

高效可见光发射多孔硅的红外光致发光表征

周咏东

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

金亿鑫 宁永强

(中国科学院长春物理研究所, 吉林, 长春, 130021)

摘要 研究了77K下高效可见光发射多孔硅材料的红外光致发光光谱,并对多孔硅表面的硅晶体完整性作了分析和表征。

关键词 多孔硅,光致发光,晶体完整性,深能级。

引言

由于硅晶体的窄带隙、间接带导致硅材料只能发射很弱的近红外光,其带间跃迁的量子效率只有 10^{-6} ,所以不能获得有价值的硅体材料发光器件,这就给硅工艺的光电集成设置了一道难以逾越的障碍。人们试图通过离子注入稀土元素在硅晶体中形成稀土发光中心,将硅晶基质的导带电子能量传递到稀土中心,通过稀土中心的有效发光来实现有效的硅基光发射;也有人试图用先进的材料生长技术(如MBE等),制备Ge-Si量子阱超晶格材料,利用能带工程和量子限制效应改变Si体材料的能带结构,实现有效的硅基发光。这些方面的工作取得了一些有意义的进展,但距实用还有很大的距离。

1990年英国科学家Canham报道了用简单的电化学腐蚀法制备的多孔硅可以发射高效的可见光致发光^[1],并提出多孔硅的这种奇异的高效可见光发射起源于其表面形成的纳米尺寸的硅晶柱(粒)中载流子的量子限制效应,这一报道引起了轰动。人们对Canham报道的兴趣不仅在于多孔硅可产生高效可见光致发光,更主要的在于其对多孔硅发光的量子限制效应解释模型。如果真是这样,就可以通过多孔硅发光实现硅材料发光,而且可获得高效电致发光多孔硅器件。这就给全硅光电集成开辟了一条可行之路,同时多孔硅也能实现简单、廉价的全色显示。

但是对多孔硅高效可见光致发光机理的争论并没有明确的结论,很多实验小组并不同意Canham的解释模型。本文在前期对多孔硅发光机理研究的基础上^[2~4],对多孔硅表面的硅晶体进行了低温红外光致发光研究。实验表明,多孔硅表面的硅晶体晶格完整性很差,电

化学腐蚀在硅晶体的禁带中引入了一系列深能级,并且,这些深能级的形成与多孔硅制备的电化学腐蚀条件有关.

1 实验

1.1 样品制备

所用单晶硅片为 n 型单面抛光,电阻率为 $10\sim 12\Omega\cdot\text{cm}$,晶向为(111),电解液用含量不少于40%的氢氟酸和无水乙醇以1:1配制而成,在硅片的未抛光面上蒸铝引线后用石蜡封好,硅片的抛光面在电化学腐蚀过程中用250W 红外灯照射激发,使电化学过程得以顺利进行.样品 A 的电化学腐蚀电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,腐蚀时间为25min;样品 B 的电化学腐蚀电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,腐蚀时间为20min;样品 C 的电化学腐蚀电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,腐蚀时间为20min.

1.2 光谱测试

用光源为25mW 的氦氖激光器产生的632.8nm 激光,经载波器、光学系统后照射到待测样品表面(样品用液氮冷却至77K),样品产生的荧光经聚光透镜采集后经滤光片进入 M1 P-2型光栅光谱仪,分光后的信号光用 EO-817L 型 Ge 探测器探测转变成电信号,经5101型锁相放大器放大后输入7040A 型 X-Y 记录仪绘出光谱.

样品的可见光致发光实验及其结果见文献[2,3].

2 结果与讨论

图1中曲线(a)为用光谱测试系统测定的77K 单晶硅片的近红外光致发光光谱.从图1可知,样品产生很弱的红外光致发光,其光谱在 $1.04\mu\text{m}$ (1.19eV)处出现一宽带,在 $1.09\mu\text{m}$ (1.134eV)和 $1.13\mu\text{m}$ (1.094eV)处分别出现两弱发光峰,在 $1.13\mu\text{m}$ 发光峰的长波方向(低能端)无发光峰.

图1中的谱线(b)、(c)、(d)分别为多孔硅样品 A、B、C 的77K 近红外光致发光光谱.光谱(a)中出现的单晶硅 1.04 、 1.09 和 $1.13\mu\text{m}$ 光致发光峰均未在多孔硅红外光致发光光谱中出现,但3个多孔硅样品的光致发光谱均在 $1.13\mu\text{m}$ 的长

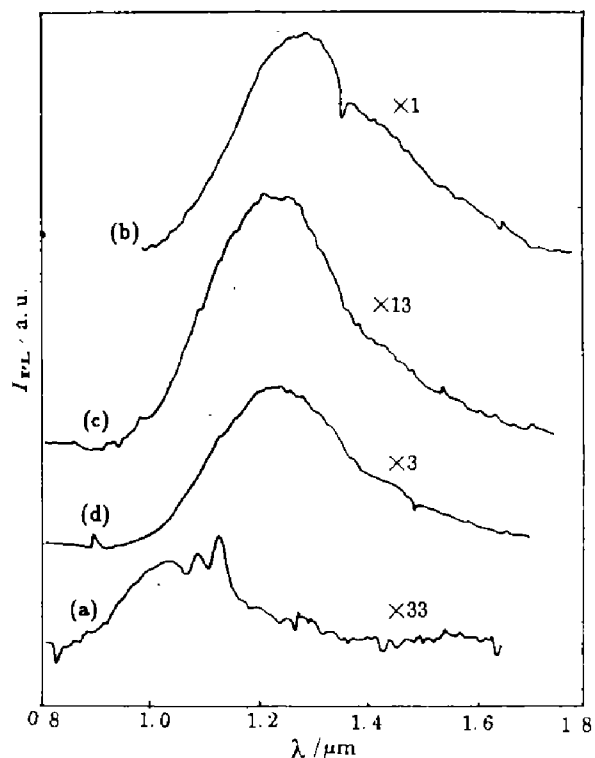


图1 单晶硅片和多孔硅样品 A、B、C 的77K 红外光致发光光谱

Fig. 1 The infrared PL spectra at 77K of the silicon crystalline wafer and the porous silicon samples A, B and C

波方向出现一很宽的强光致发光谱带. 光谱(b)在 $1.3\mu\text{m}$ (0.95eV)处出现一半高宽为 $0.326\mu\text{m}$ 的宽谱带. 光谱(c)在 $1.246\mu\text{m}$ (0.995eV)处出现一半高宽为 $0.29\mu\text{m}$ 的宽谱带, 光谱(d)在 $1.245\mu\text{m}$ (0.996eV)处出现一半高宽为 $0.284\mu\text{m}$ 的宽谱带.

图1中光谱(a)最弱, 因为硅单晶是一种间接带隙材料, 谱图中的 $1.09\mu\text{m}$ (1.13eV)发光峰可能来自 Si 单晶的带间跃迁发光, 而 $1.13\mu\text{m}$ (1.094eV)发光峰可能是从施主 P 的杂质能级态跃迁到价带的深跃迁发射. 在 $1.13\mu\text{m}$ 的长波方向无发光峰, 这表明样品的晶体完整性非常好, 没有出现太多的晶格不完整性产生的深能级.

在图1的3个多孔硅样品的光致发光光谱中观察不到单晶硅的带间跃迁峰和施主能级到价带的深跃迁峰, 而在长波(低能)方向产生了较强的发射谱带, 说明样品表面的硅晶中产生了大量杂质和缺陷. 这些杂质和缺陷在禁带中产生了大量的局域态, 正是这些局域态组成了丰富的深能级. 从光谱(b)、(c)、(d)中宽谱带的峰值位置的差异可以看出: 随着制备多孔硅的阳极氧化的加剧(腐蚀时间加长、电化学腐蚀电流密度增大), 多孔硅红外波段光致发光光谱宽带的峰值位置将向长波方向发生移动, 且谱带半高宽也变宽. 这说明电化学腐蚀越严重, 硅晶体中产生的深能级越深、越丰富, 晶体完整性也越差.

表1总结了不同电化学腐蚀条件下制备的样品在77K 温度下的红外光致发光情况.

表 1 各样品电化学腐蚀条件及其77K 红外光致发光情况

Table 1 The summary of the anodization conditions and the photoluminescence spectra of the samples

样品号	电化学腐蚀电流密度 (mA/cm^2)	腐蚀时间 (min)	PL 谱峰值位置 (μm)	PL 峰半高宽 (μm)	发光相对强弱
A	20	25	1.3	0.326	强
B	20	20	1.246	0.29	强
C	10	20	1.245	0.284	强
C-Si	0	0	1.04		弱
	0	0	1.09		弱
	0	0	1.13		弱

3 结论

多孔硅77K 红外光致发光实验结果表明, 由于电化学腐蚀在样品表面引进了大量的杂质, 产生了大量的晶格畸变, 这些杂质和晶格畸变在硅晶体中产生了大量的局域态, 形成了深能级. 由于深能级的存在, 使得晶体硅的带间跃迁和施主能级到价带的深跃迁几率减小, 但导带电子通过一系列电化学过程中产生的深能级与价带空穴复合, 发射光子, 在单晶硅带间跃迁和原深跃迁峰的长波方向产生了新的宽谱带光发射. 电化学腐蚀越严重, 产生的深能级越丰富, 深能级在禁带中的位置越深. 总之, 光致发光对晶体的表征实验表明发光多孔硅表面的硅晶体完整性不好.

参考文献

- 1 Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10):1046.
- 2 周咏东, 金亿鑫, 宁永强, 等. *科学通报*, 1994, **39**(8):699.

- 3 Zhou Yongdong, Jin Yixin, Ning Yongqiang. *Journal of Luminescence*, 1994, **60-61**:404.
- 4 Zhou Yongdong, Jin Yixin, Ning Yongqiang, et al. *Extended Abstracts of the 1993 International Conference on Solid State Devices and Materials*, Makuhari, 1993:639

THE IR PHOTOLUMINESCENCE CHARACTERIZATION OF THE EFFICIENT VISIBLE LIGHT-EMITTING POROUS SILICON

Zhou Yongdong

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Jin Yixin Ning Yongqiang

(Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130021, China)

Abstract The infrared photoluminescence spectra at 77K of efficient visible light-emitting porous silicon samples are studied. The perfection of silicon crystal on the surface of the porous silicon is analyzed and characterized.

Key words porous silicon, photoluminescence, crystal perfection, deep levels.