

多孔硅发光——纳米硅量子海绵 中的量子约束

翁渝民 宗祥福 张仁俊 陈 一 张武宁 范志能

(复旦大学材料科学研究所, 上海, 200433)

摘要: 多孔硅的发光是源自其最表面层, 该层是非晶态的. 本研究揭示其结构是随机分布在此表面的纳米尺度的硅. 多孔硅的微结构好象量子海绵, 没有观察到“线”状结构, 是一种无序材料. 多孔硅的发光极象是由于这种纳米硅原子簇中的量子限制.

关键词: 多孔硅, 纳米硅, 量子海绵, 量子约束.

引言

Si自取代 Ge 以来, 在晶体管电路、大规模集成电路、超大规模集成电路中的进展一直很顺利. 可以断言, 在今后相当长的一段时间内, 它仍将是主要的集成电路衬底材料. 但在光电子领域, 专家们以往都认为仍将以化合物半导体材料为主. 这是因为间接能隙材料 Si 在室温下的禁带宽度为 1.1 eV, 它在 $1.1\mu\text{m}$ 处有一个发光效率极低 (10^{-6} 以下) 的光致发光带. 所以人们一直认为不可能用 Si 作为可见光波段的发光材料. 与化合物半导体材料相比, Si 明显具有廉价、材料质量高以及平面工艺成熟等优点. 所以, 如果 Si 系材料能高效率地发射可见光, 它在光电子领域中将会有极广泛的应用前景.

1990 年, Canham 首次报道了用简单的阳极氧化工艺制备的多孔硅, 在室温下获得高效率的可见光荧光发射的实验结果^[1]. 该发现使 Si 有可能成为最吸引人的、制作可见光发光二极管、甚至是激光二极管的有用材料. 此后, 多孔硅的研究便蓬勃开展, 很快地形成了研究热点. 在短短两年多时间内, 科学家们在多孔硅研究中取得的成果已远远超过以往 30 年的总和.

但是, 至今人们对它的发光机理仍不清楚. 除了 Canham 等认为是由于高孔度的多孔硅形成了一维量子线阵结构之外^[1], 也发表了其它一些模型和机理来解释其发光现象.

本研究报道了我们关于多孔硅发光机理的最新实验结果.

1 实验

实验所用的多孔硅样品是在 $10\ \Omega\text{cm}$ 的 P-P⁺ 外延片上用阳极氧化方法制备的. 外延层厚度约 $7\ \mu\text{m}$, 背面蒸 Al 以保证在电化学反应时有良好的欧姆接触. 阳极氧化装置与文献 [2] 所报道的类似: 以 Pb 片为阴极, Si 片作为阳极, 水平放置在阳极氧化溶液 HF (48Wt%): 酒精 = 1:3 (体积比) 中, 阳极氧化电流密度恒定在 $50\ \text{mA}/\text{cm}^2$, 氧化时间为 5 min.

光致发光测量采用典型的实验系统^[3], 样品用 365 nm 紫外灯光或来自氩离子激光器的 514.5 nm (或 488 nm) 激发, 功率密度 $\sim 100\ \text{mW}/\text{cm}^2$. 来自多孔硅的光致发光通过 1 m 光栅单色仪分光后, 经非致冷的 EMI 9558 光电倍增管接收, 然后送至 5106 型锁定放大器接收放大, 再用 IBM PC/XT 机进行数据处理.

多孔硅的微结构用透射电镜 (TEM) 和扫描电镜 (SEM) 进行分析.

2 结果和讨论

图 1 是用 TEM 对多孔硅进行剖面分析的结果. 其中图 1(a) 为多孔硅的横截面形貌, 图中右下侧是衬底. 由图可以清楚地看到, 多孔硅最表面层为厚 $\sim 1\ \mu\text{m}$ 的非晶组织, 下面则是疏松层. 多孔硅与衬底间的界面很不平整, 呈波纹状. 图 1(b) 所示的选区电子衍射图进一步显示了多孔硅最表面层是非晶结构. 由于多孔硅表面层中原子结构的非周期性排列, 导致其衍射图像形成了照片所示的完全弥散的晕环状图像. 照片中 4 个扁形点是由于选区时电子束束径太粗, 导致疏松层对衍射的贡献.

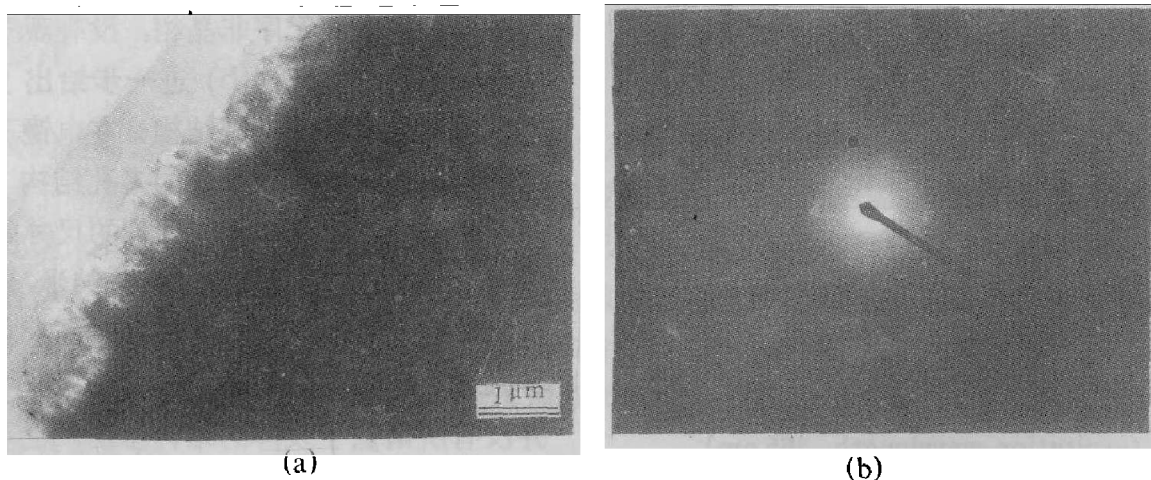


图 1 多孔硅剖面的 TEM 分析结果

(a) 多孔硅剖面的 TEM 显微形貌; (b) 图 a 中最表面层选区电子衍射像

Fig. 1 The TEM-analyzed results for cross-section of porous silicon
(a) TEM micrograph (b) Electron diffraction pattern of the topmost layer in (a)

用 SEM 对多孔硅表面层的观察也进一步证明了这一点.

图 2 是不同放大倍数下显示的多孔硅表面的 SEM 形貌像, 由图可以更清楚地看到, 多孔硅表面为龟裂状无序非晶组织, 但又不同于我们用非晶硅 (α -Si) 进行 SEM 分析所得的表面形貌. 用 TEM 和 SEM 对多孔硅进行剖面分析, 都没有观察到“线”或“柱”形硅的结构特征.

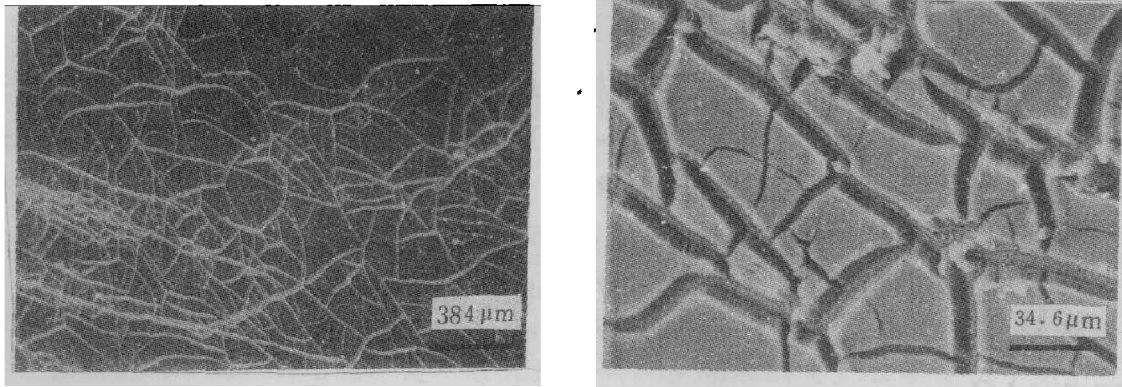


图 2 不同分辨率的多孔硅表面的 SEM 分析结果
Fig. 2 The SEM-analyzed results for surface of porous silicon at different spatial resolutions

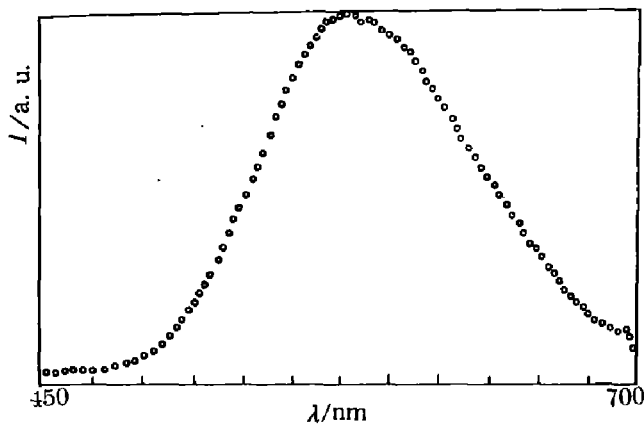


图 3 多孔硅在室温下的光致发光光谱
(激发波长 365 nm)
Fig. 3 The photoluminescence spectrum of porous silicon at room temperature (excitation wavelength: 365 nm)

图 3 例示了在 365 nm 紫外光激发下, 多孔硅的发光光谱. 实验发现^[4], 无论是在紫外光、还是在可见光激发下, 多孔硅的 PL 谱几乎与激发光波长无关.

用 TEM 观察了多孔硅表面的结构. 图 4(a) 是电子衍射照片. 可以清楚地看到其结构是典型的无序非晶相, 没有观察到单晶相的存在. 图 4(b) 进一步给出了我们观察到的 TEM 微细结构: 在电镜下可以清晰地显示出纳米尺度的多孔结构, 诸孔互相连通, 呈海绵状. 颗粒的尺寸约在 2~5 nm 左右, 大部分为二点几纳米, 颗粒随机排列, 颗粒与颗粒之间几乎不存在间界区域. 正如一般的纳米硅薄膜一样^[5], 并没有所谓量子线阵的结构特征, 也不同于一般的 α -Si 的结构形貌.

实验发现, 在阳极氧化过程中, 在电化学槽中 HF 溶液表面悬浮的极薄 (数百纳米) 的粒子层, 在紫外光照射下, 同样可发出很明亮的光致发光. 我们仔细地把它们沉积在载波片上, 依然可观察到稳定的、明亮的荧光. 对此微粒进行 TEM 分析, 得到类似于图 4 的结

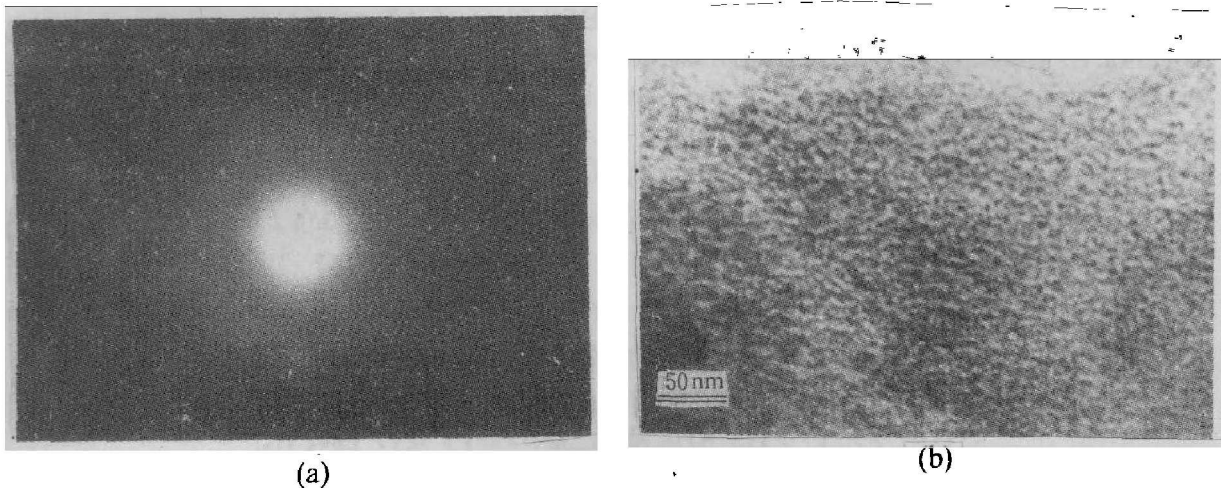


图 4 多孔硅表面的 TEM 分析结果

(a) 电子衍射图; (b) TEM 像

Fig. 4 The TEM-analyzed results for surface of porous silicon
(a) Electron diffraction pattern; (b) TEM micrograph

果. 我们认为这些微细的粒子团正是阳极氧化过程中从多孔硅表面剥落下来的表面层, 也正是产生多孔硅发光的“元”.

众所周知, 我们实验中所用的 365 nm 紫外激发光在单晶 Si(*c*-Si) 中的吸收系数高达 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ [6], 而在多孔硅中的吸收则比在单晶硅中大得多 (约高 1 个数量级) [7], 比非晶硅 (α -Si) 则要高 2 个数量级, 而且具有既不同于 *c*-Si 又不同于 α -Si 的吸收特性. 因此, 可以认为多孔硅的光致发光主要来自其最表面层 (至多 $1 \mu\text{m}$ 厚) 的贡献, 即来自我们实验中所观察到的非晶表面层的贡献. 而这种非晶薄层又不同于普通非掺杂 α -Si, 它的发光波长可通过改变阳极氧化条件予以调节 [4].

3 结论

我们的实验表明: 多孔硅光致发光主要来自其最表面层的贡献, 此表面层是非晶相的, 但不同于一般的 α -Si, 是由大量纳米硅粒组成的量子海绵状结构, 多孔硅发光很可能是源自此纳米硅材料中的量子尺寸限制效应 [8]. 我们认为, 正是多孔硅表面层中纳米硅尺寸的离散性, 造成了发光谱线的展宽. 我们没有观察到量子线阵存在的实验依据. 更确切地说, 发光多孔硅是一种纳米结构的 Si 无序固体材料. 建筑在传统周期晶格基础上的电子-空穴输运机理已不再适用于多孔硅. 可以预期将观察到反常的输运特性. 有关的实验结果我们将另文发表.

参考文献

- 1 Canham L.T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:1046~1048
- 2 Takashi Unagami, Masahiro Seki. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, **125**:1339~1344

- 3 宗祥福, 翁渝民, 胡鑫根. *复旦学报(自然科学版)*, 1987, **26**:355~357
- 4 宗祥福, 翁渝民, 范志能, 郑庆平. *红外与毫米波学报*, 1992, **11**:159~161
- 5 Chen Lingrong, Tauc J. *Phys. Rev.*, 1989, **B39**:5121~5127
- 6 Koyama H, Koshida N. *Extended Abstracts 1991 Solid State Devices and Materials*, Tokyo: Bussiness Center for Academic Societies, 1991, p.314
- 7 Koyama R, Araki M, Yamamoto Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**:3606~3610
- 8 Takagi H, Ogawa H, Yanazaki Y et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**:2379~2380

LUMINESCENCE FROM POROUS SILICON— QUANTUM CONFINEMENT IN QUANTUM SPONGE OF NANO-SIZED SILICON

WENG YUMIN, ZONG XIANGFU, ZHANG RENJUN,
CHEN YI, ZHANG WUNING, FAN ZINENG

(*Materials Science Institute of Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: It was found that the luminescence of porous silicon originates from its topmost surface layer, which is regarded as an amorphous layer. Results of this study reveal that the structure consists of nano-sized silicon which is randomly distributed throughout the topmost surface layer of porous silicon. The microstructure of porous silicon looks like a quantum sponge. Not any wirelike structure was observed. Porous silicon is a kind of disorder material. The luminescence from porous silicon is most likely to be due to the quantum confinement in this nano-sized silicon clusters.

Key words: porous silicon, nano-sized silicon, quantum sponge, quantum confinement.