

# 不同单晶硅衬底的多孔硅的 拉曼和光致发光谱研究\*

贾 霖 王 昕 张树霖

(北京大学物理系 北京 100871)

李经建 陈 泳 刘忠范 蔡生民

(北京大学化学系光电智能材料研究室 北京 100871)

藤嶋昭

(东京大学合成化学系 东京 113 日本)

**摘要** 用拉曼谱和光致发光谱研究了不同掺杂类型和掺杂浓度的单晶硅衬底上制备的多孔硅(PS). 根据拉曼谱估计了不同衬底 PS 的硅残留体的尺寸, 结果与其它实验的结论相符. 把由拉曼谱得到的 PS 尺寸和由光致发光谱得到的 PS 荧光峰能量相对比, 发现单纯的量子限制模型不能统一解释不同衬底 PS 的光发射现象.

**PACC:** 7320, 8265, 7830

自从 1990 年 Canham 发现多孔硅(PS)在室温下能发出强烈的可见光现象以来<sup>[1]</sup>, 由于它在光电器件和显示技术上潜在的应用前景, 人们对 PS 的研究表示了极大的兴趣. 其中弄清 PS 的微结构和形貌是首先需要研究的问题之一, 并与另一重要问题, 即 PS 发光的机制研究直接有关.

由于 PS 本身在微结构和电学性质上的特点, 微结构的直接观察手段, 如 AFM、STM、TEM 等在观察 PS 结构时受到很大的限制. 而拉曼散射已被证明是研究微结构的又一有力的无损测量方法. Z. F. Sui<sup>[2]</sup> 和张树霖<sup>[3]</sup> 等人的工作表明, PS 的拉曼光谱从理论上可以用量子限制模型(QCM) 来描述. 根据 QCM, 对于限制在纳米硅残留体中声子的散射, 在完整晶体中散射时要满足的准动量守恒不再严格成立, 布里渊区声子色散曲线上的各波矢都以一定的权重对散射作贡献. 于是可以求出拉曼散射强度为:<sup>[4]</sup>

$$I(\omega) \propto \int d^3 q^* \exp(-q^2 L^2 / 4) / \{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma/2)^2\}$$

\* 国家自然科学基金资助项目

贾 霖 男, 1968 年 9 月生, 北大物理系博士生, 凝聚态物理专业

李经建 女, 1953 年 7 月生, 北大化学系副教授, 电化学专业

其中  $\mathbf{q}$  是声子波矢,以  $2\pi/a$  为单位) ( $a=0.54\text{nm}$  是体硅的晶格常数),  $\Gamma$  为体硅的自然线宽,约为  $4\text{cm}^{-1}$ .  $w(\mathbf{q})$  是体硅中光学声子的色散关系,  $w(\mathbf{q})=A-B_q^2$ ,  $A=520.5\text{cm}^{-1}$ ,  $B=120\text{cm}^{-1}$ ,  $L$  以  $a$  为单位,是硅残留体的特征长度. 实验表明<sup>[3]</sup>,由于量子限制效应,PS 的一级光学声子的本征拉曼谱是一个小于  $521\text{cm}^{-1}$  的不对称的宽峰,在低频端可延展到  $400\text{cm}^{-1}$ ,而在高频端可达  $550\text{cm}^{-1}$ . 由理论和实验分别得出的拉曼谱线的对比表明,量子限制效应可以很好地解释 PS 的拉曼谱线变化<sup>[3]</sup>,不同掺杂硅衬底的 PS 如果微结构不同,其对应的拉曼光谱也应有不同的特征.

晶体硅在可见光区是看不到荧光谱的,因为硅是间接带隙材料,其带隙仅为  $1.09\text{eV}$ ,发光峰应位于红外光区,且发光效率很低,因此 PS 在室温下强烈的可见光发射机制自然成为人们关注的重大问题. 到目前为止,PS 的发光机制中,QCM<sup>[1]</sup>是比较流行的模型,其它还有表面物发光模型,如硅氧烯发光<sup>[5]</sup>,SiH<sub>x</sub> 发光<sup>[6]</sup>,非晶硅发光<sup>[7]</sup>等,以及 QCM+辐射复合中心模型<sup>[8,9]</sup>. 在用拉曼谱进行结构表征的基础上,就有可能同时检验 PS 光发射机制的各种模型,尤其是 QCM 模型. 因此我们对在不同硅单晶衬底上用阳极氧化方法制成的多孔硅,反复观察了它们的拉曼与荧光谱,希望通过两者的对比来进一步探讨 PS 的发光机理.

PS 样品是分别在 p<sup>-</sup>, p<sup>+</sup>, n<sup>-</sup>, n<sup>+</sup>型硅单晶上用阳极氧化方法制备的. 衬底电阻率分别为 p<sup>-</sup>:  $10-15\Omega \cdot \text{cm}$ , p<sup>+</sup>:  $1.5 \times 10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$ , n<sup>-</sup>:  $5-8.5\Omega \cdot \text{cm}$ , n<sup>+</sup>:  $1.5 \times 10^{-2}\Omega \cdot \text{cm}$ . 即高低掺杂对应的掺杂浓度分别为  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ,  $10^{15}\text{cm}^{-3}$ . 除了 p<sup>+</sup>型衬底表面晶向为 <111> 之外,其它所有衬底的表面晶向都是 <100>. PS 在 HF + 乙醇的水溶液中形成. 因 PS 层的厚度与腐蚀时间基本成正比<sup>[10]</sup>, 我们作了不同腐蚀时间的 p<sup>-</sup>型 PS 的拉曼谱,如图 1 所示. 可以看出,腐蚀 20 分钟的 p<sup>-</sup>型样品多孔层不够厚,457.9nm 的激光可以到达衬底,激发出  $521\text{cm}^{-1}$  的体硅峰,而腐蚀 40 分钟的样品的多孔层足够厚,激光不能到达衬底. 因此,制备样品的腐蚀时间必需足够,以形成足够厚的 PS 层,保证所测拉曼谱只能来自 PS 本身. 经试验,在形成条件为 HF 的溶液浓度  $C_{\text{HF}}=25\text{wt\%}$ , 电流密度  $J=50\text{mA/cm}^2$ , p<sup>-</sup>, p<sup>+</sup>, n<sup>-</sup>, n<sup>+</sup>型样品的腐蚀时间依次为 40, 30, 30 和 40 分钟时,用 457.9nm 的激光激发下所测各样品的拉曼谱中,衬底硅峰的影响均可忽略. 在做 n 型 PS 样品时,用卤钨灯照射作为阳极的样品. 测量以前,样品未做任何后处理. 拉曼谱和光致发光谱是在 Spex-1430 双单色仪上测量的,探测系统是一个致冷的光电倍增管. 激发光源用氩离子激光器的 457.9nm 线,以达到最小的穿透深度. 实验是在常温下进行的. 文中所引用的光致发光谱已由谱仪响应曲线做过校正.

在不同衬底 PS 的同一区域上观察到的有代表性的拉曼谱与光致发光谱分别如图 2(a), (b) 所示. 在拉曼图上,普遍观察到 PS 峰位相对于体硅峰的红移,峰形变宽以及在高、低频端发生不对称性延展. 其中 p<sup>-</sup>型 PS 变化最大,峰位红移至  $516\text{cm}^{-1}$ ,半高宽 FWHM =  $20\text{cm}^{-1}$ ,低频延展到  $450\text{cm}^{-1}$ ,而其余 p<sup>+</sup>, n<sup>-</sup>, n<sup>+</sup>型 PS 的拉曼红移则差不多,峰位都在  $519\text{cm}^{-1}$  附近,FWHM 约为  $10\text{cm}^{-1}$ ,低频延展到

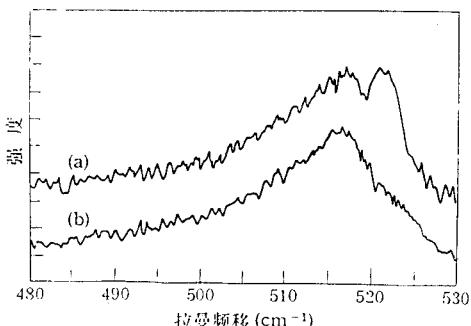


图 1 不同腐蚀时间的 p<sup>-</sup>型 PS 的拉曼谱  
 $C_{\text{HF}}=25\text{\%}, J=50\text{ mA/cm}^2$ ,  
 $t=20\text{min(a)}, 40\text{min(b)}$

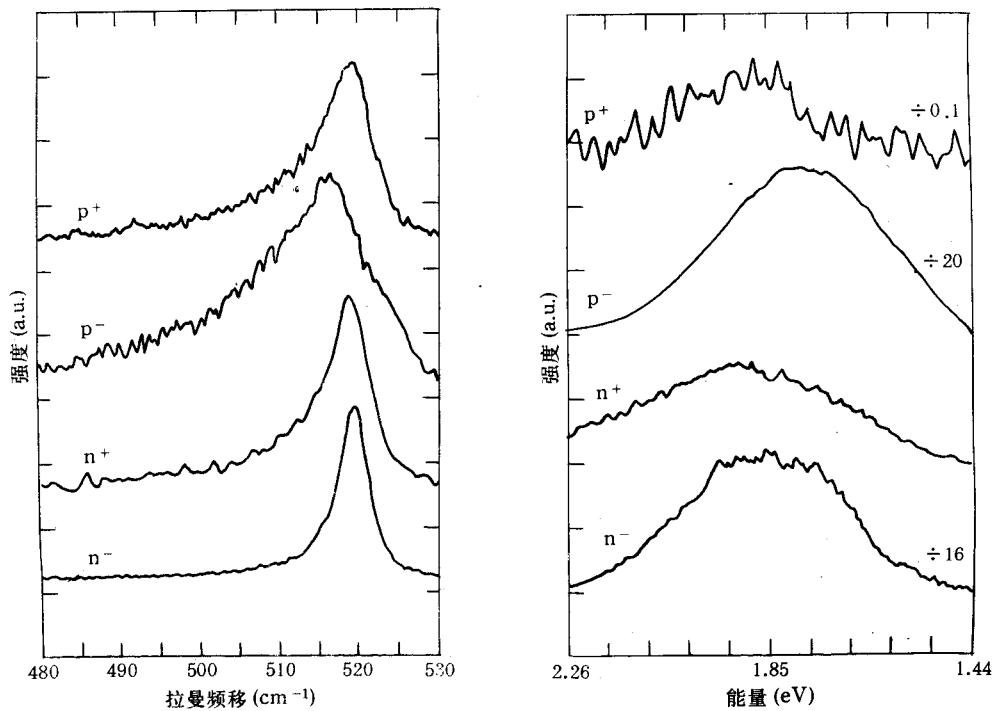


图 2 不同衬底 PS 的拉曼谱(a)和光致发光谱(b)

$C_{\text{HF}} = 25\%$ ,  $J = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t = 30-40 \text{ min}$

500 $\text{cm}^{-1}$ 左右. 在四种样品中均没有观察到位于480 $\text{cm}^{-1}$ 处的非晶硅峰.

与拉曼谱同时测量的不同衬底 PS 的光致发光谱显示出,  $p^-$ 型 PS 的荧光峰在 1.84eV 处, 而  $p^+$ ,  $n^-$ ,  $n^+$  样品的荧光峰都在 1.90eV 附近. 荧光强度以  $p^-$  最强,  $p^+$  最弱, 几处为零. 总之低掺杂比高掺杂的 PS 的荧光强度高一个数量级以上.

实验已表明, 对于  $p^-$  型 PS, 硅残留体宜用球状来描述<sup>[2]</sup>, 对于  $n^-$  型 PS, 宜用柱状来描述<sup>[11]</sup>, 但当硅残留体尺寸在 5nm 以上时, 用两种描述估计的尺寸差不多<sup>[2]</sup>. 此外, 实测表明, 本文所用衬底晶体硅(c-Si)的拉曼谱线是一个位于 521.2 $\text{cm}^{-1}$ , 半高宽约为 4 $\text{cm}^{-1}$  的尖锐的洛伦兹型峰. 根据上述实验数据, 将本文所用 PS 样品的拉曼峰位, 拉曼频移(= 硅衬底拉曼峰位 - PS 拉曼峰位), 拉曼线宽, 荧光峰位, 荧光峰相对强度和由拉曼谱推出的硅残留体的尺寸列于表 1.

从图 1 和表 1 可以看到, 各型 PS 的拉曼光谱均存在红移, 除量子限制效应外, 其它一些因素也可以造成拉曼移动, 如激光照射引起的加热效应或 PS 层中存在应力等. 在实验中, 我们采用柱形透镜聚焦, 加热效应可以不计<sup>[12]</sup>, 至于应力效应, 我们以晶格畸变  $\delta a/a = 0.1\%$  ( $a$  为晶格常数) 来估计<sup>[12]</sup>, 由此导致的拉曼频移约为 0.5 $\text{cm}^{-1}$ , 均小于实测的拉曼频移值, 因此, 可以认为, 各型 PS 均存在由量子限制效应引起的红移现象. 表 1 所估计的硅残留体的尺寸就是扣除应力因素之后的结果, 它与相同样品的原子力显微镜的初步观察结果大致相符<sup>[13]</sup>, 进一步表明用拉曼光谱确实可以表征 PS 的微结构.

表 1 不同衬底多孔硅的拉曼和光致发光谱数据

种 类	拉曼峰位 (cm <sup>-1</sup> )	拉曼频移 (cm <sup>-1</sup> )	拉曼线宽 (cm <sup>-1</sup> )	荧光峰位 (eV)	荧光峰值 相对强度	从拉曼谱上由 QCM 估计的硅残留体的大 小(nm)
p <sup>+</sup>	519.0	2.2	10	1.89	0.1	8.0
p <sup>-</sup>	516.0	5.2	20	1.84	20	4.8
n <sup>+</sup>	519.0	2.2	7	1.91	1	8.0
n <sup>-</sup>	519.6	1.6	6	1.91	16	>10

阳极氧化法制成的多孔硅是一层柱状或粒状的硅残留体组成的薄膜。一方面,根据前面的叙述,这些硅残留体对声子产生的量子限制效应将使 PS 的拉曼峰向低波数方向移动(红移),同时发生不对称展宽。根据计算<sup>[2]</sup>,红移量与硅残留体尺寸之间存在对应关系,即尺寸越小,红移量越大。另一方面,PS 的电子结构计算结果表明<sup>[14]</sup>,随着尺寸的减小,硅残留体的能隙显著增大,残留体尺寸越小,能隙越大。当残留体达到纳米尺寸时,能隙急剧增大到 1.8—2.3 eV,并产生类直接带隙的转变。此时能隙间的复合发光将进入可见区。如果光发射的 QCM 成立,即认为光发射可以由电子空穴在能隙为  $E_g$  的导带和价带之间直接复合产生,则纯粹的量子限制效应将导致在拉曼峰红移增大的同时,荧光峰的蓝移也相应增大。

然而,从图 1 和表 1 看到,一方面,p<sup>-</sup>型 PS 的拉曼峰相对于其它类型 PS 的拉曼峰来说,红移最大,但它的荧光蓝移却反而最小。另一方面,除 p<sup>-</sup>型 PS 以外的三种 PS 的硅残留体大小相近,但 n<sup>-</sup>型 PS 的荧光强度却强很多。对于表征晶格振动的拉曼谱,实验与理论上都证实尺寸 D 与频移间存在对应关系,对于反映电子结构的光致发光谱,尽管理论上算出能隙  $E_g$  与 D 存在对应关系,但只有认为带间直接复合发光存在,PS 残留体尺寸 D 与荧光峰能量 E 之间才存在一一对应关系。以上指出的矛盾现象表明并不存在这种对应关系。也就是说,单纯的光发射量子限制效应模型不能同时解释各种 PS 的发光现象。文献<sup>[15]</sup>报道了 p<sup>-</sup>型 PS 荧光现象中存在的台阶效应在 n<sup>-</sup>型 PS 中不存在,也说明 n<sup>-</sup>型 PS 的荧光现象不能象 p<sup>-</sup>型 PS 那样用 QCM 来解释。而文献<sup>[8,9]</sup>中提出的激发的电子空穴对可以在硅残留体之外的辐射复合中心复合的观点为本文观察到的矛盾现象提供了一种可能的解释。

### 参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046.
- [2] Z. F. Sui et al., Appl. Phys. Lett., 1992, **60**:2086.
- [3] S. L. Zhang et al., J. Appl. Phys., 1992, **72**:4469.
- [4] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, Solid State Commun., 1986, **58**:739.
- [5] M. S. Brandt et al., Solid State Commun., 1992, **81**:307.
- [6] C. Tsai et al., Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:2814.
- [7] D. J. Wolford et al., Physica, 1983, **117B and 118B**:9220.
- [8] F. Koch et al., to be published in the proceedings of MRS meeting, Fall 1992.
- [9] Y. Q. Jia, and G. G. Qin, Solid State Commun., 1993, **86**:559.
- [10] V. Lehmann and H. Foll, J. Electrochem. Soc., 1990, **137**:653.

- [11] P. C. Searson *et al.*, J. Appl. Phys., 1992, **72**: 253.
- [12] E. D. Obraztsova *et al.*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena., 1993, **64/65**: 857.
- [13] Y. Chen *et al.*, in preparation.
- [14] M. Y. Shen and S. L. Zhang, Phys. Lett., 1993, **A176**: 254.
- [15] S. L. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 632.

## Study on Raman- and Photoluminescence-Spectra of Porous Silicon Formed on Different Si Substrates

Jia Lin, Wang Xing and Zhang Shulin

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

Li Jingjian, Chen Yong, Liu Zhongfan and Cai Shengmin

Photoelectronic Intellingent Materials Research Center,

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 1000871)

Akira Fujishima

Department of Synthetic Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo 113, Japan

Received 3 June 1993

**Abstract** Using Raman- and photoluminescence-(PL)spectra, we studied porous silicon (PS) formed on Si substrates of different doping type and doping concentration. Using Raman spectra, we estimated the average size of Si walls of PS formed on different substrates, the results agree to some other experiments. Comparing the sizes of PS walls with the energies of PL peaks on PL spectra, we considered the quantum confinement model (QCM) cannot unifiedly explain the light-emitting phenomena of PS on different substrates.

**PACC:** 7320, 8265, 7830