

多孔硅发光峰位波长为 370nm 的紫外光发射*

林军^a 姚光庆^b 段家祗^a 秦国刚^a

(a 北京大学物理系 北京 100871 b 北京大学化学系 北京 100871)

摘要 对特定工艺制备的多孔硅进行干氧化处理,观察到光致发光峰位波长为 370nm 左右的紫外光发射.紫外光强度与高温氧化温度有关,当氧化温度为 1000℃时,多孔硅紫外光发射最强,而在 1150℃温度下氧化 5min,多孔硅纳米硅粒消失后,紫外发射变得很弱.紫外光峰位与氧化温度无关,但在 1000℃氧化的多孔硅光致发光谱中出现附加的位于 360nm 的发光峰.如认为光激发主要发生在多孔硅的纳米硅粒中,而光发射主要发生在多孔硅中包裹纳米硅的 SiO₂ 层中的两种(或多种)发光中心上,则本文的实验能被很好解释.

PACC: 7320, 7855M, 8265

1 引言

自从多孔硅室温下可见区光致发光现象被报道后^[1],物理、化学与材料工作者对多孔硅进行了广泛深入的研究,并取得了许多成果.目前,除了常见的多孔硅的近红外到绿光的发射^[2],波长在 430—460nm 的蓝光已被国内外较多地报道^[3-9],另外,紫光发射也已实现^[10].但是,据我们所知,多孔硅紫外发射还未被报道.我们首次实现了波长约为 370nm(能量约 3.4eV)的多孔硅光致紫外光发射.紫外光在提高光信息存储密度以及激光打印速度等方面具有应用前景,因此,研究多孔硅紫外光发射很有必要.本文研究了不同氧化温度对多孔硅紫外光发射强度及峰位波长的影响,并且测量了不同波长光激发下的紫外光发射谱.实验表明纳米硅粒和 SiO₂ 层中发光能量为 3.4eV 左右的发光中心在多孔硅紫外光发射中分别起了很重的和关键的作用.

2 实验结果

制备多孔硅的原始材料为电阻率 39Ω·cm 的〈100〉晶向 P 型单晶硅.单晶硅单面抛光,非抛光面蒸上一层铝膜,然后进行合金,以形成良好的欧姆接触.电解装置与文献^[11]基本相同,电解液为 40wt%HF:H₂O=1:1,电流密度与通电时间分别为 500mA/cm² 和 2min.多孔硅阳极氧化过程中用 250W 的汞灯离硅片 30cm 处照射.在制备多孔硅的过程中,不时

* 国家自然科学基金资助项目

林军 男,1967年生,93级博士(物理),当前主要从事多孔硅与纳米半导体研究

姚光庆 女,1945年生,副教授,从事专业:无机固体发光材料研究

段家祗 女,1944年生,副教授,从事专业:半导体材料光学性质研究

1995年4月28日收到本文

有多孔硅粉末掉落溶液中,最终制成的多孔硅表面呈灰黑色,多孔硅膜坚固.多孔硅光致发光光谱短波长与长波长部分分别采用日立850荧光光谱仪及HRD-1型双光栅单色仪测量.

上述多孔硅经适当的高温氧化处理,在波长为260nm的紫外光激发下,能发出峰位波长约370nm的紫外光.图1(a)给出了不同温度下热氧化处理1min的多孔硅紫外光发射光谱.从图可知,新鲜多孔硅与500℃温度下干氧化后的多孔硅没有紫外光发射,但700℃氧化后出现紫外光发射,当氧化温度进一步提高,紫外光强度逐渐增强,1000℃热氧化后发光强度达极大,并且在峰顶出现明显的分别位于360nm与370nm的双峰.热氧化温度继续上升,紫外光发射强度逐渐变弱,在1150℃温度下干氧化5min,在光致发光谱中只剩下一个弱而很宽的发光平台,替代了上述紫外发光峰,值得注意的是,除了1000℃热氧化多出一个位于360nm的发光峰外,对于其他不同温度氧化处理后的多孔硅,其紫外光峰位都处在370nm左右.另外,研究表明阳极氧化电流密度如果不是足够大,例如为50~100mA/cm²,制得的多孔硅虽经上述同样的高温氧化处理,并没有测到紫外光发射.图1(b)给出了上述多孔硅样品在红光区的发射光谱.随氧化温度从500℃改变到1000℃,红光发射强度逐渐增强,但氧化温度增加到1100℃及1150℃时,1min处理后,发光强度变得很弱.1150℃氧化5min,多孔硅红光发射淬灭.虽然氧化温度从500℃改变到1150℃,但光致发光峰始终位于710nm(1.75eV).

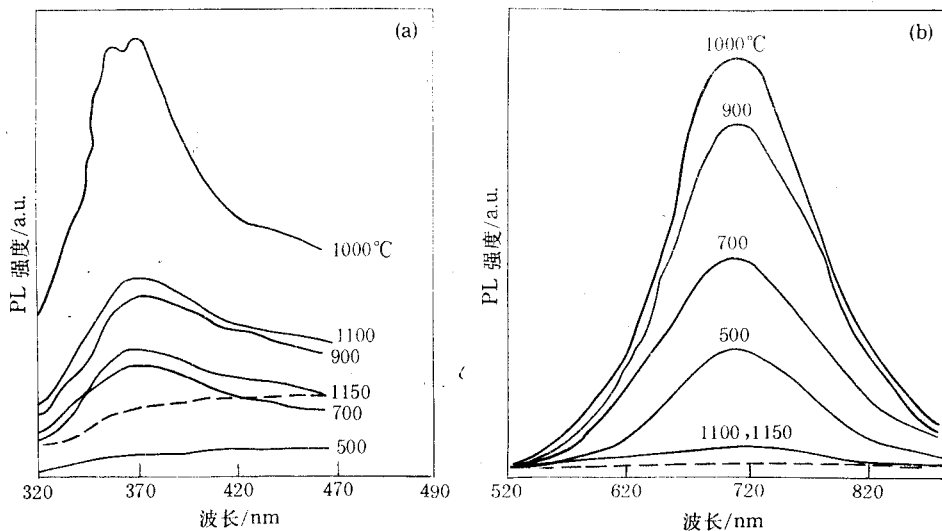


图1 不同温度氧化的多孔硅光致发光谱

实线和虚线分别代表氧化1min和5min (a)紫外光发射光谱新鲜多孔硅(未在图中示出)与500℃氧化的多孔硅紫外光光谱几乎一样,所有光谱均在波长为260nm的激发光激发下测量(b)红光发射光谱新鲜多孔硅(未在图中示出)与700℃氧化的多孔硅红光光谱形状相近,但前者的强度是后者的10倍,1150℃氧化1min的多孔硅与1100℃氧化的多孔硅红光光谱相近.所有光谱均在波长为488nm的激发光激发下测量.

3 实验结果及讨论

如同我们以前的观点^[12,5]及最新的报道^[6,8],即峰位位于430~460nm范围的多孔硅的蓝光发射起源于包裹纳米硅粒的SiO₂层中的某种发光中心,我们认为SiO₂层中的能量在3.4eV附近的两种或多种发光中心是多孔硅紫外光发射的必要条件.其理由如下:首先,只

有在高温下适当氧化的多孔硅才能发射紫外光. 其次, 高温氧化必然导致的纳米硅粒尺寸的减小却并不影响紫外光发射峰位. 这说明紫外光并不是量子限制模型认为的纳米硅粒的本征发光. 在 1000℃ 热氧化后的多孔硅光致发光谱中, 还出现 360nm 峰, 说明发光中心不止一种, 360nm 峰对应的发光中心可能仅在 1000℃ 氧化时生成较多.

Cullis 等^[13]指出发红光多孔硅在 1150℃ 快速热氧化 30s 后, 纳米硅粒消失, 与此同时, 多孔硅光致发光淬灭. 我们进行的反射电子衍射及光致发光测量表明 1150℃ 热氧化 5min 的上述多孔硅中纳米硅粒已经基本消失, 这时紫外光发射变的很弱, 但红光发射淬灭, 后者与 Cullis 等的有关发红光多孔硅的结果基本一致.

量子限制/发光中心模型^[12]认为氧化多孔硅发光的过程是: 多孔硅纳米硅粒内的电子-空穴对被激发, 然后在 SiO_x 层中或纳米硅粒与 SiO_x 层界面的发光中心复合发光. 此模型已为不少实验所支持^[14~17]. 从以上讨论可知, 多孔硅紫外发射的实验结果也支持该模型. 电子与空穴由纳米硅进入 SiO_x 层中最大可能是通过隧穿过程, Calcott 等^[18]曾观察到多孔硅的低温光致发光涉及硅的 TO 声子, 我们认为该声子很可能就是在此隧穿过程而不是在纳米硅内辐射复合过程中被吸收或释放出来的.

实验表明, 就本文报道的紫外光而言, 电子-空穴对的激发与复合发光都发生在 SiO_x 层中也是可能的, 但此过程远较纳米硅中激发, SiO_x 层中发光中心复合发光的过程为弱. 因而在 1150℃ 热氧化处理 5min 纳米硅粒消失后, 紫外光大大变弱, 但并不淬灭. 至于红光发射, 在氧化层中光激发的几率可能比紫外光情况还小得多, 因而纳米硅粒的消失导致红光完全淬灭.

总之, 我们首次在特定工艺制备的经 700~1150℃ 高温氧化后的多孔硅上观察到光致发光能量为 3.4eV 左右的紫外光发射. 紫外光强度与高温氧化温度有关, 当氧化温度为 1000℃ 时, 多孔硅紫外光发射最强, 而在 1150℃ 温度下氧化 5min, 多孔硅中纳米硅粒基本消失后, 紫外发射变得很弱. 红光峰位与氧化温度无关, 对于紫外光发光, 除了 1000℃ 热氧化多出一个位于 360nm 的发光峰外, 峰位也与氧化温度无关. 实验结果证实纳米硅粒在多孔硅紫外光发射中是很重要的, 而在红光发射中是必不可少的. 我们认为光激发主要发生在纳米硅粒内, 然后, 激发的电子-空穴对转移到多孔硅的 SiO_x 层中或是纳米硅粒与 SiO_x 层界面处的发光能量约 3.4eV 及约 1.75eV 的发光中心复合而分别发出紫外光与红光.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046.
- [2] For example: (1) L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046. (2) K. H. Jung, S. Shih, T. Y. Hsieh *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**:3264. (3) R. T. Collins, M. A. Tischler and J. H. Stathis, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**:1649.
- [3] T. Ito, T. Ohta and A. Hiraki, Jpn. J. Appl. Phys., 1992 **31**:L1.
- [4] X. Chen, D. Uttamchandani, C. Trager-Cowan Semicond. Sci. Technol., 1993, **8**:92.
- [5] 林军, 张丽珠, 张伯蕊等, J. Phys.: Condens. Matter., 1994, **6**:565.
- [6] A. J. Kontkiewicz, A. M. Kontkiewicz, J. Siejka *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **65**:1436.
- [7] 王燕, 廖显伯, 潘广勤, 等, 半导体学报, 1994, **15**:569.
- [8] T. Suzuki, T. Sakai, L. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**:215.
- [9] 廖良生, 鲍希茂, 闵乃本, 等, 半导体学报, 1995, **16**:145.

- [10] X. Zhao, O. Schoenfeld, Y. Aoyagi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**:1290.
- [11] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, 1958, **105**:402.
- [12] 秦国刚, 贾勇强, *Solid State Commun.*, 1993, **86**:559, *半导体学报*, 1993, **14**:648.
- [13] A. G. Cullis, L. T. Canham G. M. Williams *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**:493.
- [14] 林军, 张丽珠, 黄远明, 等, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:3283.
- [15] 张丽珠, 宗柏青, 张伯蕊, 等, *J. Phys:Condens. Matter.*, 1994, **7**: 697.
- [16] 秦国刚, in *Porous Silicon*, ed, Z. C. Feng and R. Tsu (World Scientific, Singapore, 1994) p. 195.
- [17] A. Roy, K. Jayaram, A. K. Sood, *Solid State Commun.*, 1994, **89**:229.
- [18] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham *et al.*, *J. Phys:Condens. Matter.*, 1993, **5**:L91.

Ultraviolet Light Emission from Porous Silicon with Its Peak Wavelength Around 370 nm

Lin Jun^a, Yao Guangqing^b, Duan Jiaqi^a, Qin Guogang^a

(^a *Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

(^b *Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Received 28 April 1995

Abstract Ultraviolet light with a peak wavelength around 370 nm is observed from thermally oxidized porous silicon which is formed under a certain condition. The intensity of the ultraviolet light varies with the oxidation temperature and reaches a maximum at 1000°C, and gets very weak after oxidation has been carried out at 1150°C for 5 min and silicon nanoparticles in porous silicon have disappeared. The peak position energy of ultraviolet light does not depend on the oxidation temperature except that a new peak around 360 nm appears in addition to the 370 nm peak for porous silicon oxidized at 1000°C. If presuming that the photoexcitation and the light emission mainly occurs respectively inside the silicon nanoparticle in porous silicon and in two or more types of luminescence centers in SiO₂ layers covering silicon nanoparticles, our experimental results can well be explained.

PACC: 7320, 7855M, 8265