

发可见光多孔硅的电子顺磁共振研究

贾勇强 傅济时 毛晋昌 吴恩 张伯蕊 张丽珠 秦国刚

北京大学物理系,北京100871

(1992年10月7日收到;1992年12月22日收到修改稿)

本文研究了发可见光的多孔硅薄膜及其粉末的电子顺磁共振(EPR)信号。采用不同电阻率和不同晶向的硅单晶衬底,经过不同条件的阳极氧化制成多孔硅薄膜,其光致发光峰在可见光范围,其EPR信号(标记为PK6)来自三角轴对称的自旋中心,对称轴方向是衬底晶格的<111>晶向。该结果说明多孔硅中保留着单晶硅成份。分析PK6的对称性及其g张量主值发现它很可能是硅悬键。多孔硅粉末的EPR信号表现为PK6信号的无规取向平均谱。

PACC: 7360F, 7630M

1. 引言

用阳极氧化方法在单晶硅衬底上制备的高多孔度的多孔硅薄膜受短波长光激发后发射可见光^[1],这一发现为硅材料的光电子学应用开拓了广阔前景。当前研究的一个重要问题是多孔硅的微观结构及其与发光性质之间的联系。顾名思义,多孔硅中有许多微孔,在这些微孔的形成过程中一定伴随着硅—硅键的断裂。断开后的硅悬键可以与在制备过程中接触到的元素如氢、氧、氟等结合,形成硅—氢,硅—氧—硅,硅—氧—氢,硅—氟等化学键,这些键的存在已被红外实验结果所证实^[2,3]。至于是否有硅悬键(三配位硅原子)存在,最直接的实验方法是电子顺磁共振(EPR)。最近已有三个研究小组报道他们观测到多孔硅中的EPR信号^[4-6],但是,他们没有得出所测到的EPR信号的定量特征(如各向异性行为,g张量,自旋中心的对称性等),只是简单地将其EPR信号归结为硅悬键,证据不足,还不能下肯定结论。而且即使是硅悬键,也没有给出多孔硅中的硅悬键与单晶硅或非晶硅中的硅悬键之间在EPR特征方面有哪些共同点与不同点。本文将报道我们对发可见光的多孔硅薄膜和多孔硅粉末的EPR信号的研究,首先测定了该信号的特征参数,然后给出有关论据,说明它很可能来自硅悬键。本文实验结果有助于了解多孔硅的微观结构。

2. 样品制备和实验结果

我们采用阳极氧化方法制备多孔硅。文献中最常用的两种电解液:氢氟酸:去离子水=1:3;氢氟酸:去离子水:乙醇=1:1:2都曾被采用。电极放置分别采用常规和横向两种方法。电解电流密度为50mA/cm²。原始硅单晶片有若干种,晶向分别为[100]和[111],电阻率有11,63,1200Ωcm三种。控制电解时间可以得到不同厚度的多孔硅薄膜,本实验所测

多孔硅薄膜的厚度处于4至120 μm 范围. 不同的多孔硅薄膜的光致发光峰的峰位与原始硅单晶电阻率和电解条件有关^[7], 但一般都在1.5至1.7eV之间.

EPR 测量是在 Bruker 公司生产的 ER-200D 型谱仪上进行的, 工作频率 $v = 9.783\text{GHz}$. 室温下测量了上述不同的硅衬底和不同的制备条件得到的多孔硅薄膜样品, 发现其中主要的 EPR 信号如图1(a)所示. 该信号强度与样品有关, 但信号的特征是相同的. 以下称该信号为 PK6*. PK6 谱的形状与磁场和样品的相对取向有关, 图1(a)给出磁场 \mathbf{B} 分别平行于样品衬底的 [100], [111] 和 [011] 晶向下的谱图. 一般用旋转花样图来说明各向异性的 EPR 信号的特征. 所谓旋转花样图就是共振磁场位置随磁场方向与样品某一确定晶向间夹角的变化. 在这里我们以衬底硅单晶的晶向为准, 令磁场方向在样品衬底的一个(011)晶面内转动, 得到如图1(b)所示的 PK6 信号的旋转花样图. 图1(b)中角度为磁场方向与[100]晶向之间的夹角, 共振磁场用有效 g 因子表示, $g_{\text{eff}} = h\nu/\mu_B\mathbf{B}$, 其中 h , μ_B 分别为普朗克常数和玻尔磁子, ν , \mathbf{B} 分别是微波频率和共振磁场. 除0, 55, 90度等特殊角度外, 每个角度上有三个共振磁场位置, 即有三条共振线. 因为每条线的峰-峰宽约为0.4mT, 有时其中两条线有部分重叠(如图1(b)中圆圈所指示的实验点), 所以需要采用拟合分解的方法确定共振磁场位置.

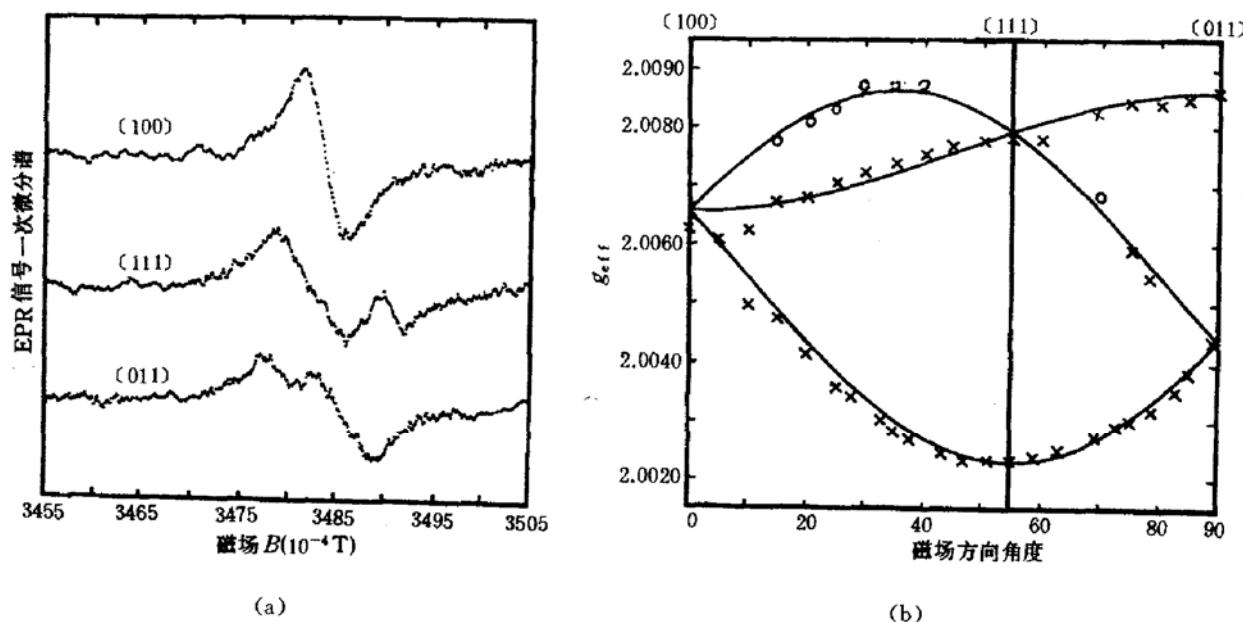


图1 (a)多孔硅薄膜的 EPR 信号;(b)上述 EPR 信号的旋转花样图, 详细解释见正文

我们用自旋哈密通量 $H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$ 来描写上述 EPR 信号, 其中 \mathbf{S} 和 \mathbf{B} 分别代表电子自旋矢量算符(本征值为 $\pm 1/2$)和磁场矢量, \mathbf{g} 为待定张量. 我们发现用一个以 $<111>$ 晶向为轴的三角对称的 \mathbf{g} 张量, 取平行于对称轴的 \mathbf{g} 主值 $g_{\parallel} = 2.0023$, 垂直于对称轴的 \mathbf{g} 主值 $g_{\perp} = 2.0086$, 可以很好地拟合实际测量的旋转花样图, 图1(b)中所示理论曲线(实线)是根据上述 \mathbf{g} 张量数值并假设 \mathbf{g} 张量的对称轴有四个等价的取向(即衬底晶格的四个等价 $<111>$ 晶向)计算得到的, 可以看到它与实验点符合很好. 我们知道, EPR 信号 \mathbf{g} 张量的对称性也就是产生该信号的自旋中心的对称性. 可以推知, 所观测到的多孔硅中的

* 本教研室以前已先后报道了硅中五个 EPR 谱, 分别标记为 PK1-PK5.

自旋中心具有三角轴对称性,且其对称轴方向沿四个等价的 $<111>$ 晶向的几率基本相同。

在测量中为了不破坏多孔硅薄膜,将多孔硅薄膜连同其衬底一起放入样品腔内,因此必须考虑衬底对 EPR 信号是否有贡献。实际上我们发现衬底并没有可测量到的 EPR 信号(在仪器灵敏度范围内),因为制备多孔硅之前衬底没有 EPR 信号,只有当生长了多孔硅薄膜之后才可测到 EPR 信号,即 PK6 谱。另外,将多孔硅薄膜从衬底上剥离后制得粉末状多孔硅,其室温下的光致发光峰仍在可见光范围。对多孔硅粉末及剩留下的硅衬底分别进行 EPR 测量,发现剩留下的衬底没有可检测的信号,而多孔硅粉末有 EPR 信号,如图 2 所示。该信号是各向同性的,测定其 g 值为 2.0060 ± 0.0005 ,一次微分谱的峰-峰宽为 1.1mT ,明显大于 PK6 信号中单条共振线的峰-峰宽(0.4mT)。将图 2 所示信号与图 1(a) 所示 PK6 信号比较可发现,两者的共振磁场的范围是相同的,而且,图 2 中信号的 g 值很接近 PK6 信号的 g 主值的无规取向平均值 $(2.0023 + 2 \times 2.0086)/3 = 2.0065$ 。因此,多孔硅粉末的 EPR 信号是多孔硅薄膜的 EPR 信号的无规取向平均谱。以上事实表明我们测到的 PK6 信号确实来自多孔硅,而不是来自衬底,也不是来自多孔硅与衬底的界面。

3. 分析和讨论

实验结果表明,PK6 信号所对应的多孔硅中的自旋中心具有三角轴对称性,其对称轴的方向保持着原单晶硅的 $<111>$ 晶向。这就为分析该自旋中心的微观结构提供了线索。多孔硅中除了有硅原子,其它主要有氢、氧和氟。氢和氟原子都很活泼,倾向于和其它原子成键,因而不能形成未配对电子。氧原子无论是在晶体硅中还是在二氧化硅中都未发现有三角对称的结构。因此,氢、氧、氟都不能解释实验结果。我们知道,在晶体硅中硅-硅键方向沿着 $<111>$ 晶向,具有三角轴对称性;当硅-硅键断开时,硅悬键仍可严格或近似地保持着这种对称性,这一现象在单晶硅中缺陷的 EPR 研究中经常发现^[8-14]。因此可以说硅悬键的特征之一就是三角轴对称。而多孔硅中的自旋中心正好具有这种对称性。

硅悬键的另一个特征是它的 EPR 信号的 g 值。PK6 信号的 g 值($g_{//} = 2.0023, g_{\perp} = 2.0086$)正处于硅悬键的特征 g 值的范围。表 1 中列出实验测得的晶体硅中由硅悬键产生的 EPR 信号的 g 值,同时也列出在硅和二氧化硅界面上的硅悬键(即 P_b 中心)的 g 值。表 1 中的 G8^[8]、P1^[9]、SL5^[10] 等用来标识不同的缺陷 EPR 谱(按国际惯例分别以发现者所在实验室的名称缩写及序号命名),这些缺陷的微观结构并不一样,但都有一个硅悬键束缚着未配对电子。可以看到,表 1 中的 g 值有规律性: $g_{//}$ 很靠近自由电子的 g 值 2.0023, g_{\perp} 则在 2.0081 和 2.0110 之间。Watkins 和 Corbett^[8] 曾提出一个理论模型研究孤立硅悬键的 g 值。根据他们的理论, $g_{//}$ 应等于自由电子的 g 值, g_{\perp} 则总大于 2.0023,半定量的估算给出 $g_{\perp} \approx 2.01$ 。实际情况中,未配对电子的波函数并不是完全局域在硅悬键轨道上,约有 40% 的电子几率分散在硅悬键周围的原子轨道上,因此实际测得的 g 值随硅悬键周围环境不

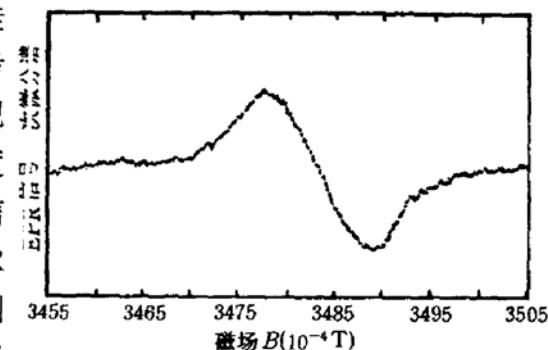


图 2 多孔硅粉末的 EPR 信号 工作微波频率 $\nu = 9.78\text{GHz}$ 该信号表现为各向同性

同而略有差别。总之，从表1可以看到，晶体硅中各种缺陷的硅悬键的 g 值规律性很明显，并与理论估算一致。由于PK6的 g 值符合这一规律，所以它很可能是硅悬键。

表1 含有硅悬键的缺陷EPR谱 g 值比较

样品	EPR 谱	$g//$	$g\perp$
单晶硅	G8 ^[8]	2.0005	2.0104
	P1 ^[9]	2.0020	2.0110
	SL5 ^[10]	2.0026	2.0089
	SL2 ^[11]	2.0013	2.0092
	B2 ^[12]	2.0008	2.0100
	G16 ^[13]	2.0026	2.0096
	A3 ^[14]	2.0029	2.0092
	P_b ^[15]	2.0012	2.0081
多孔硅	PK6	2.0023	2.0086

多孔硅薄膜中的自旋中心具有沿衬底晶体的<111>晶向的三角轴对称性，这说明多孔硅中存在单晶硅的成份，而所观测到的自旋中心正是与这些单晶成份相联系的。最近，Cole 等人^[16]在用高分辨率电子显微镜观察多孔硅时发现其中有无规分布的小晶粒，晶粒尺寸为3.5纳米左右，各个小晶粒的(111)面彼此之间有2—6度的相对转动。但是，他们没有明确说明这些小晶粒是否还保持着原衬底晶格的晶向。本文的EPR结果表明，多孔硅中的单晶成份（至少是产生EPR信号的那部分单晶成份）基本保持着衬底晶格的晶向。

已有许多实验结果表明，多孔硅（特别是在发可见光的多孔硅薄膜）中存在有非晶成份^[17-20]。多孔硅薄膜的PK6信号显然不同于非晶硅中普遍存在的 $g=2.0055$ 各向同性EPR信号（被指认为硅悬键）；多孔硅粉末的EPR信号也不同于非晶硅的 $g=2.0055$ 信号，前者的线宽（1.1mT）明显大于后者的线宽（0.7mT）。因此本文实验结果不能证明多孔硅中有非晶硅成份。另外，本文EPR测量的各种多孔硅薄膜的光致发光峰位置都在可见光范围，这表明，发可见光的多孔硅薄膜（多孔度大于60%）仍保留着单晶成份。

有关多孔硅中自旋中心与光致发光的关系正在研究中。

4. 结 论

对各种发可见光的多孔硅薄膜进行了EPR测量，观测到一个共同的各向异性的信号。该信号来自多孔硅中具有三角轴对称性的自旋中心，且自旋中心的对称轴沿着衬底晶格的<111>晶向。详细的分析表明该自旋中心很可能是硅悬键。对于多孔硅粉末，观测到一个各向同性的EPR谱，相应于无规取向的硅悬键。本文结果还表明，发可见光的多孔硅中存在单晶硅的成份，且具有与衬底晶格相同的晶向。

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046(1990).
- [2] A. V. Rao, F. Ozanam, J. N. Chazalvie, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 153(1991).
- [3] 张丽珠,毛晋昌,段家慨,张伯蕊,秦国刚,朱悟新,半导体学报,13(11), 715(1992).
- [4] M. A. Tischler, P. T. Collins, J. H. Stathis and J. C. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 639(1992).
- [5] S. V. Bhat, K. Jayram, D. Victor, S. Muthu and A. K. Sood, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2116(1992).
- [6] N. Ookubo, H. Ono, Y. Ochiai, Y. Mochizuki and S. Ma sui, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 940(1992).
- [7] 张丽珠,段家慨,张伯蕊,金鹰,秦国刚,半导体学报,13,193(1992).
- [8] G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.*, **134**, A1339(1964).
- [9] M. Nisenoff and H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **128**, 1605(1962).
- [10] K. L. Brower, *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 1627(1980).
- [11] K. L. Brower and W. Beezhold, *J. Appl. Phys.*, **43**, 3499(1972).
- [12] D. F. Daly and K. A. Pickar, *Appl. Phys. Lett.*, **15**, 267(1969).
- [13] G. D. Watkins, *Radiation Damage in Semiconductor*(Dunod, Paris, 1964), p. 97.
- [14] Y. H. Lee, Y. M. Kim and J. W. Corbett, *Radiation Effects*, **15**, 77(1972).
- [15] P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal and R. R. Rizouk, *J. Appl. Phys.*, **50**, 5847(1979).
- [16] M. W. Cole, J. F. Harvey, R. A. Lux, D. W. Eckart and R. Tsu, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2800(1992).
- [17] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, *J. Phys.*, **C17**, 6535(1984).
- [18] R. P. Vasquez, R. W. Fathauer, T. George and A. Kser dzow, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1004(1992).
- [19] T. George, M. S. Anderson, W. T. Pike, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2359(1992).
- [20] J. M. Perez, J. Villalobos, P. McNeil, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 563(1992).

EPR Study of Visibly Photoluminescent Porous Si

Jia Yongqiang Fu Jishi Mac Jinchang Wu En

Zhang Borui Zhang Lizhu and Qin Guogang

Department of Physics, Peking University, Beijing 100871

(Received 7 October 1992; revised manuscript received 22 December 1992)

Abstract

Visibly photoluminescent porous Si films and powders have been studied by electron paramagnetic resonance (EPR). In the porous Si films fabricated by anodic etching on crystalline Si substrates of different resistivities and orientations under different anodization conditions, an EPR signal denoted PK6 has been found to come from trigonally symmetric spin centers whose axial directions are along the <111> directions of the substrate crystal. This means that there remains the crystal part in the porous Si. Analysing the symmetry and the g-tensor of PK6, we find it to be most probably the Si dangling bond. In the porous Si powders, an isotropic EPR signal is found to come from the PK6 centers with random orientations.