

# 水热腐蚀时间对铁钝化多孔硅表面形貌和光致发光的影响

陈景东<sup>1</sup> 张 婷<sup>2</sup> 汪庆祥<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 闽南师范大学物理与信息工程学院, 福建 漳州 363000)  
(<sup>2</sup> 闽南师范大学化学与环境学院, 福建 漳州 363000)

**摘要** 采用水热腐蚀法制备了 4 个腐蚀时间不同的铁钝化多孔硅样品, 铁钝化多孔硅样品表面呈海绵结构, 随着腐蚀时间增加, 样品表面的平整度下降, 腐蚀孔尺寸差别有增大的趋势。在 250 nm 光激发下, 样品发光峰位于 620 nm 附近, 半峰全宽约 130 nm。腐蚀时间从 10 min 增加到 40 min, 4 个样品的发光峰并未出现定向的红移或蓝移。结合样品傅里叶变换红外吸收光谱的结果, 铁钝化多孔硅的光致发光行为可归因于量子限制-发光中心作用, 相应的辐射复合发光中心为非桥氧空穴。

**关键词** 光电子学; 多孔硅; 铁钝化; 光致发光; 非桥氧空穴; 水热腐蚀

**中图分类号** O482 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201434.0916003

## Impact of Hydrothermal Etching Time on Porous Morphology and Photoluminescence of Iron-Passivated Porous Silicon

Chen Jingdong<sup>1</sup> Zhang Ting<sup>2</sup> Wang Qingxiang<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> College of Physics and Information Engineering, Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000, China)  
(<sup>2</sup> College of Chemistry and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou, Fujian 363000, China)

**Abstract** Hydrothermal etching method is employed to prepare four Iron-passivated porous silicon (IP-Si) samples of different etching time. The sponge-like morphology of the samples is observed by scanning electron microscope (SEM), and larger diameter difference of etching holes and lower morphology smooth are found as a result of increasing etching time. Under 250 nm excitation, all samples emit strong orange light with peak around 620 nm and full width at half maximum (FWHM) of 130 nm. And no correlation between photoluminescence peaks and etching time is found. Together with the result of Fourier transform infrared spectroscopy study, the physical mechanism for the photoluminescence of IP-Si is interpreted by using the quantum confinement-luminescence center model, and the non-bridging oxygen hole center is ascribed as the radiative recombination luminescence center.

**Key words** optoelectronics; porous silicon; iron passivated; photoluminescence; non-bridging oxygen hole center; hydrothermal etching

**OCIS codes** 160.6030; 160.4236; 180.5810; 300.2140; 300.6300

## 1 引 言

硅的重要性是不言而喻的, 基于硅的半导体技术极大的改变了人类的生活, 促进了人类文明的进步。随着半导体技术的不断发展, 人们希望硅也能够成为光子材料以延续其作为最成功的电子材料所创造的辉煌, 继续在以光子为信息媒介的未来全光集成技术中发挥最重要的基础性作用。不过, 单晶

硅的能带结构注定了这一过程并不容易实现。单晶硅属于间接带隙半导体, 发光过程需要声子的参与, 因而发光效率很低, 而且其禁带宽度只有 1.12 eV, 仅能在近红外区域发出极其微弱的光。这显然是达不到全光集成要求的。经过多方努力之后, 人们借助基于硅的纳米结构如多孔硅、纳米线、纳米球等初步实现了强的光致发光<sup>[1-4]</sup>。量子限制模型(QC)

**收稿日期:** 2014-04-30; **收到修改稿日期:** 2014-05-19

**基金项目:** 国家自然科学基金(21275127)、福建省教育厅 A 类科技基金(JA14196)、闽南师范大学科研基金(SK08013)

**作者简介:** 陈景东(1981—), 男, 硕士, 讲师, 主要从事低维光电子学方面的研究。E-mail: jdchen@mnnu.edu.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

最先被用于解释纳米硅的可见光致发光现象<sup>[5]</sup>。由于量子尺寸效应,纳米硅由间接带隙半导体转变为直接带隙半导体,能带展宽,实现了纳米硅的可见光发射。不过随后的很多实验事实对量子限制模型提出了质疑,后来提出的用于解释多孔硅发光的物理模型超过 20 种,这其中最重要并受到普遍认同的应属量子限制-发光中心模型(QCLC)<sup>[6]</sup>。根据量子限制-发光中心模型,光激发发生在纳米硅中,而光发射发生在纳米硅和邻近纳米硅的发光中心上,这两个过程都必须考虑。

多孔硅是被研究最多的硅纳米结构之一。水热腐蚀法是制备多孔硅的重要方法。在水热腐蚀制备多孔硅过程中,环境温度超过 100 °C,反应釜内气压高于标准大气压,其过程类似于在腐蚀过程进行实时高压退火。并且,存在于溶液中的  $H^+$  离子、 $Fe^{3+}$  离子和游离态氧还可对纳米硅的表面进行高温钝化,使所制备的新鲜铁钝化多孔硅样品无须后期表面钝化处理就具备了发光强度高、发光稳定、长时间保存后仍有很强发光的优点<sup>[7-8]</sup>。本文将就水热腐蚀法制备铁钝化多孔硅过程中,腐蚀时间对铁钝化多孔硅表面形貌和发光行为的影响进行讨论。由于水热腐蚀法制备的样品表面充分的钝化,因而将看到邻近纳米硅的发光中心对其发光行为的决定性作用,这也佐证了 QCLC 模型的正确性。

## 2 实验部分

用于水热腐蚀制备铁钝化多孔硅样品的单晶硅片的电阻率为  $4\sim 6 \Omega\cdot cm$ ,晶型为 P(111)。单晶硅片分别经丙酮(AR)、无水乙醇(AR)和 18 M $\Omega$  的去离子水超声各清洗 10 min,并自然晾干。腐蚀液由 0.03 mol/L 的  $Fe(NO_3)_3$  和 HF(40%)按 6:8 的体积比均匀混合组成。将硅片置于聚四氟乙烯样品架上,放入反应釜后。腐蚀液填充度为 70%。密闭后的反应釜置于 120 °C 的环境中保温一定的时间。腐蚀结束后,样品用流动的去离子水冲洗 60 min 并在室温下自然晾干。制得的样品为铁钝化多孔硅(IP-Si)样品。

使用日本电子株式会社的 JSM-6360LA 扫描电子显微镜(SEM)观察多孔硅样品表面形貌,用美国 Perkin-Elmer 公司的 LS55 荧光光谱仪测量样品的光致发光谱,用美国 Nicolet 公司的 Magna-750 傅里叶变换红外光谱仪定性检测样品的化学键。

## 3 结果与讨论

### 3.1 铁钝化多孔硅的表面形貌

图 1 给出了对应于腐蚀时间分别为 10、20、30、40 min 的铁钝化多孔硅样品的 SEM 形貌。从图 1 可看出 4 个样品表面都呈海绵结构,同一样品表面各

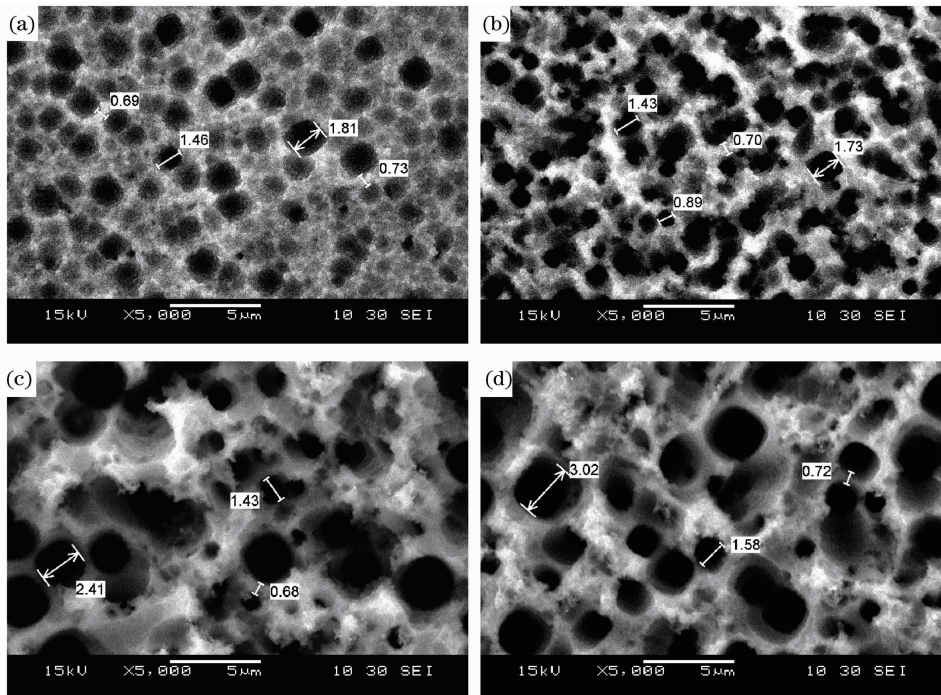


图 1 铁钝化多孔硅样品 SEM 形貌。(a) 10 min; (b) 20 min; (c) 30 min; (d) 40 min

Fig. 1 SEM images of iron-passivated porous silicon. (a) 10 min; (b) 20 min; (c) 30 min; (d) 40 min

区域 SEM 形貌具有相似性,但不同样品表面 SEM 形貌差异较大。对于腐蚀时间较短的 A 和 B 样品,其表面主要分布着尺寸小于 2 nm 的腐蚀孔。B 样品表面部分相邻腐蚀孔出现了因孔壁腐蚀而相连的情况。对于腐蚀时间较长的 C 和 D 样品,其表面出现了较多尺寸大于 2 nm 的腐蚀孔,且其表面腐蚀孔间的尺寸差别要比 A 和 B 样品更为明显。另外,包括孔壁在内的样品表面还分布着 300~500 nm 尺寸的火山岛形的硅晶粒。从图 1 中 4 个不同腐蚀时间铁钝化多孔硅样品表面 SEM 形貌的对比可以发现,随着腐蚀时间的增加,大尺寸腐蚀孔的数量增加,腐蚀孔的分布更加无序,表面平整度也在下降。

根据已有的研究,发生于硅片表面随机分布的局域阴、阳极之间的自发腐蚀在硅片内部腐蚀形成了硅的纳米多孔结构<sup>[9-10]</sup>。在水热腐蚀中,局域电极的分布会受到样品表面缺陷、腐蚀液浓度、温度分布等因素的影响,因此不同样品之间的表面形貌可能存在明显差异。而在同一样品表面,局域电极间存在的相互作用会使其形成较为稳定的分布,并影响了腐蚀前期样品表面的 SEM 形貌。相应地,与局域电极分布密切相关的样品表面初期的 SEM 形貌与腐蚀时间并无关系。在水热腐蚀过程中,除了 H<sup>+</sup> 离子提供了腐蚀所需的空穴外,溶液中的 Fe<sup>3+</sup> 离子也会对空穴进行大量补充。原本残留于纳米微孔之间的大于耗尽层厚度的孔壁也可能被进一步腐蚀。而且,局域电极间腐蚀存在的正反馈作用还会使已腐蚀区域更易于进一步被腐蚀,导致腐蚀初期形成的 1~2 μm 的腐蚀孔可能出现交叉腐蚀,或使部分相邻小孔合并形成更大尺寸的腐蚀孔,

表 1 铁钝化多孔硅样品的发光峰位置和半峰全宽

Table 1 Peak position and FWHM of iron-passivated porous silicon

Samples	Etching time /min	Wavelength /nm	Energy /eV	FWHM /nm
A	10	622.6	1.991	113.5
B	20	615.4	2.015	142.6
C	30	633.6	1.957	128.0
D	40	623.1	1.990	138.9

铁钝化多孔硅样品发光峰随腐蚀时间的上述变化,表明发光峰不受腐蚀时间影响。显然,这与铁钝化多孔硅样品的发光机制是密切相关的。1990 年,Canham<sup>[5]</sup>首次报导了室温下多孔硅强的可见光致发光,并用量子限制模型解释了该发光现象。然而,量子限制模型在解释很多实验现象时遇到了困难。例如,根据量子限制模型,多孔硅氧化变为氧化硅后,纳米硅尺寸将变小,那么光致发光(PL)峰应蓝

大尺寸腐蚀孔的数量因而增加。而且随着腐蚀的继续进行,样品表面初期相对有序的局域电极分布也会受到破坏,所以更长时间的腐蚀会使样品表面 SEM 形貌变得相对无序。

### 3.2 铁钝化多孔硅光致发光谱

图 2 是 4 片腐蚀时间不同的铁钝化多孔硅样品在 250 nm 紫外光激发下的光致发光谱。4 片铁钝化多孔硅样品的发光峰均呈高斯分布。表 1 给出了 4 个铁钝化多孔硅样品光致发光谱的峰位及半峰全宽(FWHM)的具体信息。样品发光峰位于 620 nm 附近,半峰全宽约 130 nm。样品发光较强,在 325 nm 紫外光照射下,样品发出肉眼可见的明亮的橙红色光。随着腐蚀时间的增加,样品的发光峰并未出现定向的蓝移或红移。虽然当腐蚀时间从 10 min 增加到 20 min,样品的发光峰从 622.6 nm 蓝移至 615.4 nm,但随后腐蚀时间的增加,样品发光峰的红移和蓝移均有出现。

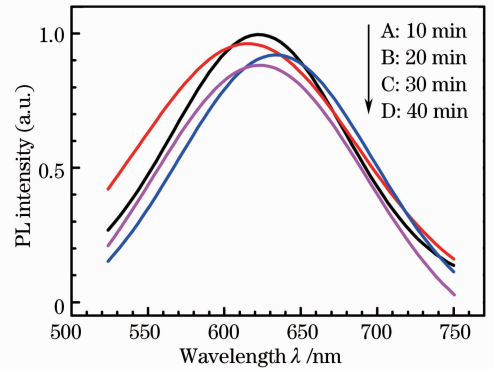


图 2 室温下铁钝化多孔硅的光致发光谱 (激发光波长 250 nm)

Fig. 2 Room temperature photoluminescence spectra from IP-Si sample under 250 nm excitation

移,而实际情况是 PL 峰的红移、蓝移和几乎不变都被观察到<sup>[11]</sup>。另外,根据对广泛半导体都适用的 Varshni 经验公式,禁带宽度与温度的关系为  $E_c(T) = E_0 - AT^2/(T+B)$  (其中  $E_0$  为 0 K 时的禁带宽度,  $T$  为温度,  $A$  和  $B$  为常数)。那么温度上升后,纳米硅的禁带宽度  $E_c(T)$  减小, PL 峰应红移,但实际情况同样是 PL 峰的红移、蓝移和几乎不变都被报导<sup>[12]</sup>。同样的,如果用量子限制模型来解释实验中铁

钝化多孔硅样品的发光峰随腐蚀时间的变化也遇到类似的困难。图3还给出了腐蚀时间为10 min的铁钝化多孔硅样品的光致发光谱和激发谱。对于发射峰位于 $\sim 2.0$  eV的光致发光谱,相应峰位的激发谱低能端的带边位于 $\sim 2.9$  eV,斯托克斯位移为 $\sim 0.9$  eV。其余样品也同样具有较大的斯托克斯位移( $\sim 1.0$  eV)。如果样品发光发生于纳米硅中,那么如此之大的斯托克斯位移也是难以解释的。因此实验所制备的铁钝化多孔硅样品的光发射不应该发生在纳米硅中,而是发生在邻近纳米硅的发光中心上。换言之,实验中样品的发光需要用QCLC才能得到合理解释。由于光发射发生于样品发光中心处,样品的光致发光谱就与发光中心密切相关。因此,不论腐蚀时间的延长是否使样品内部纳米硅的尺寸分布发生了显著的变化,只要发光中心不发生改变,样品光致发光谱将保持基本不变,而不会受到纳米硅尺寸变化带来的影响。所以,在图2中观察不到样品光致发光谱随腐蚀时间的规律性变化。

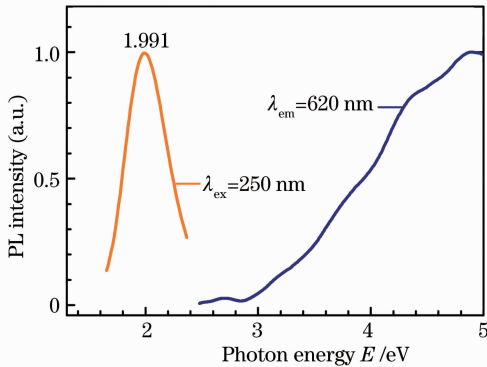


图3 腐蚀时间为10 min的铁钝化多孔硅样品的光致发光谱和激发谱

Fig. 3 Photoluminescence and excitation spectra of IP-Si sample (10 min)

从图4给出的腐蚀时间为10 min的铁钝化多孔硅样品的傅里叶变换红外(FTIR)吸收光谱可以进一步了解样品中发光中心的可能情况。实验中的4个铁钝化多孔硅样品具有非常相近的红外吸收峰位置,仅吸收峰强度有略微差别。根据已有的研究,对图3的红外吸收峰进行指认<sup>[13-16]</sup>。样品中与氧背键的Si-H键相对应的红外吸收峰有: $(O_3)Si-H$ 的伸张模和弯曲模位于 $2250\text{ cm}^{-1}$ 和 $880\text{ cm}^{-1}$ , $(O_2)Si-H$ 伸张模和弯曲模位于 $2200\text{ cm}^{-1}$ 和 $840\text{ cm}^{-1}$ , $(O_2)Si-H_2$ 的伸张模位于 $2200\text{ cm}^{-1}$ 。硅背键的Si-H键相对应的红外吸收峰有: $(Si_3)Si-H$ 伸张模位于 $2090\text{ cm}^{-1}$ , $(Si_2)Si-H_2$ 的伸张模和剪切模位于 $2110\text{ cm}^{-1}$ 和

$865\text{ cm}^{-1}$ , $(Si)Si-H_3$ 伸张模位于 $2140\text{ cm}^{-1}$ 。此外,还有与Si-Si伸张模振动吸收相对应的 $615\text{ cm}^{-1}$ 位置的吸收峰,以及与Si-O-Si反对称伸张模振动吸收对应的位于 $1070, 1106, 1060\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰。而位于 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 的振动吸收与C-H<sub>x</sub>( $x=1, 2, 3$ )伸张模有关;中心位于 $3400\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应于SiO-H伸张模振动吸收。样品红外吸收谱中 $2250, 2200, 1100\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰说明了a-SiO<sub>2</sub>壳层的存在。根据红外吸收谱的结果,铁钝化多孔硅的结构可能是纳米硅外层包裹着a-SiO<sub>2</sub>壳层,而硅背键的硅烷基团 $(Si_y)Si-H_x$ 作为界面层存在于纳米硅/a-SiO<sub>2</sub>之间<sup>[17]</sup>。

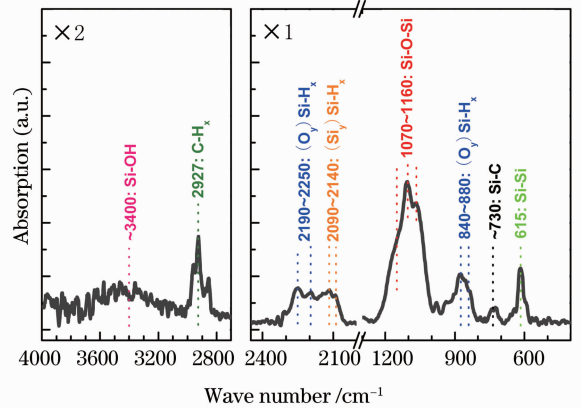


图4 铁钝化多孔硅的傅里叶变换红外吸收谱

Fig. 4 FTIR spectra of IP-Si sample

根据样品红外吸收谱的情况和PL谱的特点,铁钝化多孔硅样品的发光很可能来自于表面的辐射复合中心非桥氧空穴(NBOHC)<sup>[18]</sup>。NBOHC发光中心的发光峰位于 $600\sim 700\text{ nm}$ ,半峰全宽约 $0.35\text{ eV}$ <sup>[18-19]</sup>。这与实验中铁钝化多孔硅样品的发光基本吻合。已知的NBOHC之一与羟基的存在有关,为 $\equiv Si-O^* \cdots H-O-Si \equiv$ 。该发光中心一般存在于富含羟基的硅中,相应的发光峰位于 $2.0\text{ eV}$ 附近,且在不低于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火过程发光峰不发生移动,但发光峰位置会随羟基含量增加而蓝移,发光强度也与H含量有关。第二类NBOHC为 $\equiv Si-O^* - O-Si \equiv$ ,与羟基无关。该发光中心的能量小于 $2.0\text{ eV}$ ,其发光峰除了会受退火温度影响,还与激发光波长有关。此外,不同材料界面间的应力也会产生NBOHC(可能与Si-O-Si键有关),但目前尚不完全清楚。根据上文对铁钝化多孔硅样品红外吸收峰的指认(如图4所示),样品中存在与上述三种NBOHC发光中心对应的红外吸收,分别是位于 $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 的Si-O-H,位于 $\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 和

880  $\text{cm}^{-1}$  的  $(\text{O}_y)\text{Si}-\text{H}_x$ , 以及主峰为 1100  $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 。因此推测样品中同时存在这三种 NBOHC 发光中心。由于三种 NBOHC 的发光峰位置并不完全一致(均位于 2.0 eV 附近), 在相同波长激发光的激发下, 不同样品间的发光峰会因三种 NBOHC 发光中心的数量比不同而有所差别。由于 4 片不同腐蚀时间的铁钝化多孔硅样品内部的三种 NBOHC 的数量并不受腐蚀时间所影响, 使得样品发光峰的位置及半峰全宽出现了与腐蚀时间无明确规律的变化。此外, 需要指的是样品中的硅烷基团 ( $\sim 2100 \text{cm}^{-1}$ ), 虽然并不直接参与发光, 但该基团的存在能够减小非辐射复合中心的数量, 且使纳米硅和氧化硅之间的应力减小, 这对提高发光强度以及发光稳定性是至关重要的。

## 4 结 论

采用水热腐蚀制备了不同腐蚀时间的铁钝化多孔硅样品。样品表面为海绵结构, 更长时间的腐蚀会使样品表面的平整度下降, 并增大不同腐蚀孔之间的尺寸差别。铁钝化多孔硅的发光行为支持量子限制-发光中心模型, 相应的发光中心为非桥氧空穴。经水热腐蚀法制备的样品表面具有充分的钝化, 纳米硅作为发光中心的作用因此受到削弱, 使样品的发光依赖于其表面发光中心。如果仅改变腐蚀时间, 虽然纳米硅的尺寸分布将发生变化, 但对其表面发光中心不产生明显影响, 因此仅通过改变腐蚀时间, 样品的光致发光谱的峰位并不会产生定向移动。

## 参 考 文 献

- 1 A G Cullis, L T Canham, P D J Calcott. The structural and luminescence properties of porous silicon [J]. *J Appl Phys*, 1997, 82(3): 909-965.
- 2 Ding Wenge, Lu Yunxia, Sunxue, *et al.*. Temperature-dependent photoluminescence of silicon-nanostructure thin film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(8): 0831002.  
丁文革, 卢云霞, 孙雪, 等. 纳米硅结构薄膜光致发光的温度依赖特性[J]. *光学学报*, 2012, 32(8): 0831002.
- 3 C Q Li, C Y Zhang, Z S Huang, *et al.*. Assembling of silicon nanoflowers with significantly enhanced second harmonic generation using silicon nanospheres fabricated by femtosecond laser ablation [J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(46): 24625-24631.
- 4 Zhang Rongjun, Chen Yiming, Zheng Yuxiang, *et al.*. Research

- and progress of silicon luminescence [J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(2): 269-275.
- 张荣君, 陈一鸣, 郑玉祥, 等. 硅发光研究与进展[J]. *中国激光*, 2009, 36(2): 269-275.
- 5 L T Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(10): 1046-1048.
- 6 G G Qin, Y Q Jia. Mechanism of the visible luminescence in porous silicon [J]. *Solid State Commun*, 1993, 86(9): 559-563.
- 7 X J Li, D L Zhu, Q W Chen, *et al.*. Strong- and nondegrading-luminescent porous silicon prepared by hydrothermal etching [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(3): 389-391.
- 8 Chen Jingdong, Zhao Weiren, Zhang Ting. Photoluminescence stability of iron-passivated porous silicon under ultraviolet light irradiation [J]. *Heat Treat Technol Equip*, 2008, 29(5): 33-36.  
陈景东, 赵韦人, 张婷. 铁钝化多孔硅紫外辐照下的发光稳定性研究[J]. *热处理技术与装备*, 2008, 29(5): 33-36.
- 9 Y H Zhang, X J Li, L Zheng, *et al.*. Nondegrading photoluminescence in porous silicon [J]. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(8): 1710-1713.
- 10 Chen Jingdong, Zhang Ting. Fabrication and photoluminescence mechanism of iron-passivated porous silicon [J]. *Chin J Lumin*, 2014, 35(2): 184-189.  
陈景东, 张婷. 铁钝化多孔硅的制备及光致发光机理研究[J]. *发光学报*, 2014, 35(2): 184-189.
- 11 X L Zheng, W Wang, H C Chen. Anomalous temperature dependencies of photoluminescence for visible-light-emitting porous Si [J]. *Appl Phys Lett*, 1992, 60(8): 986-988.
- 12 S M Prokes, O J Glembocki. Role of interfacial oxide-related defects in the red-light emission in porous silicon [J]. *Phys Rev B*, 1994, 49(3): 2238-2241.
- 13 T Y Gorbach, G Y Rudko, P S Smertenko, *et al.*. Simultaneous changes in the photoluminescence, infrared absorption and morphology of porous silicon during etching by HF [J]. *Semicond Sci Tech*, 1996, 11(4): 601-606.
- 14 S Shih, K H Jung, D L Kwong, *et al.*. Photoluminescence study of anodized porous Si after HF vapor phase etching [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(16): 1904-1906.
- 15 T Matsumoto, A I Belogorokhov, L I Belogorokhova, *et al.*. The effect of deuterium on the optical properties of free-standing porous silicon layers [J]. *Nanotechnology*, 2000, 11(4): 340-347.
- 16 Zhang Lizhu, Mao Jinchang, Zhang Borui, *et al.*. Time evolution of the infrared absorption and photoluminescence of porous silicon in air [J]. *Chin J Semicond*, 1992, 13(11): 715-719.  
张丽珠, 毛晋昌, 张伯蕊, 等. 大气中存放的多孔硅的红外吸收与光致发光的时间演化[J]. *半导体学报*, 1992, 13(11): 715-719.
- 17 A G Revesz. The role of hydrogen in  $\text{SiO}_2$  films on silicon [J]. *J Electrochem Soc*, 1979, 126(1): 122-130.
- 18 M Shuji, Y Toshihisa, S Yasushi, *et al.*. Various types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass [J]. *J Appl Phys*, 1990, 68(3): 1212-1217.
- 19 N Kaya, O Yoshimichi, H Yoshimasa. Gamma-ray induced 2 eV optical absorption band in pure silica core fibers [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1987, 26(6A): L1009-L1011.

栏目编辑: 张浩佳