第 18 卷第 3 期　半 导 体 学 报　Vol. 18, No. 3
1997 年 3 月　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　Mar., 1997

多孔硅中的电子激发态及其光谱研究*

薛舫时

（半导体超晶格国家重点实验室　北京　100083）　（南京电子器件研究所　南京　210016）

摘要　本文用硅-氧化硅复合纳米材料的能带混合模型研究了多孔硅中的高能激发态. 理论计算表明，随着电子能量的升高 Δ 波和 Γ 波之间产生了极强的相互耦合，形成一对强 Δ 态和强 Γ 态. 这两种状态分别被限制在中心硅丝和表面氧化硅层中，从而产生实验中观察到的量子限制态和非量子限制态. 在有效质量理论框架下计算了不同能级间的光跃迁矩阵元，得出了跃迁选择定则. 强 Δ 态与 Γ 态间的跃迁几率很小，在俘获电子以后可以构成一种元激发陷阱. 运用所计算的结果较好地解释了实验中观察到的 PL 和 CL 光谱中的量子限制态、非量子限制态、元激发陷阱以及各种不同的谱峰.

PACC：7320D

1　引言

多孔硅的发光机理一直是大家研究的焦点. 早期的研究集中讨论产生高效发光的机理，提出了量子限制模型、非晶硅发光模型和与表面、缺陷有关的发光模型. 这些模型在解释多孔硅的发光性能方面各有其长处，目前尚未形成共识. 为此许多作者进行了大量 PL、PLE 光谱研究，探讨了各种不同样品制备条件、后处理工艺对光谱的影响，PL 与 PLE 光谱间的 Stokes 移，各种光致发光谱随时间衰减的特性等，积累了大量数据，为发光模型的研究提供了重要的依据. 笔者在分析这些实验结果的基础上提出了纳米硅丝在多孔状表面结构产生的表面散射势作用下感生能带混合而产生发光的模型[1]. 这一能带混合发光模型基本上解释了上述各种实验结果，深化了人们对多孔硅发光机理的认识.

最近许多作者又用高能光子、甚至高能电子来激励多孔硅，发表了大量新的实验结果. 例如廖良生等[2]用不同波长的光子来激发样品，观察到两种不同的 PLE 和 PL 光谱. 特别有趣的是在高能光子的激发下，观察到一种非量子限制态，即发光波长不随硅丝尺寸变化而改变. 在这种纳米材料中产生出非量子限制态是颇令人费解的. Kux 等人[3]把多孔硅样品置于干氧气氛中进行高温快速氧化，观察到衰减时间为 1 纳秒和长达 1 秒的两种蓝光，两者的衰减时间相差达 10^9 倍，为此他们引入一种元激发陷阱来解释后一种蓝光. 这种慢衰减蓝光的衰减时间又不随温度而改变，只能想像为通过隧穿过程而进入发光态. 然而长达 1 秒的隧穿时间也是难以理解的. Suzuki 等人最近又用高能电子来激发多孔硅[4]，观察阴极电子激发光

---

* 国家自然科学基金资助课题

薛舫时　男，1939 年生，研究员，从事半导体物理和器件研究

1995 年 11 月 6 日收到初稿，1996 年 7 月 20 日收到修改稿

(CL). 发现了两个在 PL 谱中未曾观察到的 CL 谱峰,这两谱峰又独立地随不同样品和不同的辐照时间而变化,表征出两种不同的电子态,他们认为这些状态是由多孔硅中的无定形氧化硅缺陷所产生的. 然而这些状态究竟和纳米硅丝之间存在什么关联仍是一个值得深究的问题.

从上述种种实验结果来看,多孔硅中存在着各种不同的状态. 这些能级不但有不同的发光波长,而且其发光强度及荧光衰减时间等特性都有极大的差异,很难用简单的量子限制模型或孤立的表面能级来解释. 如果把某些谱峰归因于氧化层发光,则不能说明为何在纯氧化层中观察不到这类发光. 特别是最近 Zhang[5] 等人用射频溅射方法制造出镶嵌在氧化硅阵列中的纳米硅颗粒,发现只有经退火处理使纳米硅颗粒成晶以后才能稳定地发出蓝光[5]. 说明氧化硅本身并不能发光. 佟嵩等人[6]在研究纳米硅/非晶硅多层膜的发光性能时也指出,纳米硅和非晶硅本身都不能发光,而两者组成多层膜后就能发光. 说明这种复合纳米材料才是发光的真正根源. 在引文[1]中笔者用受表面散射势约束的纳米硅丝模型来研究多孔硅中的电子态,解释了大量 PL 和 PLE 光谱特性. 该文研究基态,其能级随硅丝尺寸缩小而升高. 在高能激发下电子就有可能被激发进入能量更高的激发态. 本文通过高能激发态的研究来解释这些新的实验结果. 下节中首先用引文[1]中的方法来计算限制于多孔硅中的激发态,讨论不同状态之间的光跃迁过程. 然后用这些光跃迁来解释前述的种种高能 PL 和 CL 光谱.

2 多孔硅中的激发态——强 Δ 态和强 Γ 态

按照引文[1]中的模型,笔者引入一个依赖于状态的表面散射势来描写多孔状表面氧化层对纳米硅线中电子的散射. 图 1 中画出了中心硅丝的能带结构和表面层中的散射势,图中分别用实线和虚线表示 Γ 和 Δ 两种状态. 硅的导带底在 Δ 谷,Γ 能谷比它高 2.2eV. 因此在硅丝中形成一个 Δ 波的深势阱. 假设表面散射势的作用使表面附近 Δ 波遭受到比 Γ 波更强的散射,从而在表面附近形成一个 Γ 波的势阱和 Δ 波的势垒. 这样就在多孔硅中形成一个类似于 GaAs/AlAs 系统的能带混合量子阱. 为简单起见,取表面处对 Δ 波的散射势为 1.5eV,而对 Γ 波的散射势为 0,如图 1 中表面层内的实线和虚线所示. Γ 和 Δ 两能谷的有效质量分别取为 $0.165m_0$ 和 $0.33m_0$,m_0 是自由电子质量.

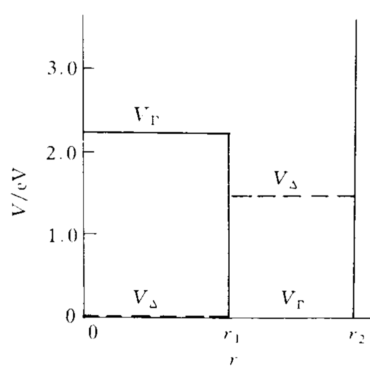

图 1 中心硅丝能带结构和表面层散射势

对于量子线状的多孔硅,选用圆柱坐标求解薛定谔方程得到一个角量子数 m[1]. 电子态可用量子数 m 来表征. 对给定的 m 量子数,可以求得不同能量的本征态. 能量最低的是基态,高能态就是激发态. 直接使用引文[1]中的方法选用不同的尝试能量可以分别计算出满足对应薛定谔方程及边界条件的激发态能级和波函数.

由于中心硅丝形成了一个 Δ 波的深势阱,基态能级都是以 Δ 波为主的强 Δ 能级. 当能量升高到 Δ 波表面散射势附近或者更高时,Δ 波和 Γ 波就相互耦合而形成一对能级,它们分别具有不同的 Γ 波混

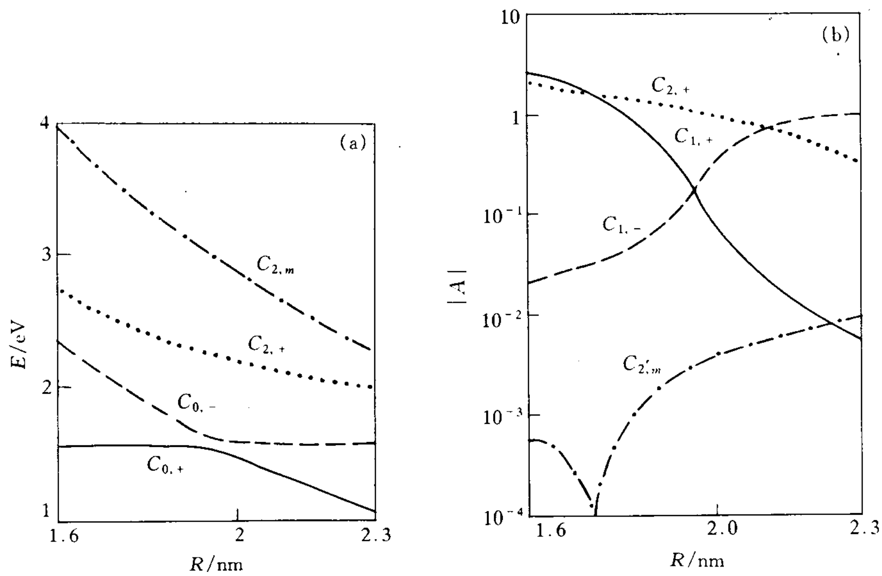

图 2　表面散射势宽为 0.8nm 时不同硅丝半径下的激发态能级 E 和 Γ 波混合系数 A
实线、虚线、点线和点划线分别示出了 $C_{0,+}$、$C_{0,-}$、$C_{2,+}$ 和 $C_{2,m}$ 四个能级.

合系数 A. 当 A 为正时，波函数为 Γ 波与 Δ 波的和，我们称它为偶能级，用脚标＋来表征. 当 A 为负时，波函数是 Γ 波和 Δ 波之差，用奇能级来描述，以脚标－来标记. 系数 A 随量子线尺寸及表面散射势参数改变而变化，某些能级可能由正 A 变化到负 A，形成一种混合能级，我们用脚标 m 来标记. 图 2(a)中画出了量子数 $m=0$ 和 2 时不同硅丝半径下的两对激发态能级. 量子数 m 为 0 的一对能级 $C_{0,+}$ 和 $C_{0,-}$ 分别用实线和虚线来表示. 点线和点划线画出量子数 m 为 2 的 $C_{2,+}$ 和 $C_{2,m}$ 能级. 计算中所用的表面散射势宽度为 0.8nm. 这些能级的特征可以由图 2(b)所画的 Γ 波混合系数 A 来说明. 由于不同能级的系数 A 差别极大，图中纵座标采用了对数标度，所画的只是其绝对值. 实线和虚线分别画出能级 $C_{0,+}$ 和 $C_{0,-}$，后者是一奇能级，其 A 取负值. 当硅丝半径较小时，前者的 A 大于 2.6，构成一种强 Γ 态. 波函数被限制在 Γ 波的势阱——表面氧化层中，因而图 1(a)中实线所示的能级在半径小于 1.84nm 时稳定在 1.55eV，不随硅丝半径改变而变化，正好同引文[2]中的非量子限制态相吻合. A 值随硅丝半径增大而下降，在大硅丝半径下变得很小而转成强 Δ 态. 波函数被限制在 Δ 势阱——硅丝中心，能级随着硅丝半径增大而下降，如图中实线右端所示. 与此相反，$C_{0,-}$ 态系数 A 的绝对值在小半径下很小，是一种强 Δ 态，电子被限制在中心硅丝中. 能级随硅丝半径增大而下降，如图 2(a)中虚线所示. 随着硅丝半径的增大，Γ 波增强，在大硅丝半径下 A 的绝对值接近于 1，转成强 Γ 态. 此时对应能级稳定在 1.59eV，不因硅丝半径改变而变化，如图 2(a)中虚线右端所示.

量子数 m 为 2 的能级具有更为有趣的行为. 其中 $C_{2,+}$ 是一偶能级，系数 A 为正. 随着硅丝半径增大，它从 2.2 逐渐减小到 0.32，是一强 Γ 态. 其能级随硅丝半径增大而缓慢下降，如图 2(a)中点线所示. 这两种不同 Γ 态的行为可用图 3 所示的波函数来描述. Γ 波函数在表面氧化层中有一个波峰，类似于基态波函数. 而 Δ 波函数则有两个波峰，比基态波函数多一个波峰，显示出激发态的特征. 在硅丝中心处波函数均为零，随径向距离增大波函数上升.

m 量子数越大，硅丝中心波函数上升越慢．这样中心硅丝的尺寸仅影响 Γ 波波函数的初始上升速率，使量子限制效应减弱．特别对于 $C_{0,+}$ 态来说，波函数在零点附近的上升本来就比较快，所以量子限制效应不存在，其能级同硅丝半径无关，如图 2(a)所示．对于 $C_{2,+}$ 能级来说，虽然仍是强 Γ 态，但零点附近波函数的上升比较慢，中心硅丝尺寸仍对 Γ 波的波峰起着一定的量子限制作用，使能级随硅丝半径减小而升高．

$C_{2,m}$ 是一个混合态．当硅丝半径小于 1.72nm 时，系数 A 取正值，是一偶状态．而在大半径下 A 又转为负值，变成一个奇状态．系数 A 的绝对值小，是一个强 Δ 态．特别当系数 A 的符号产生转折时，其绝对值可以降到很小的值，形成极强的 Δ 态．由图 2(a)中可以看出，当硅丝半径改变时 $C_{2,m}$ 态能级的变化最快．这一特性可用图 4 所示的波函数来说明．图中用实线和虚线分别画出 $C_{0,-}$ 和 $C_{2,m}$ 态的 Δ 波函数，而用点线和点划线分别表示对应的 Γ 波函数．这两状态都属强 Δ 态，其 Δ 波比 Γ 波强．由于对应能级高于表面处的 Δ 散射势垒，Δ 波函数得以继续向表面层扩展，形成第二个波峰．和图 3 中的波函数不一样，这里第一个波峰形成在中心硅丝内，所以产生出较强的量子限制效应．两者相比，$C_{2,m}$ 态的波函数在零点附近上升慢，在阱中的扩展范围比较小，量子限制效应更为显著．这就导致该状态的能级随硅丝半径减小而迅速上升，如图 2(a)所示．

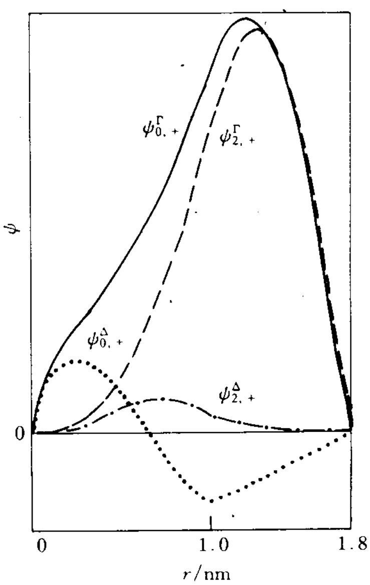

图 3 硅丝半径为 1.8nm 表面散射势宽为 0.8nm 的多孔硅丝中两种强 Γ 态 $C_{0,+}$ 和 $C_{2,+}$ 的波函数 图中实线和虚线分别表示 m 量子数为 0 和 2 两种状态 Γ 波函数，而点线和点划线分别表示对应状态的 Δ 波函数．

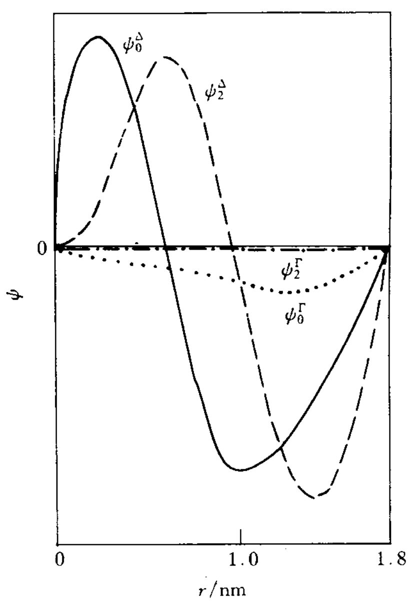

图 4 硅丝半径为 1.8nm 表面散射势宽为 0.8nm 的多孔硅丝中两种强 Δ 态 $C_{0,-}$ 和 $C_{2,m}$ 的波函数 图中实线和虚线分别表示两种状态的 Δ 波函数，而点线和点划线分别表示对应状态的 Γ 波函数．

把上述结果同引文[1]相比容易看出，激发态和基态之间存在较大的差异．基态能级都具有量子限制效应，而且随着能级升高，能带混合效应增强，Γ 波单调升高．而在激发态中由于 Γ 波和 Δ 波的相互作用，可以产生出强 Γ 波、强 Δ 波以及特强 Δ 波等各种不同的状态，形成量子限制态和非量子限制态，对应的系数 A 可随硅丝半径变动而变化，甚至由正值变到

负值，如图 2(b)所示.

在有效质量框架下，容易求得导带到价带间的跃迁矩阵元正比于

$$\delta_{i,j}\int u_{i,\mathrm{C}}(r)u_{j,\mathrm{V}}(r)\mathrm{d}r$$

其中　脚标 c，V 分别标注导带和价带；i，j 标注 m 量子数. δ 符号保证只有当 $i=j$ 时跃迁矩阵元才不为零. 因此导带与价带间的光跃迁只能在相同的角量子数状态间产生，即跃迁的选择定则为

$$\Delta m = 0$$

把算出的波函数直接代入上式可直接计算跃迁积分. 图 5 中画出了表面散射势宽度为 0.8nm 时不同硅丝半径下带间跃迁积分值. 实线和虚线分别画出了基态能级 C_0 和 C_2 到价带能级 V_0 和 V_2 间的光跃迁积分. 因为基态是一强 Δ 态，Γ 波较弱，所以积分值较低. 随着硅丝半径减小，Γ 波增强，跃迁积分也就相应增大. C_2 的 Γ 波较强，对应的光跃迁相对地比较强. 点线和点划线对应于激发态 $C_{0,+}$ 和 $C_{1,+}$ 到价带能级 V_0 和 V_1 间的跃迁，它们都是强 Γ 态，其跃迁积分增大了一个量级以上. 由于激发态中两能谷间的相互耦合，两条曲线分别在局部区域产生一个波折. 这一结果说明激发态的光跃迁要比基态光跃迁强.

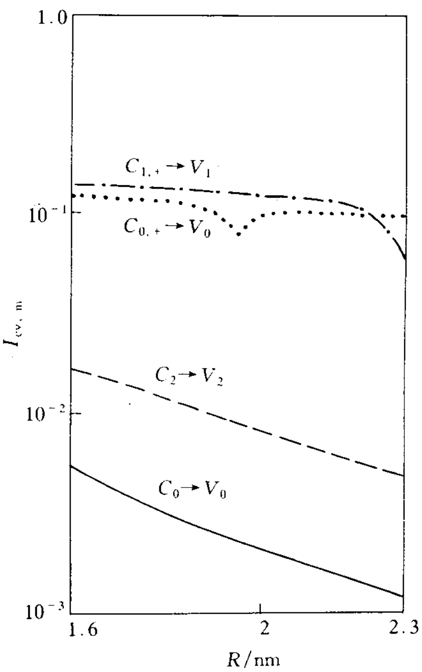

图 5　表面散射势宽为 0.8nm 时不同硅丝半径下的基态和激发态带间光跃迁积分值

实线、虚线、点线和点划线分别表示由导带 C_0、C_2、$C_{0,+}$ 和 $C_{1,+}$ 能级到价带 V_0、V_2、V_0 和 V_1 能级间的跃迁积分.

3　多孔硅激发态 PL 和 CL 光谱的解释

在引文[1]中笔者曾提出 $m=2$ 的导带与价带状态间的跃迁对应于 PLE 光跃迁. 当被激发的电子逐渐回落到 $m=0$ 状态后，再跃迁回 $m=0$ 的价带状态而发出 PL 光. 运用这样的发光模型，解释了多孔硅中的大量 PL 和 PLE 光谱. 本文的计算进一步发现了许多激发态，从而又增添了许多新的电子跃迁过程. 使得多孔硅的发光要远比一般的缺陷能级的发光来得复杂. 这种新的发光过程正在逐渐被新的多孔硅实验光谱所证实. 下面笔者仅以目前所得到的一些典型光谱来说明这些新的发光过程.

廖良生等[2]在实验中发现，当激发光子的能量低于 3.5eV 时只观察到波长较长的一个 PL 峰. 按照本文的计算，如果假设多孔硅的硅丝半径为 1.8nm，表面散射势宽度为 0.8nm，则计算出的 $m=1$ 的导带和价带能级分别为 $C_1=0.99$eV 和 $V_1=0.513$eV，再加上硅的能隙 $E_g=1.1$eV，得到对应的跃迁能量为 2.6eV，我们称它为 T_1 跃迁. 正好和引文[2]中 514.5nm 的低能激发能量相当. 在这种低能激发下，电子将由 C_1 态回落到 C_0 态，再由 $C_0\rightarrow V_0$ 跃迁(T_2 跃迁)产生波长范围在 550nm 至 800nm 的长波 PL 峰，引文[2]中把它称为量子限制型光致发光(QPL)谱. 当入射光子能量升高到 3.5eV 以上时，就

激发产生出能量较高的第二个 PL 峰. 该 PL 峰的强度随入射光子能量升高而迅速增强,但是其谱线峰位却不随硅丝半径改变而变化,他们把它称为非量子限制型光致发光(NQPL)谱. 按照本文中的计算,这一高能激发可以归因于 $V_1 \rightarrow C_{1,+}$ 的跃迁过程,我们称它为 T_3 过程. 按同样的硅丝结构算得 $C_{1,+}=1.823$eV, $V_2=0.513$eV. 对应的跃迁能量为 3.44eV,同实验中观察到的 3.5eV 的 NQPL 激发阈能相近. 按上节讨论,由于激发态波函数要同基态波函数相正交,具有更多的节点,从激发态回到基态的几率是很小的. 于是最终回到 $C_{0,+}$ 态,再由 $C_{0,+} \rightarrow V_0$ 跃迁(T_4 跃迁)发出 2.86eV 的蓝 PL 光. 这一跃迁能量正好同引文[2]中观察到的 2.92eV 的 NQPL 峰相吻合. 如图 2 所示,$C_{0,+}$态在不太粗的硅丝下能级不随硅丝直径而变化,表现出 NQPL 特性. 实验中发现在高能光子激励下,PL 谱线显著增强,也同图 5 中 $C_{0,+} \rightarrow V_0$ 的高跃迁几率相吻合. 随着激发光子能量的进一步升高,电子可能被激发到量子数 m 更高的能级中去. 例如产生 $V_2 \rightarrow C_2$ 跃迁(T_5 跃迁),对应的跃迁能为 3.66eV,正好同引文[2]中 3.7eV 的 QPLE 峰相一致. 同样也存在激发态的 PLE 跃迁,如 $V_2 \rightarrow C_{2,+}$跃迁(T_6 跃迁),其跃迁能量为 4.37eV. 引文[2]中报道当激发光子波长低于 260nm 后产生显著的 NQPL 峰,所对应的激发能量为 4.77eV,同 T_6 跃迁能接近. 还有 $V_2 \rightarrow C_{2,m}$跃迁(T_7 跃迁),计算的跃迁能量为 5.3eV,同引文[2]中报道的 230nm(5.39eV)的 NQPLE 峰相吻合. 按前面的讨论,这些激发态能级上的电子只能回落到 $C_{0,+}$能级,再通过 T_4 跃迁而发出 NQ-PL 光. 通过这些基态和激发态能级跃迁,全面地解释了引文[2]中的所有实验结果.

最近 Kux 等人[3]用紫外光激发来研究氧化多孔硅 PL 谱的时间延迟特性. 他们发现经过氧化处理的多孔硅能够发出 2.7eV 附近的蓝光,并且当氧化温度上升到 1000℃以上时,常见的红-黄光减弱而蓝光显著增强. 在引文[1]中笔者已经提出用 $C_1 \rightarrow V_1$ 跃迁(T_8 跃迁)可以解释这一蓝光带. 由计算结果来看,这一跃迁的几率要比 T_2 跃迁几率大得多. 这种蓝 PL 发光常常产生在强氧化硅样品中. 当样品经受强氧化后,表面散射势增强引起 Γ 波显著增强,使 T_8 跃迁几率可以同 $C_1 \rightarrow C_0$ 弛豫几率相比拟,电子就可能直接经由 T_8 跃迁发出蓝光,而无需再通过 T_2 跃迁来发红-黄光. 这正好同实验中观察到的蓝光增强而红-黄光减弱的结果一致. 由理论计算得出 T_8 跃迁的跃迁能为 2.6eV,同实验中观察到的 2.7eV 的蓝 PL 光接近. 这种蓝光的衰减时间特别短,一般只有 1ns 左右. 这又和理论计算中获得的 T_8 跃迁的大跃迁几率相吻合. 引文[3]的实验中又发现当激发光子能量高于 4.3eV 时还存在一种衰减时间特别长的蓝光,其时间常数可长达 1s 左右,比常见的蓝光长 10^9 倍,他们把这种蓝光归因于一种未知的元激发陷阱. 更为有趣的是他们在实验中所观察到的快、慢两种蓝光的发光波长也不一样,前者位于 3.1eV, 而后者却降为 2.65eV. 也就是说不能光用一个简单的陷阱俘获电子过程来解释慢衰减蓝光,实际上这两种蓝光本身是由不同的发光机理所产生的. 我们认为这两种蓝光可以通过 $C_{1,+}$ 和 $C_{1,-}$ 一对激发态能级来解释. 前一种蓝光是通过 $C_{1,+} \rightarrow V_1$ 跃迁(T_9 跃迁)产生的,这一过程跃迁几率大,因而衰减时间很短. 当电子在强光作用下被激发到奇能级产生 $V_1 \rightarrow C_{1,-}$跃迁(T_{10}跃迁)时,对应的跃迁能量为 4.24eV,正好同实验中观察到的 4.3eV 的慢衰减光激发阈能相一致. 这种电子将回落到 $C_{0,+}$能级而通过 T_4 跃迁发出 2.86eV 的 PL 光,该波长和实验中观察到的 2.65eV 的 PL 峰相接近. 由于从 $C_{1,-}$能级弛豫到 $C_{0,+}$能级的跃迁几率很小,因此展现出极长的衰减时间,好像是一个元激发陷阱.

为了改善多孔硅的电致发光性能,Suzuki 等人[4]进一步研究了多孔硅的 CL 光谱特性.

他们观察到 650nm 附近的 PL 谱，另外在蓝光范围内有一弱而宽的光带. 当样品经过氧化处理后，红 PL 峰消失而只剩下弱而宽的蓝光带. 这些 PL 谱的特性正好同上述红、蓝 PL 光的分析相一致. 在 CL 实验中所用的激发电子束的能量为 5 至 30keV，远大于 PLE 光子的能量. 其 CL 谱中观察到 2.7eV 附近的一个强峰，而在红光范围只在 1.9eV 处有一弱光带. 当电子激发能量变化时，发光峰没有变化. 虽然高能电子的轰击能达到样品衬底，但是所观察到的 CL 谱是由多孔硅所产生的. 同 PL 谱相类似，当样品经过氧化以后，CL 谱显著增强. 他们认为由于激发电子的能量比较高，激发了氧化层中的能量较高的电子态而产生 1.9eV 和 2.7eV 的 CL 峰. 笔者认为在 CL 实验中，电子受到高能量的激发而进入激发态. 其中 2.7eV 的蓝光峰同上面计算的 T_4 跃迁峰相近，而 1.9eV 的谱峰是基态能级的 T_2 跃迁峰. 这两个 CL 谱峰分别对应于不同能级间的跃迁，因而展现出不同的行为. 正如上文指出的，激发态能级是一个强 Γ 能级，电子被限制在表面氧化层内，因此该峰将随着样品氧化而迅速增强，同实验结果一致.

表 1 中列出了各个跃迁峰的跃迁过程、理论计算的跃迁能量值及对应的实验数据，以资比较.

表 1　电子跃迁过程及其跃迁能量值比较

跃迁	过程	计算值/eV	实验值/eV
T_1	$V_1 \to C_1$	−2.6	PLE，～−2.5[2]
T_2	$C_0 \to V_0$	1.71	PL，2[2]，1.9[4]
T_3	$V_1 \to C_{1,+}$	−3.44	PLE，−3.5[2]
T_4	$C_{0,+} \to V_0$	2.86	PL，2.92[2]，2.65[3]，2.7[4]
T_5	$V_2 \to C_2$	−3.66	PLE，−3.7[2]
T_6	$V_2 \to C_{2,+}$	−4.37	PLE，−4.77[2]
T_7	$V_2 \to C_{2,m}$	−5.3	PLE，−5.39[2]
T_8	$C_1 \to V_1$	2.6	PL，2.7[3]
T_9	$C_{1,+} \to V_1$	3.44	PL，3.1[3]
T_{10}	$V_1 \to C_{1,-}$	−4.24	PLE，−4.3[3]

4　结论

随着多孔硅样品 PL 和 CL 谱的深入研究，人们发现多孔硅中存在着许多不同的能级. 本文从分析这种复合纳米材料出发研究了各类激发态能级的能带属性，解释了实验中观察到的各种光谱的不同行为. 多孔硅样品中的硅丝总有不同的粗细，其能级比较分散. 最近 Ito 等人测量了扫描隧穿显微镜探针下的多孔硅精细结构发出的光谱. 发现从 3nm 到 9nm 线径的多孔硅丝，测出其发光谱峰由 2.1eV 变化到 1.7eV[7]. 按照本文的计算，细硅丝的发光效率较高. 因此将产生集中于较细硅丝发光波长下的一个较宽的谱峰. 这同本文所作的 1.8nm 半径硅丝的计算比较接近. 鉴于各个实验中所用样品是不同的，本文仅用一种结构的样品来计算，使所得能级与实验值之间略有差异. 但是就反映上述各类能级的不同特征（各谱峰的位置、发光强度以及光致发光衰减时间）来说，这一模型还是有其优点的. 从这一研究中我们得到启发，从工艺上来研制包含硅和氧化硅的新的纳米材料可能获得直接带隙特性，从而为硅基发光材料、器件和集成电路的研究开辟出新的途径.

致谢 本文是在南京大学鲍希茂教授指导下完成的,笔者衷心感谢鲍教授的热情指导和帮助.

参 考 文 献

[1] 薛舫时,半导体学报,1995, **16**: 641~648.
[2] 廖良生,鲍希茂,闵乃本,等, 半导体学报,1995,**16**: 145~147.
[3] A. Kux, D. Kovalev and F. Koch, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 49~51.
[4] T. Suzuki, T. Sakai, L. Zhang and Y. Nishiyama, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 215~217.
[5] Qi Zhang, S. C. Bayliss and D. A. Hutt, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 1977~1979.
[6] 佟嵩,刘湘娜,鲍希茂,半导体学报,1995, **16**: 716~719.
[7] K. Ito *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **67**: 2536~2538.

Investigation on Excited States for Electrons in Porous Silicon and Their Spectra

Xue Fangshi

(*National Key Lab. for Superlattices, Biejing* 100083)
(*Nanjing Electron Devices Institute, Nanjing* 210016)

Received 6 November 1995, revised manuscript received 20 July 1996

Abstract By using a band mixing model in nanometer material composed of Si and SiO_2 the high energy excited states in porous silicon are computed. The calculating results show that a strong coupling between Δ wave and Γ wave results when the electron energies are raised, which produces a couple of strong Δ and strong Γ states. These two sorts of states are confined in silicon filament and surface oxide film respectively, which correspond to the quantum confined states and non-confined states observed experimentally. Under the framework of effective mass theory, the optical transition probability between different energy levels is calculated, from which the transition selection rule is obtained. The transition probability between the strong Δ state and Γ state is very small, so that the strong Δ state may become a trap of elementary excitation if it is occupied by an electron. By using this model various spectrum peaks in PL and CL spectra have been explained satisfactorily.

PACC: 7320D