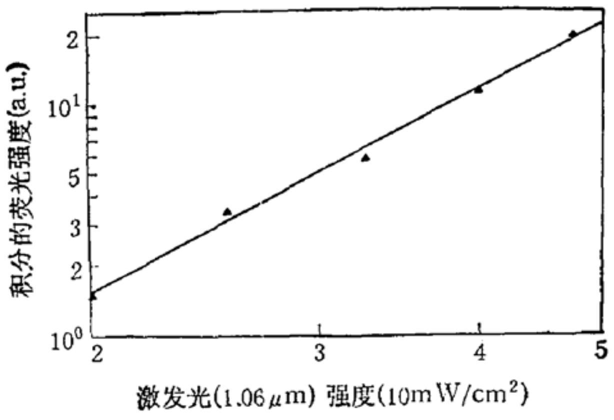

图 3　上转换荧光积分强度与基频激发光（1.06μm）强度的对数-对数关系，图中实线的斜率为3，说明上转换荧光是典型的三阶非线性光学过程

$$I_t = K \cdot I^3(1.06\mu m), \tag{1}$$

其中 I_t 是积分的上转换荧光强度，I(1.06 μm) 是激发光强度，K是联系非线性系数的常数[10]．图 3 已做过仪器响应修正．

三、讨论与分析

图 2 两曲线的比较表明，红外上转换过程与紫外激发过程对应于同一能带激发模式．不同之处在于，一个是多光子激发，另一个是单光子激发．公式(1)的三次方关系说明上转换过程是一种典型的三阶非线性过程[10]．

对于量子约束大小可以与电子或空穴的有效 Bohr 半径相比拟的系统，其能级结构较体材料有很大的变化，并强烈地依赖于系统的约束程度．不同线度的多孔硅的吸收与发射谱的测量亦表明了这一点．如果认为多孔硅是理想的量子线结构，采用近自由电子近似：

$$\Delta E = h^2/(4m^*d^2), \tag{2}$$

其中 ΔE 是能隙的变化，m^* 是电子、空穴的约化质量，d 为量子线直径，h 为普朗克常数，我们可以估算出本文中的样品 1 d = 2—3nm，已可以与硅中电子的有效 Bohr 半径 $a_e \equiv h^2\varepsilon_0/(4\pi^2m^*e^2)$ 相比拟．其中 ε_0 为介电常数，e 为电子电量．

样品 1 与样品 2 的比较表明，具有强约束效应的多孔硅样品其光学非线性响应有很大增强．我们把这种增强归结为量子约束效应，诸如能级的变化，激子局域引起的共振增强等的影响．进一步的测量包括寿命测量，温度效应等正在进行之中．

四、结　论

对于紫外光激发有较强的可见荧光发射的多孔硅样品我们同样观测到了较强的红外多光子激发荧光．功率关系测量表明这是一个典型的三阶非线性光学过程．我们认为多孔硅光学非线性响应的增强可以作为多孔硅发光是一种量子线机理的有力佐证．

参 考 文 献

[1] D. S. Chemla and M. A. B. Miller, *J. Opt. Soc. Am.*. 2, 115(1985)
[2] P. Roussignol, D. Ricard, K. C. Rustagi and C. Flytzanis, *Opt. Commun.*, 55, 143(1985).
[3] R. K. Jain and R. C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.*, 73, 647(1983).
[4] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1046(1990).
[5] N. Koshida and H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.*, 60, 347(1992).
[6] V. Lehmann and U. Gosele, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 856(1991).
[7] S. Gardelis, J. S. Rimmer, P. Dawson, B. Hamilton, T. E. Whall and E. H. C. Parker, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 2119(1991).
[8] E. Hanamura, *Phys. Rev.*, B37, 1273(1988).
[9] H. Haug and S. Schmitt-Rink, *J. Opt. Soc. Am.*, 2, 1135(1985).
[10] Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, John Wiley & Sons (1984).

Efficient Infrared-upconversion Luminescence in Porous Silicon: Quantum-confinement Induced Effect

Wang Jian, Jiang Hongbing, Wang Wencheng and Zheng Jiabiao
(Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams (Fudan Branch) Fudan University, Shanghai, 200433)

Zhang Fulong, Hao Pinghai, Hou Xiaoyuan and Wang Xun
(Surface Physics Laborotory (State Key Laboretoty) Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract

We demonstrate for the first time that the porous silicon layer(PSL) which has a bright light-emission band in the range 500—700nm, exhibits a strong visible-range luminescence under the illumination of infrared ultrashort-pulsed laser. The intensity dependence of integrated luminescence on pump power shows that this is a third-order nonlinear optical effect. By comparing with UV-light-excited spectra of PSL and samples with low porosity which have inefficient luminescence, a possible explanation that the large nonlinear optical response is due to the quantum-confinement effect has been proposed.

PACC: 4265K, 7855