

金-多孔硅光致发光和红外光谱研究

郭亨群

(华侨大学应用物理系, 泉州 362011)

摘 要 报道了金-多孔硅的稳态光致发光, 瞬态光致发光和傅里叶变换红外光谱的研究, 讨论了金在多孔硅表面吸附产生的表面电子态对多孔硅光致发光特性的影响。

关键词 金, 多孔硅, 光致发光, 红外光谱, 表面态。

1 引 言

1990年 Canham^[1]报道了室温下多孔硅光致可见光发射, 激发了人们对多孔硅作为光电子材料和显示技术材料的兴趣。多孔硅的比表面积可达 $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, 所以多孔硅表面的状态对其光学性质和电学性质有很大的影响。Lauerhaas 等人^[2]研究了有机溶剂分子吸附在多孔硅表面时光致发光的衰减。Tischler 等人^[3]研究了多孔硅表面吸附氧对光致发光的影响。在多孔硅的电致发光研究中常采用在多孔硅上淀积半透明金膜的方法^[4], 关于金-多孔硅系统的研究对多孔硅的实际应用具有重要的意义。本文通过金-多孔硅的稳态光致发光, 瞬态光致发光和傅里叶变换红外光谱的研究, 讨论了金在多孔硅表面吸附产生的表面电子态对多孔硅光致发光特性的影响。

2 实验及结果

2.1 样品的制备

采用电阻率 $6\sim 7 \Omega \cdot \text{cm}$, (100)晶向的 P 型硅片, 用功率为 300 W 钨灯经过波长为 450 nm 的干涉滤光片得到的兰光照射进行电化学腐蚀形成多孔硅, 电化学腐蚀液是 49% 的氢氟酸和 95% 的酒精按照 1:1 比例混合而成。用恒流源控制电流, 电流密度为 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 时间为 30 min。

在氯化金 (AuCl_3) 溶液中用化学沉积方法在多孔硅上形成金-多孔硅系统。新制备的多孔硅用酒精清洗。在氮气气流下吹干后即放入装有去气的去离子水的瓶中, 然后抽真空再充以氮气。用注射器把 AuCl_3 注入瓶内得到一定浓度的均匀溶液, 使多孔硅表面吸附了金原子, 俄歇能谱实验^[5]证明吸附的金原子深入到多孔硅孔隙内深度达 350 nm。

2.2 稳态光致发光

稳态光致发光的测量装置由 Acton Research 公司的 0.25 m 光栅单色仪和 Princeton

Instruments 公司的 LN/CCD-576T 电荷耦合器件系统组成。光源为波长 442 nm 的 He-Cd 激光器, 激光只在测量时短时间照射样品, 激光功率密度为 5 mW/cm^2 。图 1 和图 2 分别表示多孔硅在 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 和 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ AuCl_3 溶液中所测得的光致发光光谱随时间的变化。图中 $t=0$ 的曲线是多孔硅在去离子水中的光致发光谱, 实验表明在去离子水中多孔硅样品的光致发光不随时间变化。在 AuCl_3 溶液中多孔硅表面吸附金原子, 光致发光随时间衰减乃至猝灭。溶液的浓度越高, 多孔硅光致发光衰减得越快。这种衰减是不可逆的, 与多孔硅表面吸附有机溶剂分子引起的可逆的光致发光衰减^[2]情况不同。

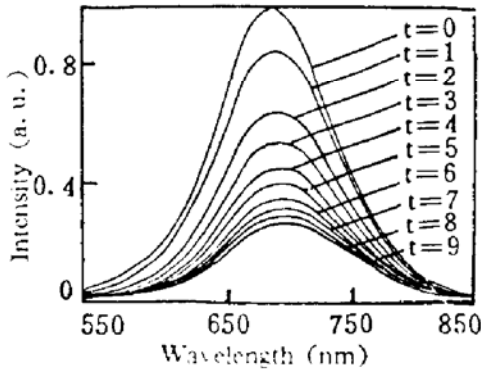


Fig. 1 Series of photoluminescence spectra of a porous silicon sample taken at 1 min intervals during immersion in $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AuCl_3

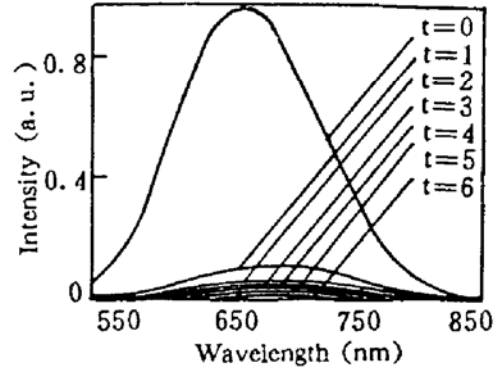


Fig. 2 Series of photoluminescence spectra of a porous silicon sample taken at 1 min intervals during immersion in $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AuCl_3

2.3 瞬态光致发光

瞬态光致发光实验采用氮分子激光泵浦染料激光器, 激光波长 337 nm, 脉冲宽度为 5 ns, 测量装置为 Oriel 公司的 0.25 m 光栅单色仪和光电倍增管, 以及 Tektronix 公司的 TDS 520 型 500 MHz 数字式示波器。实验表明多孔硅表面吸附金原子后不仅发光退化, 而且发光寿命变短。图 3 中曲线 A 为新制备的多孔硅在发射波长 660 nm 处光致发光衰减曲线, 曲线 B 为该样品在 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 AuCl_3 溶液中 4 min 后在同一发射波长处的光致发光衰减曲线。定义发光强度下降到原始强度的 $1/e$ 所对应的时间为发光寿命, 可得该样品的发光寿命由 $3.8 \mu\text{s}$ 减少到 $2.0 \mu\text{s}$ 。由实验可见多孔硅瞬态光致发光衰减规律是非单一指数式的, 存在两个衰减过程, 先有一个快过程, 然后是一个慢过程。

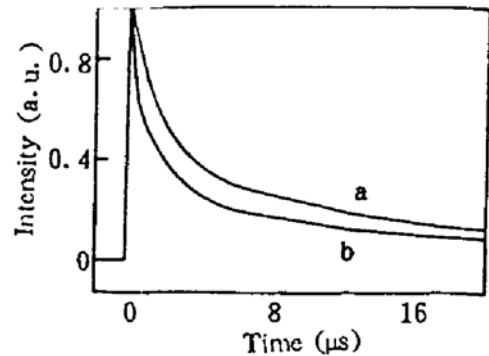


Fig. 3 Photoluminescence decay at 660 nm of a porous silicon sample: A; as-prepared, B; after immersion in $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ AuCl_3 for 4 min

2.4 傅里叶变换红外光谱

傅里叶变换红外光谱测量采用 Nicolet 550 谱仪, 分辨率为 4 cm^{-1} , 波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 64 次, 测量时样品处于氮气气氛中。图 4 中曲线 A 为新制备的多孔硅的傅里叶变换红外光谱, 曲线 B 为该样品在浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 AuCl_3 溶液中浸 8 min 后的傅里叶变换红外光谱。曲线 A 中对应于 SiH , SiH_2 和 SiH_3 的伸张模振动吸收的

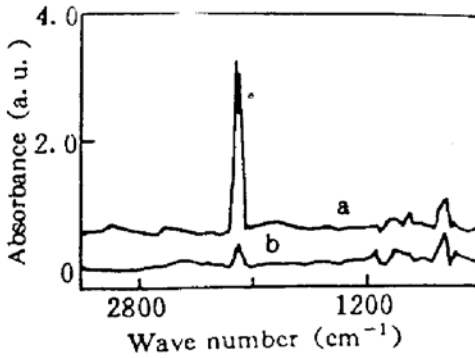


Fig. 4 FTIR spectra of a porous silicon sample; A; asprepared, B; after immersion in $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L AuCl}_3$ for 8 min

2080-2140 cm^{-1} 吸收峰的强度很强, 对应于 SiH_2 剪式模振动吸收的 906 cm^{-1} 吸收峰的强度较小, 而在曲线 B 中这些峰的强度明显减弱, 对应于 SiH_2 形变模振动吸收的 634 cm^{-1} 峰和对应于 SiH 形变模振动吸收的 667 cm^{-1} 峰^[6]则变化不大。比较曲线 B 和曲线 A, 与氧有关的 2250 cm^{-1} 吸收峰变化不大, 而在 1150 cm^{-1} 附近新出现的对应于 Si-O-Si 反对称伸张模振动吸收^[6]的吸收峰比较小。说明多孔硅表面吸附金原子后硅-氢键显著减少, 但与氧有关的吸收峰变化不大, 样品没有被氧化。

3 分析和讨论

Xie 等人^[7]研究了多孔硅的发光机制, 认为多孔硅纳米量级的硅柱的量子限制效应使多孔硅的带隙比单晶扩大, 使光生的电子-空穴对能量增高, 光生载流子通过表面局域态复合而发光, 局域态的分布决定了光致发光随时间的非单一指数衰减特性。秦国刚等人^[8]认为多孔硅中由光激发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复合而发光。吴晓薇等人^[9]认为多孔硅发光是激发电子通过表面态间接的复合过程。自然氧化引入新的表面态, 改变了表面态的分布。应用以上关于多孔硅通过表面局域态复合发光的模型可以解释金在多孔硅表面吸附对多孔硅光致发光特性的影响。

车静光等人^[10]研究了金在硅表面的吸附, 认为金原子的 S 态在费米能级附近与衬底的悬挂键成键, 引起费米能级附近电子态密度变化。Iwami 等人^[11]用同步辐射光电发射谱实验说明了金在硅表面沉积的初始过程中金原子与硅悬挂键成键并引起硅表面电子结构的变化。傅里叶变换红外光谱表明, 新制备的多孔硅表面被氢钝化。当用化学沉积方法在多孔硅表面形成金-多孔硅系统时, 多孔硅表面的硅-氢键明显减少, 金原子和硅悬挂键成键, 并在禁带中费米能级附近产生了新的表面电子态, 形成新的非辐射复合中心, 使光致发光衰减乃至猝灭。

根据 Vial 等人^[12]对多孔硅瞬态光致发光实验的分析, 发光寿命 τ 和发光强度 I 可表示为

$$\tau = 1/(W_r + W_{nr}), \quad (1)$$

$$I \propto W_r/(W_r + W_{nr}) \quad (2)$$

式中 W_r 为辐射复合率, W_{nr} 为非辐射复合率。多孔硅表面吸附金原子后产生了新的表面态, 增加了非辐射复合率 W_{nr} , 由(1)、(2)式可见这使发光强度减小, 并使发光寿命变小。Tischler 等人^[3]发现多孔硅在氧气氛中的发光强度衰减和发光寿命变短, 认为这是由于硅表面氧化后引入非辐射复合通道, 他们用电子自旋共振实验确定多孔硅的悬挂键密度大大增加, 认为多孔硅表面氧化后产生的悬挂键表面态是新的非辐射复合中心的来源。而对金-多孔硅系统来说, 非辐射复合中心来源于金吸附产生的新的表面电子态。

在 AuCl_3 溶液中用化学沉积方法形成金-多孔硅系统时, 吸附的金原子深入到多孔硅孔隙内^[5], 因此金与多孔硅的内表面有很大的接触面, 比用真空热蒸发或溅射在多孔硅上淀积的金膜和多孔硅的接触面积大。当 AuCl_3 溶液的浓度越高时, 金在多孔硅内表面沉积速度越快,

吸附有金属子的表面积增加得越快,产生更多的新的表面电子态,光致发光衰减得更快。金-多孔硅系统中的表面电子态对多孔硅的光学性质有重要的影响,关于表面电子态对多孔硅电学性质的作用,现正在进一步研究之中。

结 论 新制备的多孔硅表面被氢所钝化,表面非辐射复合率低,因而有较高的发光效率。用化学沉积方法形成金-多孔硅系统时,多孔硅表面硅-氢键明显减少,金原子和硅键合并产生新的表面电子态。这些新的非辐射复合通道增加了非辐射复合率,使多孔硅光致发光强度减少,发光寿命变小。应用表面局域态复合发光的模型可以解释本文的实验结果,多孔硅表面态的变化对其光学性质有重要的影响。

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electro-chemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10): 1046~1048
- [2] J. M. Lauerhaas, G. M. Credo, J. L. Heinrich *et al.*, Reversible luminescence quenching of porous Si by solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(5): 1911~1912
- [3] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis *et al.*, Luminescence degradation in porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(5): 639~641
- [4] 张甫龙,郝平海,史刚等,多孔硅的电致发光研究. *半导体学报*, 1993, **14**(3): 139~142
- [5] D. Andsager, J. Hilliard, J. M. Hetrick *et al.*, Quenching of porous silicon photoluminescence by deposition of metal adsorbates. *J. Appl. Phys.*, 1993, **74**(7): 4783~4785
- [6] 林军,张丽珠,张伯蕊等,光照下经 H₂O₂ 处理的多孔硅的光致发光. *物理学报*, 1994, **43**(4): 646~649
- [7] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross *et al.*, Luminescence and structural study of porous silicon films. *J. Appl. Phys.*, 1992, **71**(5): 2403~2407
- [8] 秦国刚,贾勇强,多孔硅发强可见光的新物理模型. *半导体学报*, 1993, **14**(10): 648~651
- [9] 吴晓薇,鲍希茂,郑祥钦等,自然氧化引起的多孔硅光致发光光谱移动问题. *物理学报*, 1994, **43**(7): 1203~1207
- [10] 车静光,张开明,谢希德,关于 Cu、Ag、Au 在 Si 和 Ge 表面的吸附. *半导体学报*, 1984, **5**(6): 653~660
- [11] M. Iwami, T. Terada, H. Tochiara *et al.*, Alloyed interface formation in the Au-Si(111)2×1 system studied by photoemission spectroscopy. *Surface Science*, 1988, **194**: 115~126
- [12] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard *et al.*, Mechanisms of visible-light emission from electrooxidized porous silicon. *Phys. Rev. (B)*, 1992, **45**(24): 14171~14176

Photoluminescence and Infrared Spectra Study of Au-Porous Silicon

Guo Hengqun

(Department of Applied Physics, Huaqiao University, Quanzhou 362011)

(Received 23 August 1994; revised 21 December 1994)

Abstract The steady-state photoluminescence, transient photoluminescence and Fourier-transform infrared spectra on Au-porous silicon are reported. The effect of Au induced surface electronic states on photoluminescence of porous silicon is discussed.

Key words gold, porous silicon, photoluminescence, infrared spectra, surface states.