

多孔硅结构与发光机理的非线性光学研究*

王 健 蒋红兵 王文澄 郑家骝

(复旦大学三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

张甫龙 郝平海 侯晓远 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

提 要

最近的研究中,采用 $1.06\ \mu\text{m}$ 超短脉冲光激发,在多孔硅表面观察到了有效的红外多光子激发的荧光发射.研究表明,这是一个增强的三阶非线性光学过程.本文利用其三阶非线性特性对具有强可见光发射的多孔硅结构进行了研究,结果显示晶体硅的各向异性特征在多孔硅中几乎被保留;此外,较强的激光激发导致的红外上转换荧光信号衰减过程被归结为与多孔硅表面氢的脱附有关.

关键词 多孔硅,红外多光子激发荧光产生,三阶非线性光学过程,三次谐波.

1 引 言

多孔硅是由硅片在氢氟酸溶液中电解氧化腐蚀产生的.最近,在高孔度多孔硅中观察到了有效的室温光致荧光产生^[1]与电致荧光发射^[2].由此,人们从不同的角度对多孔硅有效的荧光发射效率与其结构的关系,即发光的机理进行了许多细致深入的研究^[3-8].透射电子显微镜、x射线衍射及喇曼散射的研究结果表明,多孔硅是由大量的晶体结构的柱状或球状硅组成的,并且呈现一种有序结构.人们较普遍地认为多孔硅的有效发光是起源于电化学腐蚀过程中形成的纳米结构——硅量子线或量子点.不同孔度、不同入射激发能量及各种低温条件下的吸收与发射谱的研究结果支持这一理论模型^[3,4].然而,很多实验^[5,6]也表明多孔硅的表面特性,特别是其表面氢的存在对于发光效率有很大影响.高温加热处理多孔硅^[7]被认为与氢的脱附有直接联系,从而导致荧光效率下降.

在最近的研究中^[9],利用 $1.06\ \mu\text{m}$ 短脉冲锁模激光激发,在多孔硅表面观察到了有效的红外多光子激发的上转换荧光.这种有效的上转换过程是起源于多孔硅量子约束效应导致的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的增强.同时,它亦被作为多孔硅量子约束发光机理的有力证据.本文利用多光子激发荧光过程的三阶非线性光学特征,采用非线性光学方法对多孔硅结构进行了初步研究.同时,还对较强的激光能量密度下导致的荧光信号衰减过程进行了研究.

2 理 论

由于线性光学极化率张量 $\chi^{(1)}$ 对于具有中心对称结构的材料是各向同性的,而三阶非线

收稿日期:1992年5月22日;收到修改稿日期:1992年9月4日

* 本工作得到国家自然科学基金的资助.

性光学极化率张量 $\bar{\chi}^{(3)}$ 基于其高阶张量特征是非各向同性的, 所以它能够反映材料的体对称性. 此外, 由于三阶非线性光学极化率主要是由体电偶极矩决定的, 它远大于表面电偶极矩的贡献, 所以对表面状态的变化不敏感. 基于这些优点, 三次谐波产生方法在过去的几年里被用于研究晶体, 特别是立方或各向同性对称的半导体与金属材料的晶体结构和结构相变^[10,11].

对于点群 432 , $\bar{4}3m$ 或 $m\bar{3}m$ 的立方晶体, $\bar{\chi}^{(3)}$ 只有两个独立非零的张量元, 非线性极化为

$$P_i^{(3)}(3\omega) = 3\chi_{i122}^{(3)}E_i(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) + (\chi_{i111}^{(3)} - 3\chi_{i122}^{(3)})E_iE_jE_k$$

右式第二项反应了结构的各向异性. 对于各向同性或多晶材料有, $\chi_{i111}^{(3)} = 3 \cdot \chi_{i122}^{(3)}$. 对于(100)晶向的立方晶体, 采用线偏振光垂直入射, 反射的三次谐波场为:

$$E(3\omega) = -\frac{\pi}{(N+1)(N+n)}\left(\frac{2}{n+1}\right)^3 E^3(\omega) \\ \{[(3A+B) + (A-B)\cos(4\phi)]e_1 + (A-B)\sin(4\phi)e_2\} \\ A \equiv \chi_{i111}^{(3)}, \quad B \equiv 3\chi_{i122}^{(3)}, \quad N = \sqrt{\epsilon(3\omega)}, \quad n = \sqrt{\epsilon(\omega)}$$

式中 e_1, e_2 为位于晶体表面且分别平行垂直于入射光极化方向(电场方向)的单位矢量. ϕ 为入射电场矢量与晶轴 x 的夹角, ϵ 为线性复介电常数. 通过测量三次谐波信号强度随垂直入射光偏振方向变化的关系, 可以获得有关晶体结构对称性的信息. 晶体硅的测量结果已由 Sipe 等人给出^[11]. 参量 $\xi = S(011)/S(001)$ 反映了晶体各向异性程度的大小. 其中 $S(011), S(001)$ 分别为入射电场沿(011), (001)方向时反射三次谐波信号的强度.

3 实验结果

实验样品采用 P 型低掺杂(10 Ωcm)单晶硅片. 首先将硅片放入氢氟酸与无水乙醇 1:1 的混合液中, 在 5 mA/cm² 的恒定电流密度下, 腐蚀 10~20 min, 腐蚀后的样品被先后放入 350 $^{\circ}\text{C}$ 及 600 $^{\circ}\text{C}$ 干氧环境中氧化 20 及 1 min. 高温氧化后的样品再放入氢氟酸溶液中浸 1 min. 这样处理后的多孔硅片样品其多孔硅层厚度约 5~10 μm . 紫外灯下它有均匀明亮的橙色光发射. 在日常灯下, 样品表面呈灰色.

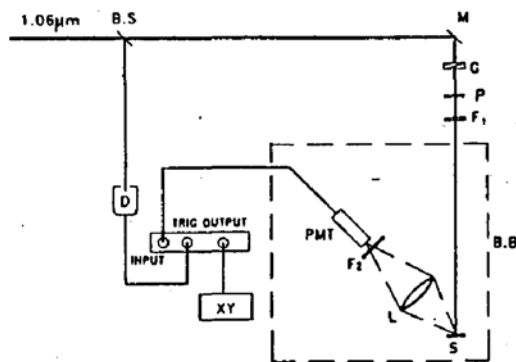


Fig. 1 The schematical illustration of the experimental setup.

B. S—beam splitter. M—reflection mirror. G—Glan prism. P—1/2 wave plate. F1, F2—filters. S—PS sample. L—lens. PMT—photomultiplier tube. D—photodetector. XY—X-Y recorder. B. B—blackbox

实验装置如图 1. 光源是一台被动锁模的 Nd:YAG 激光器, 其输出为脉宽 50 ps 的 1.06 μm 激光. 采用截止型滤色片只允许 1.06 μm 光进入黑箱子中. 经过起偏器、1/2 波片 1.06 μm 光垂直入射到样品表面, 光斑直径约 1 mm, 单脉冲能量只有 20 μJ . 此功率密度不会导致多孔硅结构的损伤即信号随光照时间的下降. 样品产生的信号经隔热玻璃截去基频光用相对孔径 1:1.5 的透镜收集进入光电倍增管, 经取样积分平均处理后记录在记录仪上. 如图 2 所示.

增加入射能量至 $\sim 40 \mu\text{J}/\text{pulse}$, 可以观察到信号随激光作用(于样品)时间的下降. 在光电

倍增管前分别放置紫外截止(400 nm 以上透)与紫外透过(400 nm 以下透)滤色片分别测量了多孔硅可见荧光区与三倍频 355 nm 处信号随时间的衰变过程;另外,为了进行比较,还采用 Q 开关 Nd:YAG 激光器的三倍频输出(355 nm, 10 Hz, 10 ns)做为激发源在一定功率密度下对多孔硅荧光信号随时间衰减过程进行了测量,示于图 3 中.

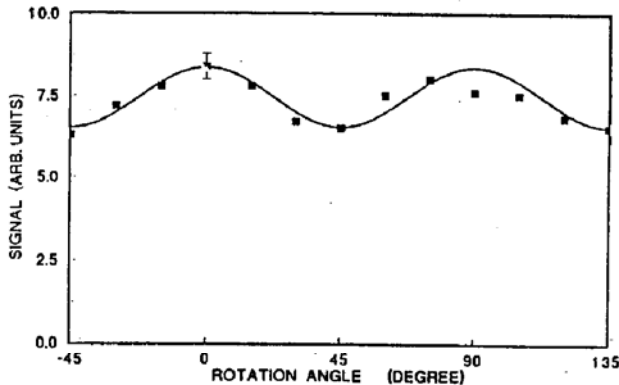


Fig. 2 Infrared-upconversion efficiency as a function of angle between the fundamental electric field vector and a cubic axis

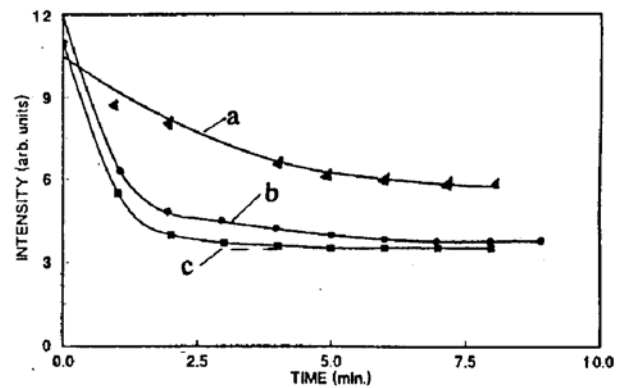


Fig. 3 Intensity versus laser illumination time :

- (a) integrated upconversion luminescence (400~700 nm) intensity;
- (b) the intensity at 355 nm of ps excited by 1.06 μm laser;
- (c) integrated luminescence intensity of ps excited by 355 nm laser

4 讨论与分析

晶体硅的三次谐波研究结果^[11]得出参量 $\xi_{33} = 1.24 \pm 0.2$. 从图 2 的数据分析得到,对于多孔硅, $\xi_{ps} = 1.18 \pm 0.2$. 此外,比较硅与多孔硅样品信号随 ϕ 角的周期关系看出,它们具有几乎相同的周期,只是多孔硅信号的调制深度稍小. 这些结果表明多孔硅与晶体硅相似,具有很强的各向异性晶体结构. 这样从非线性光学的角度说明了晶体硅的结构对称性在多孔硅中被基本保留,这一结论与采用其他测量手段,包括透射电子显微镜, x 射线衍射及喇曼散射的研究得出的结论一致.

已有报道^[6,12,13]在一定的条件下,采用激光或电子束激发将导致多孔硅表面氢的脱附,从而使多孔硅荧光效率极大地下降. 达到稳定后的荧光强度一般只有初始时的 $1/3 \sim 1/2$. 本文对多孔硅紫外激发荧光与红外激发上转换荧光产生的研究也观察到类似的现象,如图 3 所示.

图 3 的(a)曲线中存在一个慢的信号衰减过程,由于三次谐波产生主要是由体电偶极短贡献,它对表面态不敏感,所以作者认为这个慢过程起源于多孔硅结构的损伤. 相反,图 3 的(b)曲线中开始却存在一个很快的信号衰减过程,它与紫外光激发情况下导致的多孔硅线性荧光信号衰减过程(图 3 的(c)曲线)对应一致.

最近的研究显示^[7],将多孔硅在一定环境中加热到 $300 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 将导致它的发光效率几乎降为零,而这一温度区域恰好是氢可以从硅表面脱附的温度. 高温处理后,部分氢从多孔硅表面脱附使氢在硅表面上的结合状态从 SiH_2 转变为几乎都是 SiH ,而 SiH_2 表面结合状态被认为^[13]与多孔硅荧光过程有直接联系. 所以我们有理由认为图 3 的(b)曲线中的快速衰减过程是源于激光所致的上述多孔硅表面氢硅结合状态的变化以及氢的脱附,氢在多孔硅表面的存

在及其存在的方式强烈地影响着辐射复合过程的几率.

5 结 论

利用红外多光子激发荧光产生过程的三阶非线性光学特性采用非线性光学方法对多孔硅的结构与发光机理进行了初步的研究. 发现多孔硅主要仍为晶体成份, 其晶体各向异性程度几乎与晶体硅一致. 较强光照射下上转换信号衰减过程显示氢在硅表面的存在以及其存在的状态对多孔硅发光效率即复合过程的方式(辐射的与无辐射的)有很大的影响.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10): 1046~1048
- [2] N. Koshida, H. Koyama, Visible electroluminescence from porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(3): 347~349
- [3] S. Gardelis, J. S. Rimmer, P. Dawson *et al.*, Evidence for quantum confinement in the photoluminescence of porous silicon and SiGe. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(17): 2188~2120
- [4] V. Lehmann, U. Gosele, A study of chemically-etched silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(8): 856~858
- [5] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong *et al.*, Atmospheric impregnation of porous silicon at room-temperature. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(1): 422~431
- [6] C. Tsai, K. H. Li, D. S. Kinosky *et al.*, Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence of porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **60**(14): 1700~1702
- [7] C. Tsai, K. H. Li, J. Sarathy *et al.*, Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(22): 2814~2816
- [8] R. Tsu, H. Shen, M. Dutta, Correlation of Raman and photoluminescence spectra of porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1): 112~114
- [9] J. Wang, H. B. Jiang, W. C. Wang *et al.*, Efficient infrared-up-conversion luminescence in porous silicon: A quantum confinement induced effect. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**(22): 3252~3255
- [10] W. K. Burns, N. Bleombergen, Third harmonic generation in absorbing media of cubic or isotropic symmetry. *Phys. Rev. (B)*, 1971, **B4**(10): 3437~3450
- [11] D. J. Moss, H. M. Van Driel, J. E. Sipe, Third harmonic generation as a structural diagnostic of ion-implanted amorphous and crystalline silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(17): 1150~1152
- [12] R. T. Collins, M. A. Tischler, J. H. Stathis, Photoinduced hydrogen loss from porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(14): 1649~1651

**Study of visible light-emitting porous silicon by using
infrared-upconversion luminescence generation**

WANG Jian JIANG Hongbing WANG Wencheng ZHENG Jiabiao

*(Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams
(Fudan Branch), Fudan University, Shanghai 200433)*

ZHNAG Fulong HAO Pinghai HOU Xiaoyuan WANG Xun

(Surface Physics Laboratory (State Key Laboratory), Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 7 July 1992; revised 4 September 1992)

Abstract

The efficient infrared-upconversion luminescence generation, which was considered as an enhanced third-order nonlinear optical process by our primary study, was used as a probe of the bulk symmetry properties and mechanism of light-emitting porous silicon layer (PSL). It was found that the crystalline anisotropy of crystal silicon is almost remained for PSL. The observation of laser-induced decreasing of infrared-upconversion signal demonstrated that the presence of hydrogen in the PSL, is essential to the luminescence efficiency.

Key words porous silicon, infrared-upconversion luminescence generation third-order nonlinear optical process, third harmonic