

多孔硅发强可见光的新物理模型*

秦国刚 贾勇强

北京大学物理系,北京 100871

(1993年3月29日收到;1993年4月5日收到修改稿)

本文提出一个关于多孔硅发强可见光的物理模型:量子限制效应使多孔硅纳米硅粒中的电子-空穴对能量增高与电子-空穴对通过纳米硅粒以外的发光中心复合而发光.在用阳极氧化刚制备或用 HF 酸刚处理过的多孔硅中,硅-氢键特别是多硅烷可能是主导的发光中心,而在经过适当氧化处理后发光比较稳定的多孔硅中,发光中心可能是氧化层中的点缺陷或杂质.

PACC: 7360F,7320,7855

1990年 Canham 发现多孔硅(PS)在室温下就能发射强可见光^[1],至于 PS 发光机制,虽然在世界范围进行了强度很大的研究,至今还是一个争论很激烈的未解决问题.主要的观点有:量子限制(Quantum Confinement,简称 QC)效应^[1],硅氧烯发光^[2],硅-氢键或多硅烷(polysilanes)发光^[3-5],氢化非晶硅发光^[6],徐仲英等认为是化学吸附于 PS 表面的分子发光^[7],陈立登等认为是硅表面一层厚约微米量级的含氢氟的硅氧化物发光^[8]等.我们考察了 PS 发光的大量实验事实并分析了各模型所包含的合理因素,提出一个新的物理模型,它可以定性解释许多实验现象.

本模型的基本点如下:QC 效应使 PS 的纳米硅粒(Nanoscale Si unit,简称 NSU)中的电子-空穴对能量增大到远超过体硅的间接禁带宽(室温下为1.12eV),但 NSU 中辐射复合几率很小,由光激发或电注入的电子空穴向表面扩散,通过其表面处或表面外的发光中心(Luminescence center,简称 LC)复合而发光. NSU 表面又分两种情况(一)为 SiO₂层所覆盖,(二)没有 SiO₂层.在情况一,LC 位于 SiO₂层中,(包括 Si/SiO₂界面及 SiO₂的外表面);在情况二,LC 处于 NSU 表面.

图1示意 PS 中光激发及发光过程,在 NSU 的右方示出情况一中 LC 位于 SiO₂中时的发光过程,左方说明情况二 LC 位于 NSU 表面的发光过程.图2说明 NSU、SiO₂、空洞、LC 与非辐射复合中心的可能配置.

NSU 表面及情况二下 NSU 与 SiO₂界面处的应力与 SiO₂的厚度、密度、结构及对理想化学比的偏离都可能对 LC 的电子态有影响.

上述物理模型的依据是:(1)QC 效应是自然界普遍法则测不准关系的一个必然后果,一定适用于 NSU. PS 是一个包含大量 NSU 的体系,这已被高分辨率电镜实验所直接

* 国家自然科学基金资助项目.

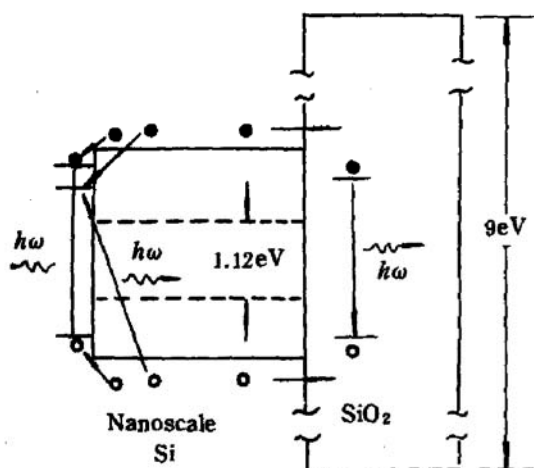


图1 多孔硅的光致发光过程

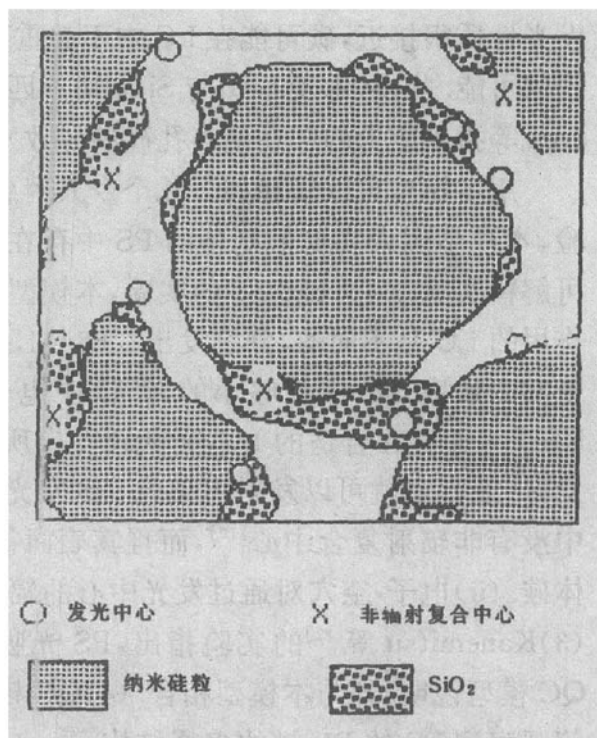


图2 多孔硅的微结构,发光中心与非辐射中心

证实^[9,10],因此在PS中QC效应必然起作用.由图1可以看出,QC效应使NSU的禁带宽度明显增大,再加上一定激发(光或电)就为能量高并有足够密度的电子-空穴对提供了一个源.我们认为电子-空穴对在NSU内的辐射复合几率是很小的.夏建白等的计算表明,对于NSU来说间接带到直接带的转变远未完成^[11].从实验方面看,下面三个实验都很难用电子-空穴对在NSU体内的复合来解释:张树霖等^[12]与杨敏等^[13]都观察到光致发光(PL)峰的钉扎效应,就是在很大范围内改变电解电流密度或其它制备条件,制得的PS的PL峰峰位几乎不变或基本处于两个能量附近.如果采用QC模型,当大幅度增加阳极氧化电流或腐蚀时间时,多孔度随之增加,难于理解为什么发光峰位是不变的. Prokes等曾对多孔硅进行430℃热退火1min和25%HF浸泡1s的循环实验,发现PS的PL峰重复地出现在1.68和1.9eV两个能量位置^[14],但按QC模型,因NSU在氧化与腐蚀过程中不断缩小,PL峰应单调蓝移.(2)非晶或单晶SiO₂中存在发光中心LC^[15-17],NSU中电子与空穴可以通过隧道效应进入其旁的SiO₂层并在它的LC上复合而发光.一个证据是,SiO₂的常见的发光带位于1.9,2.2和2.7eV(相应波长为650,560和460nm)等处,前两者与PS中发光带的能量接近.林军等制备的PS中存在一个位于460nm的发光带^[18],正好与SiO₂中2.7eV发光带一致.另外Vial等测定^[19]650nm发光带的衰减常数约为20μs,与SiO₂中来自于非桥氧空穴中心的位于650nm的发光带的衰减常数10—15μs正好吻合^[15],因而PS中位于650nm发光带的一个候选者是SiO₂中的非桥氧空穴中心.至于情况二下的主导LC,估计它的密度相当高,假如多孔度为60%,每个NSU有1000个硅原子,平均每10个NSU有一个起主导作用的LC,则LC的密度约为 $2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$,只有密度等于或大于此值的杂质才可能出现在起主导作用的LC之中.根据阳极氧化溶液的成分及核分析技术测量,PS中含量最多的杂质是碳、氧、氢和氟^[20].因此在情况二中,LC很可能是硅与碳、氧、氢和氟中一种甚至多种元素的复合物(由于HF:H₂O及HF:H₂O:C₂H₅OH制备的PS的

发光性质很接近,碳可能在 LC 中不起重要作用).不能排除 LC 是过渡元素与稀土元素原子的可能.此外,由于 SiO_2 与 Si 晶格不匹配,在 SiO_2 与 Si 的交界面上存在应力. Friedersdorf 等指出应力的存在使多孔硅的光致发光带蓝移^[21].

用本模型可以解释如下几个令人困惑的 PS 实验:(1)对张树霖等^[12]与杨敏等^[13]的实验,本模型假设在他们制备的 PS 中存在一种(对^[12])或两种(对^[13])起主导作用的 LC 就可解释实验.对 Prokes 等的实验,本模型的解释:热退火后及 HF 酸浸泡后出现的起主导作用的 LC 是不同的,分别发出 1.68 与 1.9eV 发光带.(2)为什么 PS 能发强的可见光?由于 QC 效应,PS 中足够小的 NSU 中电子-空穴对的能量远高于红光光子能量,如果在 NSU 外面存在合适的 LC,光跃迁发生所在的两个能级的能量差对应的光子能量在可见光区,原则上就可以发射可见光. PS 发光效率远较体硅为高的原因是:(i)绝大部分 NSU 中没有非辐射复合中心^[19],而且其表面被氢、氧很好钝化,因此 PS 的非辐射复合远弱于体硅.(ii)电子-空穴对通过发光中心的辐射复合几率远大于体硅的间接带辐射复合几率.(3)Kanemitsu 等^[22]的实验指出,PS 光吸收边的能量比发光峰能量约高 1eV. 这很难用 QC 模型说明,却与本模型相合.(4)QC 模型如果成立,PS 的 PL 应是单一的峰,但鲍希茂等观察到 PS 的 PL 谱的多峰结构^[23],宗柏青等的 PS 电致发光谱含有双峰^[24],本模型用多于一个 LC 起作用就可解释这些实验.(5)Tischler 等报道对用阳极氧化方法刚制备出的 PS 在大气中连续进行激光辐照的初期 PL 迅速退化^[25],其机制不明.我们结合 PL 和红外光谱研究激光辐照下 PS 的 PL 退化^[26],发现 PL 退化到一定程度后基本稳定、甚至缓慢上升.本模型的解释是:刚制备的 PS 表面为氧化层覆盖的百分比小,氧化层也薄,大部分 NSU 表面为氢所钝化,这时起主导作用的 LC 中含氢与硅,很可能是硅-氢键或多硅烷($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$).在有氧的条件下对 PS 进行激光辐照有三方面作用:(a)促进 NSU 表面氧化,(b)造成硅-氢键断裂,(c)在氧化层的外侧或外面造成含氧的非辐射复合中心.(a)与(b)两种作用已为红外光谱和光电子能谱实验证实^[26],而(c)是我们假设的,并认为这是 PL 退化的主要原因.在激光照射下 PL 退化速率远比硅-氢键密度的下降速率为快,这事实并不排斥硅-氢键发光说,事实上,PL 退化的主要原因是非辐射复合中心增加,硅-氢键减少仅是次要原因.较长时间激光辐照下,NSU 表面氧化层变厚,覆盖率也增加,这时氧化层中 LC 的作用就相对增加;由于氧化层变厚,电子空穴隧穿过氧化层然后在氧化层外的非辐射复合中心上复合的几率大幅度减少,发光强度趋于稳定.实验证明,大气中存放十个月后,硅-氢键已全部消失,但 PS 仍有强的可见光发光^[26],并不能以此为理由反对硅-氢键或多硅烷发光.实际上这时硅-氢键与多硅烷已消失殆尽,当然不再对发光有贡献,但不能由此否定它们在激光辐照初期曾经发过光.硅-氢键特别是多硅烷在激光辐照初期可能起主导作用,光照或长期存放导致它们的密度急剧减少,而氧化层中(包括 Si/ SiO_2 界面上)的 LC 增长,后者遂起主导作用.

我们认为存在高能电子-空穴对的源和电子-空穴对通过 LC 复合发光也是除 PS 以外其它多种硅基可见光发光材料的共同发光机制,将另文阐述.

参 考 文 献

[1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046(1990).

- [2] M. S. Brandt, *et al.*, *Solid State Commun.*, **81**,307(1992).
- [3] C. Tsai, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**,1700(1992).
- [4] S. M. Prokes, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**,13788(1992).
- [5] M. B. Robinson, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**,1414(1992).
- [6] D. J. Wolford, *et al.*, *Physica*, **117B** & **118B**,9220(1983).
- [7] Z. Y. Xu, M. Gal and M. Gross, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1375(1992).
- [8] 陈立登等,科学通报,1992年第21期,p.194.
- [9] M. W. Cole, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**,2800(1992).
- [10] 鲍希茂等,半导体学报,14卷(1993).
- [11] J. B. Xia and Y. C. Chang, 将发表.
- [12] 张树霖等,〈发光多孔硅材料1993年度研讨会论文集〉(简称文集) p. 64.
- [13] 杨敏等,〈文集〉 p. 10.
- [14] S. M. Prokes, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**,1447(1992).
- [15] L. N. Skuja and A. R. Silin, *Phys. Stat. Sol.*, (a)**56**,K11(1979).
- [16] J. H. Stathis and M. A. Kastner, *Phys. Rev.*, **B35**,2972(1987).
- [17] C. Itoh, T. Suzuki and N. Itoh, *Phys. Rev.*, **B41**,3794(1990).
- [18] 林军,张伯蕊,张丽珠,秦国刚,将发表.
- [19] J. C. Vial, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**,14171(1992).
- [20] C. Ortega, *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B45**,622(1990).
- [21] L. E. Friedersdorf, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**,2285(1992).
- [22] Y. Kanemitsu, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**,2446(1992).
- [23] 鲍希茂等,〈文集〉 p. 97.
- [24] 宗柏青等,〈文集〉 p. 54.
- [25] M. A. Tischler, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **60**,639(1992).
- [26] 张丽珠等,〈文集〉 p. 59.

A New Physical Model for Strong Visible Luminescence of Porous Si*

Qin Guogang and Jia Yongqiang

Department of Physics, Peking University, Beijing 100871

(Received 29 March 1993; revised manuscript received 5 April 1993)

Abstract

Having considered a lot of experimental results of visible luminescence from porous Si and rational points of view of previous physical models, we present a new model for the strong luminescence of porous Si: Quantum confinement effect increases the energy of electron-hole pairs inside nanoscale Si units, and electron-hole pairs recombine to emit light through luminescence centers outside the nanoscale Si units. The new model can qualitatively explain many experiments of luminescence of porous Si.

PACC: 7360F, 7320, 7855

* This work is supported by National Natural Science Foundation of China.