

# 氧与激光辐照对多孔硅光致发光 光谱的影响\*

段家恫 毛晋昌 张丽珠 张伯蕊 秦国刚

(北京大学物理系, 北京, 100871)

**摘要:** 将化学腐蚀后的多孔硅样品分别置于大气和氧气中, 用激光连续辐照其表面. 观察到多孔硅的光致发光光谱峰位随辐照时间增加发生蓝移, 最后达到稳定, 在真空中作同样处理的多孔硅光致发光峰位却没有移动. X 射线光电子谱测量结果表明, 在大气及氧气中激光辐照的多孔硅层内并未探测到二氧化硅, 结合红外吸收光谱实验, 认为蓝移的原因可能是氧置换了多孔硅内表面的硅, 出现 Si—O—Si 结构的结果.

**关键词:** 多孔硅, 光致发光, 氧与激光辐照.

## 引言

二十世纪 80 年代以来, 关于多孔硅材料的微结构、形成机制<sup>[1~4]</sup>和各种物理特性<sup>[5~9]</sup>等已有很多报道. 近两年来, Canham<sup>[10]</sup>和 Lehmann 等<sup>[11]</sup>提出: 多孔硅 (PS) 是尺寸足够小的硅的骨架, 对载流子有量子限制效应, 使硅的有效禁带宽度增加, 室温下在近红外到可见光区域有较强的光致发光 (PL) 现象和特性等<sup>[12]</sup>. 此后, 又有很多人做了有关多孔硅光致发光的研究工作<sup>[13~17]</sup>. 我们在实验中发现, 在室温大气中, 用激光不断辐照 PS 表面时, 其 PL 光谱发生蓝移. 为了弄清蓝移的原因, 判断是不是空气中的氧在起作用, 以及是不是内表面氧化作用造成了 PS 的 PL 光谱蓝移. 我们除了在大气中用激光连续辐照 PS 表面外, 还在纯氧及真空中进行了同样的实验. 又结合 X 射线光电子谱 (XPS) 的测量, 以确定是否存在二氧化硅. 目前, 对 PS 的可见光机制的问题仍有争论, 我们希望本研究将有助于 PS 发光机制的讨论.

## 1 实验技术

### 1.1 PS 层的制备

选用电阻率为 10  $\Omega\text{cm}$ 、晶向为  $\langle 100 \rangle$ 、厚度约为 500  $\mu\text{m}$  的 P 型硅单晶片作为原材

本文 1992 年 6 月 22 日收到, 修改稿 1992 年 7 月 16 日收到.

\* 国家教委博士点基金资助课题.

料制作多孔硅层. 其正面经机械抛光成镜面. 背面蒸铝后在略高于硅-铝合金温度下, 在  $N_2$  气氛中进行合金化, 以获得良好的欧姆接触.

制备 PS 所用阳极氧化装置与 Turner<sup>[18]</sup>的报道类似. 以铂片为阴极, 硅片作阳极, 水平放置在阳极氧化溶液(电解液)  $HF(48wt. \%):H_2O = 1:1$  (体积比) 中. 阳极氧化电流为稳恒电流, 电流密度为  $50 \text{ mA/cm}^2$ . 阳极氧化在黑暗中进行, 2 min 后断电, 并且不立即将样品取出, 继续在原电解液中进行化学腐蚀 1 min 后, 用滤纸吸干表面残存的电解液, 然后进行 PL 测量. 实验所用的三个试样均在以上相同条件下制备和处理.

## 1.2 室温下 PS 层的 PL 光谱测量

PL 光谱测量使用氩离子激光器 488.0 nm 谱线作为激发光源, 功率约为  $150 \text{ mW}^*$ . 未聚焦的激光束连续辐照在 PS 样品表面(辐射功率密度约为  $2.1 \text{ W/cm}^2$ ), 每隔 10 min 测一条 PL 光谱线, 光谱由 HRD1 光栅(600 条/min)单色仪分光和由 S-1(致冷至  $-40^\circ\text{C}$ )光电倍增管接收, 信号经锁相放大器后记录. 所有光谱都经过光谱灵敏度响应修正.

样品 1 在大气中进行 PL 测量. 样品 2 在纯氧中测量 PL, 测量前先将样品室抽真空(约 1 Pa), 然后通以经过冷阱的纯氧, 实验中氧的压强约为  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ . 样品 3 在真空中测量 PL, 真空度约为 1 Pa.

## 1.3 XPS 测量

使用 PHI550 多功能电子能谱仪对三个试样的 PS 层原始表面和去层  $100 \text{ \AA}$  以后的表面进行 XPS 测量. 仪器参数为: 镁靶 400 W, 能量分辨率为 1 eV, 深层剖析时真空度约保持在  $10^{-5} \text{ Pa}$ .

# 2 实验结果

对上述三个样品分别测量在激光连续辐照下 PL 光谱随时间的变化. PL 光谱峰位和发光峰高随时间的变化分别示于图 1(a)、(b) 中. 样品 1 在空气中的 PL 光谱峰位随时间增长发生蓝移, 最后稳定在 1.68 eV, 其发光峰高先减小, 在 50 min 内衰减到初始的 71%, 然后随时间增加. 样品 2 在氧气中被连续辐照, 在通氧初期, 其 PL 光谱即迅速蓝移, 因而测得的第一条 PL 谱线(光照 10 min 后测完)的峰位(1.63 eV)已经比样品 1(空气中)的第一条 PL 谱线(峰位在 1.58 eV)明显蓝移, 50 min 后, 峰位移到 1.68 eV, 不再变化; 其发光峰高在前 50 min 内衰减较快, 达初始的 60%, 而后衰减变缓. 样品 3 在真空中被激光连续辐照, 其峰位在 1.57 eV 能量位置处基本不随时间改变; 其发光峰高随时间略有增长, 但增长幅度小于样品 1 在光照 50 min 后发光峰高增长的幅度.

在距表面  $20 \text{ \AA}$  及距表面  $100 \sim 120 \text{ \AA}$  厚度以内, XPS 测量仅发现有 Si 的 2p 峰(结合能位于 99 eV 附近), 但未发现应位于 103 eV 附近的二氧化硅的峰.

# 3 讨论

样品在空气中和纯氧中的 PL 光谱峰位有蓝移发生, 而在真空中 PL 峰位无蓝移, 说

\*使用较低功率(如 20 mW)可得到相同的 PL 变化规律, 只是 PL 光谱需经 2h 以上方能达到稳定.

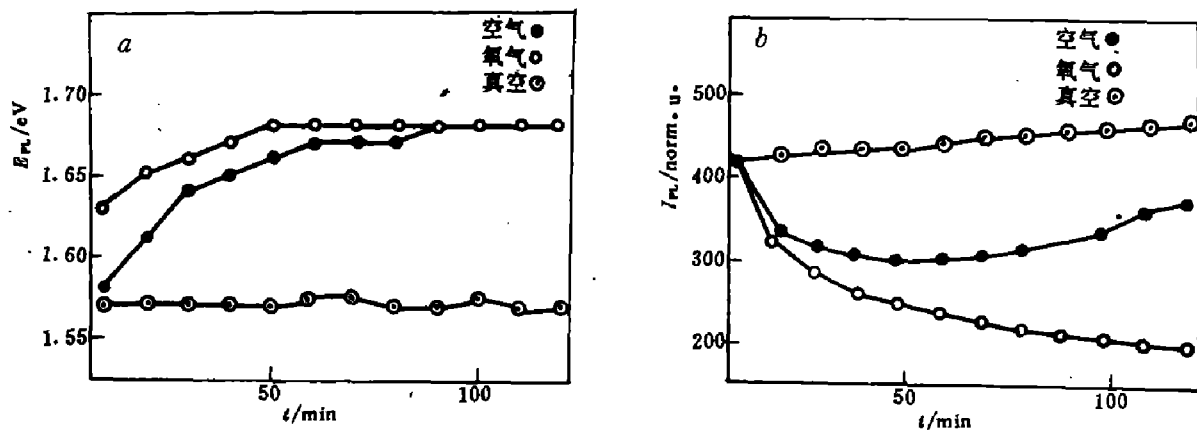


图 1 PS 样品分别置于空气、氧气和真空中的 PL 光谱随激光辐照时间的变化

(a) PL 光谱峰位随辐照时间的变化; (b) PL 光谱峰高随辐照时间的变化

Fig. 1 Variations of the PL spectra of PS specimens with the time of laser illumination in atmosphere, oxygen and vacuum, respectively.

(a) the variation of the peaks positions of PL spectra with the time of illumination

(b) the variation of the peaks intensities of PL spectra with the time of illumination

明氧在 PS 的 PL 光谱蓝移中起了重要作用. 假设 PS 在近红外到可见光波段的 PL 是量子尺寸效应的结果, 则蓝移对应于量子线尺寸的缩小. 由对方柱形量子线边长的估算<sup>[16]</sup>可知, 本实验中量子线边长由 2.8 nm 变细至 2.5 nm.

Canham 等<sup>[12]</sup>对在空气中长期存放的 PS 做了观察, 发现多孔度为 70% 的 PS (原材料为 30~50  $\Omega\text{cm}$  电阻率的 P-Si) 暴露于空气中 10 周后, 其 PL 峰位蓝移约 100 meV, PL 强度比原来减弱. 他们认为, 室温下的氧化作用既减小了 PS 的硅的骨架尺寸, 又削弱了氢对表面的钝化, 因而发生了 PL 峰位蓝移和强度减弱.

Shih 等<sup>[13]</sup>研究了热氧化作用下的 PL 光谱, 发现样品置于 700 $^{\circ}\text{C}$  高温下通干氧 5 min 后, 峰位从 1.7 eV 移到 2.0 eV. 他们也认为 PL 峰位的蓝移是由于氧化作用使量子线尺寸变细. 我们与 Canham 等和 Shih 等在不同的条件下都看到了 PS 的 PL 光谱的蓝移. Canham 等使用的是在无激光辐照长期存放的 PS 样品, 我们则使用短时间有光照的 PS 样品, 而 Shih 的 PS 样品经过高温氧化.

在我们实验中, XPS 测量在 PL 光谱蓝移的 PS 层中并未探测到二氧化硅, 因而我们观察到的蓝移不能用多孔硅表面生成二氧化硅来解释. 我们认为有两个可能的原因: 一是氧化作用在多孔硅表面形成  $\text{SiO}_x$  ( $x \neq 2$ ), 红外吸收光谱测量表明形成的很可能是 Si—O—Si 结构<sup>[19]</sup>, 这说明很可能是氧原子在激光的促进下置换了硅原子, 在多孔硅表面形成 Si—O—Si 结构, 导致量子线变细; 二是氧、氟在激光作用下侵蚀硅量子线, 使之变细, 造成了 PL 峰位蓝移. 我们倾向前者.

至于 PL 发光峰高在纯氧中下降的现象与 Tischler<sup>[14]</sup>报道的结果类似. 我们在另一项工作中<sup>[19]</sup>发现, 空气中长期存放的 PS 样品的红外吸收谱中, Si—O—Si 等与氧有关的红外吸收峰明显增加, 同时, PL 峰高大幅度下降. 结合本实验结果, 似乎说明氧的存在可能促使在 PS 内表面形成某种非辐射复合中心.

## 4 结论

我们的实验说明, 氧在 PS 的 PL 光谱蓝移中起到重要作用. XPS 测量表明我们观测到的 PL 的蓝移现象不是多孔硅内表面生成  $\text{SiO}_2$  的后果. 我们认为蓝移的可能原因是多孔硅内表面在光照作用下氧原子置换了硅原子生成  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , 也可能是氧、氟在光照作用下腐蚀硅骨架, 使量子线变细的结果. 我们倾向于前者.

**致谢:** 作者对中国科学院半导体研究所余觉觉、王维明和蔚燕华等同志在 XPS 测量中给予的帮助和有益的讨论表示感谢.

## 参考文献

- 1 Beale M I J, Chew N G, Uren M J et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**(1):86
- 2 Searson P C. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(7):832
- 3 Watanabe Y, Arita Y, Yokoyama T et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122**(10):1351
- 4 Harino R, Bomchil G, Barla K et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**(8):1994
- 5 Young I M, Beale M I J, Benjamin J D. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**(12):1133
- 6 Koyama H, Koshida N. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**(1):254
- 7 Ronga I, Bsiesy A, Gaspard F et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**(5):1403
- 8 Lehmann V, Foll H. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**(2):653
- 9 Yota J, Burrows V A. *J. Appl. Phys.*, 1991, **69**(10):7369
- 10 Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10):1046
- 11 Lehmann V, Gosele U. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(8):857
- 12 Canham L T, Houlton M R, Leong W Y et al. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(1):422
- 13 Shih S, Tsai C, H. Li K H et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(5):633
- 14 Tischler M A, Collins R T, Stathis J H et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(5):639
- 15 Zheng X L, Wang W, Chen H C et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(8):986
- 16 张丽珠, 段家抵, 张伯蕊等. *半导体学报*, 1992, **13**(3):193
- 17 Xu Z Y, Gal M, Gross M. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(11):1375
- 18 Turner D R. *J. Electrochem. Soc.*, 1958, **105**(1):402
- 19 张丽珠, 毛晋昌, 张伯蕊等. *半导体学报*, 待发表

## EFFECT OF OXYGEN AND LASER ILLUMINATION ON PHOTOLUMINESCENCE OF POROUS SILICON

Duan Jiaqi, Mao Jinchang, Zhang Lizhu, Zhang Borui, Qin Guogang

*(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)*

**Abstract:** Porous silicon (PS) samples treated by chemical etching were illuminated with laser uninterruptedly in atmosphere and oxygen, respectively. The photoluminescence (PL) band of porous silicon exhibited a continuous blue shift with the time of illumination, at last it reached a stationary value. In vacuum, the sample was treated in the same way as mentioned above. But its PL band showed no shift. X-ray photoelectron spectroscopy showed that no  $\text{SiO}_2$  was detected in the two PS layers which were illuminated in atmosphere and oxygen, respectively. Combining it with the infrared absorption spectra measurement it is suggested that the blue shift of the PL band was attributed to the replacement of Si atom on the inner walls of PS by oxygen atom and the formation of the Si—O—Si structure.

**Key words:** porous silicon, photoluminescence, oxygen and laser illumination.