

多孔硅光致发光的非线性光学特性*

任丙彦 刘彩池 张颖怀 崔德升

(河北工业大学材料研究中心, 天津 300130)

王水凤 曾庆城

(南昌大学物理系, 南昌 330047)

摘 要 采用电化学腐蚀法制备多孔硅(PS), 测量了多孔硅在近红外光(800 nm)激发下的光致发光(PL)谱和光致发光激发(PLE)谱, 结果表明多孔硅具有良好的上转换荧光特性, 并随着存放时间的延长, 在一定期限内峰值强度有明显的增强。这种非线性光学响应的增强, 被认为与空间量子限制效应作用下局域束缚激子被激发有关, 光致发光谱的多峰结构表明多孔硅中存在多种发光中心。用量子限制/发光中心模型可以解释本实验结果。

关键词 多孔硅, 光致发光, 发光机理。

1 引 言

自 1990 年 Canham^[1]报道了多孔硅(PS)具有光致可见光特性以来, 人们对多孔硅的光学特性产生了极大的兴趣, 并逐步深入研究, 对其发光机理提出了许多模型。但迄今为止, 还没有一致的认识。80 年代报道了量子阱和微晶结构具有良好的非线性光学特性^[2, 3], 这种基于空间量子限制效应的非线性光学增强效应, 使多孔硅成为制备先进光电器件最有希望的材料之一。

对高温氧化等处理过的多孔硅样品, 已报道过用超短光脉冲激发, 观察到了非线性光学响应和三阶非线性电极化率的增强。这种非线性光学效应的增强被认为是被激发的(自由)载流子和激子的影响所致^[4]。

本文测量了未经任何热处理的电化学腐蚀法制备的多孔硅样品的室温光致发光谱和光致发光激发谱。观察到了红光多光子激励的有效上转换兰光发射效应, 其强度大于紫外光激发的发光强度。

2 样品制备和观测方法

用电化学腐蚀方法制备多孔硅样品。原始样品电阻率为 0.6~4 Ω/cm, 晶向 {111} 的 P 型硅片经化学抛光后背面蒸镀铝, 在 400℃ 条件下合金化 30 min, 硅片为阳极, 腐蚀液为 HF ·

* 河北省自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1997-06-16; 收到修改稿日期: 1998-03-30

C₂H₅OH= 1:1。电流密度为 40 mA/cm²，腐蚀时间为 2~ 3 min，膜反应圆面积为 2 cm²，膜厚度约为 300 nm。这样制得的多孔硅样品不经任何后处理，在室温下空气中放置 10 天后测量。

用 F-3010 型荧光分光光度计在室温下对样品进行测量。测出了在不同激发波长下的光致发光谱和对应于光致发光谱上不同谱峰波长的光致发光激发谱。波长测量精度为 2 nm，仪器实测面积为 2.5 mm²。

3 结果与讨论

对多孔硅样品分别测量了紫外光和近红外光激发下的光致发光谱。结果表明在紫外光激发下，产生了兰光多峰结构，如图 1 所示。

该多孔硅膜在近红外光(800 nm)激发下，同样产生了较强的上转换兰光，如图 2 所示，也具有明显的多峰结构，主要的峰位在 468 nm、452 nm、428 nm、494 nm 等处，其光强大于紫外光激发下产生的兰光强度，如激发波长 λ_{ex} = 800 nm 时，468 nm 峰高增至 109.5(任意单位)，超过了紫外光(250 nm)激发时的强度 108.4(任意单位)。峰结构与紫外光激发的大致相同，这说明红外上转换过程与紫外激发过程起源于同一激发模式，峰的强度随着红外光区激发波长的增长而有明显的增强，而峰位基本不变。这些结果不能用量子限制模型解释。

图 3 是对应荧光波长 λ_{em} = 468 nm、452 nm 和 428 nm 的光致发光激发谱。由图可见三条曲线上的 224 nm、226 nm、228 nm 处的峰强度几乎相同。可见都存在明显的紫外吸收带边。由光致发光谱和光致发光激发谱可见，对应谱之间存在不同的斯托克斯位移，进一步说明了多孔硅存在不同的发光中心。

根据多孔硅的微结构，多孔硅膜可看成一种量子线或量子点体系。它们的量子尺寸相近，甚至小于体材料中的激子半径，在这种情况下，强光激发产生大量的新粒子(载流子和激子)，且局域在很小的范围内，形成吸收饱和，产生多光子吸收过程，引起非线性光学性质的改变。非线性电极化率系数增大。另外在激发状态下，载流子(激子)波函数的改变会导致它

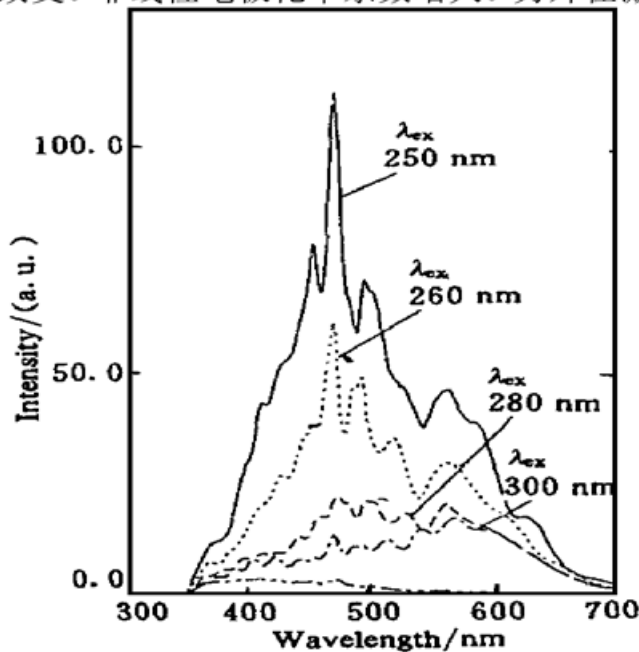


Fig.1 PL spectra of PS sample excited by UV light

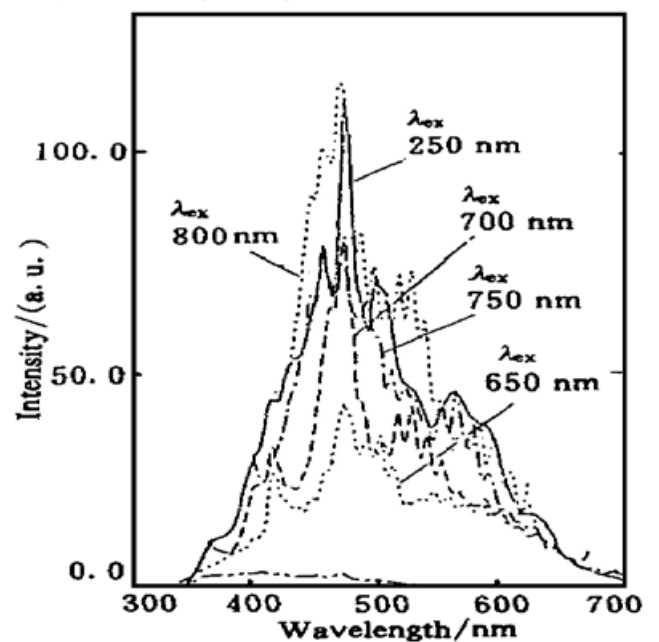


Fig.2 PL spectra of PS sample excited by infrared light

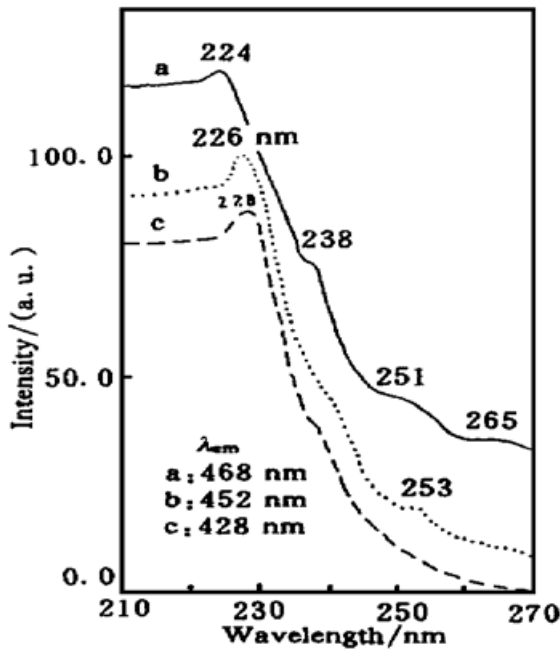


Fig. 3 PLE spectra of PS sample with luminescence peaks at 468 (a), 452 (b) and 428 (c) respectively

们能谱的重组和光跃迁矩阵元的变化,从而加强了非线性效应。因此可认为本实验中观测到的多孔硅膜红外激发导致较强的上转换兰光发射与局域激子引起的共振增强有关。

一般认为,多孔硅由尺寸不同的纳米硅粒组成,其尺寸是随机分布的。如果只考虑量子限制效应,在常温下观测到的光致发光谱应是一个宽发光带,因而难以解释多峰结构。而在量子限制/发光中心模型^[5]中,很容易解释光致发光谱的多峰结构。样品是在制备 10 天后才进行测试的,此时,样品表面已生成了一层自然氧化层。量子限制/发光中心模型认为,光激发过程主要发生在纳米硅内,而光发射过程主要发生在纳米硅外,对于刚制备的样品,是通过纳米硅表面吸附的发光中心发光;对于氧化了的多孔硅样品则是通过氧化硅层内的发光中心发光,因而发光波长与激发光波长并无直接联系,但光致发光峰的强度是激发波长的函数。因此,在本实验的样品中,由于存在多种发光中心,使得光致发

光谱出现多峰结构。但是,要弄清这些峰的起源,还需要做大量的工作。

该样品存放不同时间后,进行了光致发光谱的测量。测量时间分别是制备后的 20 天、150 天和 350 天。结果表明随着时间的推移,兰光区和黄光区的谱峰都有明显的增强,其中黄光区的谱峰变化更大。把存放 150 天和 350 天的光致发光谱进行对比发现,存放 350 天的 428 nm、452 nm、468 nm 和 494 nm 的峰强分别为存放 150 天相应谱峰的强度的 1.78、1.48、1.35 和 1.23 倍。这种变化可能是随着存放时间的增长,多孔硅表面氧化层变厚,其中的发光中心增强而引起的。

结 论 在本实验条件下制备的多孔硅膜,由光致发光谱和光致发光激发谱表明,多孔硅具有很好的近红外光激发上转换兰光特性,并随室温下自然存放时间的增长而明显增强。这种非线性光学响应的增强,被认为与空间量子限制效应作用下局域束缚激子被激发有关,光致发光谱的多峰结构表明多孔硅中存在多种发光中心。用量子限制/发光中心模型很好地解释了这些实验结果。

参 考 文 献

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(9/10): 1046~ 1048
- [2] Jain R K, Lind R C. Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses. *J. Opt. Soc. Am.*, 1983, **73**(5): 647~ 649
- [3] Hang H, Schmitt-Rink S. Basic mechanisms of the optical nonlinearities of semiconductors near the band edge. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1985, **2**(7): 1135~ 1138
- [4] Wang J, Jiang H B, Wang W C *et al.*. Efficient infrared-up-conversion luminescence in porous silicon: a quantum-confinement-induced effect. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**(22): 3252~ 3255

- [5] Qin G G, Jia Y Q. Mechanism of the visible luminescence in porous silicon. *Solid State Commun.*, 1993, **86**(9) : 559~ 563

Nonlinear Optical Characteristic of Photoluminescence from Porous Silicon

Ren Bingyan Liu Caichi Zhang Yinghuai Cui Desheng
(*Material Research Center, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

Wang Shuifeng Zeng Qingcheng
(*Department of Physics, Nanchang University, Nanchang 330047*)

(Received 16 June 1997; revised 30 March 1998)

Abstract The photoluminescence (PL) spectra and photoluminescence excitation (PLE) spectra under near infrared (800 nm) excitation from porous silicon (PS) prepared by electrochemical anodization method are measured. The results show that PS has efficient infrared-upconversion luminescence, and the peak intensity increased obviously as the reserved time prolonged. This nonlinear optical response enhancement effect is related to the excited local binded exciton interacted by space quantum confined effect. The multipeak in PL spectra show that there are many kinds of different luminescence centers.

Key words porous silicon, photoluminescence, light-emitting mechanism.