

多孔硅在 30 ~ 180°C 温区光致发光谱的研究*

兰燕娜^{1,2} 杜银霄¹ 朱会丽¹ 董 华¹ 高 影¹ 莫育俊^{1,**}

(1 河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)

(2 南通工学院基础部, 江苏省 南通 226007)

摘 要 对长期存放在空气中的多孔硅样品和即时制备的多孔硅样品分别在室温~180°C下进行了光致发光(PL)温度效应的研究. 两类样品的 PL 呈现不同的变化规律. 前者的 PL 还表现为双峰, 且长波 PL 峰随温度升高蓝移; 后者的 PL 表现为单峰, 且 PL 峰位随温度升高红移. 基于量子限制效应对后者进行了解释; 而前者难以用分立的量子限制和表面发光中心模型来解释, 实验结果表明两种机制之间可能有较复杂的耦合效应发生.

关键词 多孔硅; 光致发光; 双峰; 量子限制; 表面发光中心

中图分类号 O482.31 **文献标识码** A

0 引言

1990年 Canham 报道了多孔硅(Porous Silicon, PS)室温下可以发射很强的可见光, 并用量子限制效应进行了解释^[1], 多孔硅迅速成为世界范围的研究热点. 因为硅是间接带隙材料, 并且禁带宽度窄, 仅 1.1 eV, 发光效率很低(10⁻⁴%), 不能作为发光材料. 而多孔硅室温下光致发光(PL)现象的发现, 为硅材料在光电子学领域中的应用开辟了诱人的前景. 虽然已对多孔硅的微结构、发光性质和电子态作了大量的研究, 但是多孔硅作为发光材料在应用方面还有一定的缺陷, 例如发光强度低, 发光衰减等现象. 为了解决这一问题, 有的研究小组通过对多孔硅进行后处理以改变多孔硅的发光性能^[2,3]. 另外, 这种材料的发光机制至今还是一个有争议的问题. 各小组基于不同的实验结果提出各自的发光模型, 例如: 量子限制效应(QC 效应)^[1], 硅-氢键或多硅烷发光^[4,5] 硅氧烯发光^[6] 和表面态^[7] 等. 另外, 还有一些小组报道了多孔硅的光致发光双峰的实验现象, 根据量子限制效应不能解释多孔硅的双荧光峰现象, 提出了量子限制/发光中心模型^[8]. 为了探索 PS 的发光机制, 已有小组在高温下(一般大于 400°C)于超真空中处理或在氧氛中处理, 然后在室温下研究它们的 PL 及相关性质^[7,9]. 也有在低温下研究 PS 样品发光及其相关性质的报道, 但实验数据有较大的差异. 例如, Xu 等人^[10]观察到随着测量温度的升高, 发光峰既可以蓝移也可以红移, 因样品而异; Zheng 等人^[11]报道高孔隙率的样品和低孔

隙率的样品随温度变化呈现不同的规律. 但还未见在室温~200°C温区对 PS 样品做在位 PL 研究的报道. 在该温区做在位 PL 研究, 一方面可以从另一个角度去认识 PS 的发光机制; 同时从应用角度考虑, 在这一温区对 PS 样品的研究也是很必要的. 因为利用 PS 做成的器件, 其工作环境温度有可能在这一温区. 另外由于器件在工作时自身发热也有可能处于这个温区.

本文在室温~180°C温区对多孔硅的光致发光特性进行了在位研究, 长期存放在空气中的多孔硅样品 A₁ 和即时制备的多孔硅样品 A₂ 呈现不同的变化规律. 对样品 A₁, 不仅观察到 PL 双峰, 而且发现随着温度的变化, 两个光谱峰呈现不同的演变规律: 长波长的光谱峰随温度的升高变化显著, 峰位蓝移、强度增加; 短波长的光谱峰基本不随温度变化. 对样品 A₂, 发光峰是常见的单峰, 随着温度的升高, 光谱峰位红移、强度减小. 本文结合量子限制效应和表面发光中心对多孔硅光致发光特性进行了分析.

1 实验

文中采用的多孔硅样品是由阳极氧化法制备的. 所用材料是电阻率为 28~53 Ω·cm、晶向为 <100>、单面抛光的 P 型单晶硅片. 样品 A₁ 的腐蚀液为 HF:C₂H₅OH = 1:2(体积比), 电流密度为 40 mA·cm⁻², 腐蚀时间为 30 min. 在空气中存放了两个月以后才进行光致发光的测量. 样品 A₂ 的制备条件与 A₁ 基本相同, 但电流密度为 60 mA·cm⁻², 在制备之后就立即进行 PL 测量. 样品制备以后都经过去离子水清洗.

除非特别说明, 样品的光致发光谱测量是在英国 Renishaw 公司 R-1000 型喇曼光谱仪上进行的, 激发光来自波长为 457.5 nm 的固体激光器. 样品

*国家自然科学基金(批准号:10274019)与河南省自然科学基金(批准号:0211010100)资助

** Tel:0378-2193046 Email:yujunmo@henu.edu.cn

收稿日期:2004-01-07

温度用 LINKAM TMS 94 型变温系统控制,测量的温度范围从 30℃ 到 180℃. 为了保证样品达到热平衡,当变温系统达到每个温度示数后,停留了 3 min 才进行光致发光谱测量. 全部测量均在空气中进行. 样品孔隙率的测量采用称重法,样品的质量由 FA1104 型电子天平测出,测得样品 A_1 孔隙率为 70%, 样品 A_2 孔隙率为 83%.

2 实验结果和讨论

从图 1 中可以看出,样品 A_1 的光致发光谱有明显的双峰现象,曲线 a 为室温(30℃)时的谱线,曲线 b, c, d, e 和 f 分别为 60℃、90℃、120℃、150℃、和 180℃ 时的谱线. 室温下,两谱峰的峰值波长分别为 537 nm 和 751 nm,记为 H 带和 L 带.

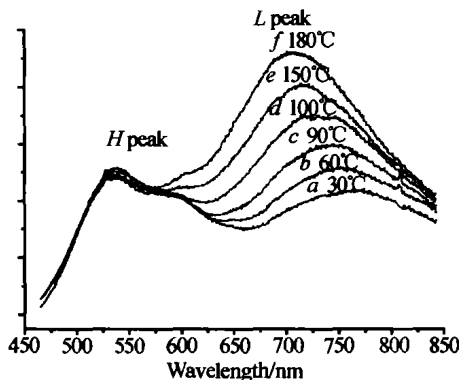


图 1 多孔硅样品 A_1 在不同温度下的 PL 谱

Fig. 1 PL spectra of PS sample A_1 at different temperature

图 2 为实验中测量得到的 H 带和 L 带的峰值波长随温度变化的规律. 这两个峰的变化规律不相同. 当温度升高时, H 带的峰值波长和峰值强度保持不变; L 带的峰位单调蓝移,强度依次增大. 从 30℃ 升温到 180℃, L 带的峰值波长从 751 nm 蓝移到 712 nm, 强度显著增大.

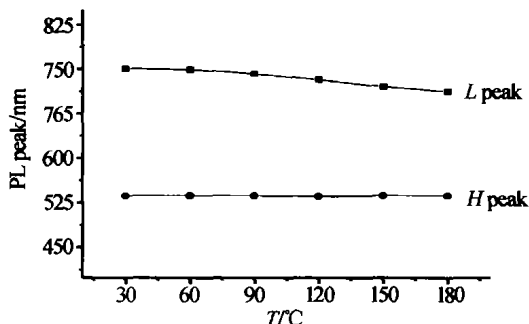


图 2 多孔硅样品 A_1 发光峰位随温度的变化关系

Fig. 2 Dependence of the PL peak wavelength of sample A_1 on temperature

图 3 是样品 A_2 在 30 ~ 180℃ 范围升温过程的 PL 谱,这个系列 PL 谱的特点为:

1) 单峰; 2) 随着温度升高, PL 峰位单调红移, 强度逐渐降低; 3) 为了判别该样品在 30 ~ 180℃ 范围 PL 的变化是否可逆, 我们也同时测了从 180 ~ 30℃

降温过程的 PL 谱, 结果表明 PL 谱随温度的变化在这一温区是可逆的; 4) 为了判明 PL 峰的确为单峰, 利用 SPEX-F212 荧光谱仪的 350nm 为激发光源, 在室温下测量了它的 PL 谱, 结果仍为单峰.

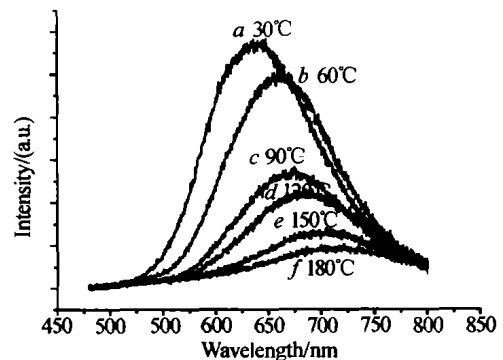


图 3 多孔硅样品 A_2 在不同温度下的 PL 谱

Fig. 3 PL spectra of PS sample A_2 at different temperature

样品 A_1 的 L 峰和样品 A_2 的光致发光谱在不同温度下的拟合结果如表 1. 样品 A_1 的 L 峰半高全宽基本不变或者说未显示出有规律的变化. 而样品 A_2 的 PL 半高全宽随着测量温度的升高从 30℃ 的 103 nm 增大到 180℃ 的 141 nm.

表 1 样品 A_1 的长波峰和 A_2 的 PL 谱峰在不同温度下的拟合结果

温度/℃	L peak of sample A_1		PL peak of sample A_2	
	中心峰位/nm	半高全宽/nm	中心峰位/nm	半高全宽/nm
30	751	128	639	103
60	749	122	661	118
90	742	123	671	118
120	732	139	683	126
150	720	128	701	128
180	712	128	713	141

Zhang 等^[12]曾报道过室温下在空气中长期存放过的 PS 样品, PL 出现双峰, 而刚制备的 PS 样品仅有单 PL 峰. 我们现在的室温 PL 结果同他们的一致. 他们的解释是 PL 双峰中的低能发光峰(即现在的长波 L 峰)来源于硅量子线, 而高能发光峰(即现在的短波 H 峰)来源于表面区域, 他们更进一步用该 PS 样品 IR 谱的测量结果证明了这个表面区域主要存在的是因在空气中长期存放而形成的 SiO_2 及 Si-O 等化合物. 对于样品 A_2 , 由于是刚制备的样品, 其表面在空气中还未形成足够多的 SiO_2 及 Si-O 等化合物, 结果仅出现单 PL 峰, 而且这个单峰的出现可以用硅的纳米结构量子限域效应来解释. 已有文献报道^[4,13], PS 样品在 $\leq 300^\circ\text{C}$ 下回火, 其表面化合物与未回火时相比没有变化, 高回火温度 ($\geq 400^\circ\text{C}$) 时 PS 的表面化合物才有变化. 因此, 在 30 ~ 180℃ 的情况下, 测量过程中不会形成新的表面化合物. 图 3 是样品 A_2 在 30 ~ 180℃ 在位 PL 测量结果, 当测量温度(也就是样品当时的实际温度)升高

时, PL 峰红移. 这一现象可归结为: PS 中的量子纳米线尺寸随温度升高而增加(其主要原因可归结为温度升高时, 纳米硅的晶格膨胀), 从量子限制效应推断^[1], 这一变化使得测量温度升高时, PL 峰红移.

自从发现 PS 样品的光致发光出现双峰以后, 人们认为很难用单一的量子限制效应解释 PS 的发光机制, Koch 等^[7]和 Qin 等^[8]分别提出了新的解释. Koch 等提出了多孔硅的纳米线内光激发的电子-空穴对通过硅表面态复合而发光的模型. 我们简称它为量子限制/表面态模型. 而 Qin 等提出的是量子限制/发光中心模型: 电子-空穴对先在纳米硅中被激发, 然后通过纳米硅结构外的发光中心复合而发光. 这里的发光中心可以是表面的杂质或缺陷, 也可以是纳米硅外的氧化层, 两者的差别粗看起来, 似乎仅仅是表面态与发光中心的不同, 实质上前者(Koch)认为除了直接从量子限制效应来的发光峰(Q 峰)之外, 还有相应的能量比 Q 峰低的第二个发光峰, 即其波长更长. 而 Qin 等的模型表明第二个 PL 峰的峰位波长可长可短, 视发光中心的具体情况而定. 从现在样品 A₁ 的结果来看, H 峰不随温度变化, 而 L 峰随温度升高而蓝移, 在这种情况下, 如果假定量子限制发光机制孤立存在, 那么不管认定 H 峰还是 L 峰是来源于量子限制效应, 都同样样品 A₂ 的图 3 结果矛盾. 因为图 3 表明, 由于量子限制效应, 温度升高, PL 峰红移, 而图 1 的 H 峰不随温度变化; 但其 L 峰当温度升高时, 峰位又蓝移, 与图 3 的趋势相反. 所以本文倾向用 Qin 的量子限制/发光中心模型来解释上述实验结果. 此发光中心主要来自表面的 SiO₂ 及 Si-O 等化合物, 但是量子限制和表面发光中心两者不是简单的混合或两者孤立的叠加, 而是相互耦合和相互影响. 即量子限制模型给出的 PL 峰还因发光中心的具体状态而变化; 反之, 以发光中心为主的 PL 峰也受量子限制状态的影响. 这样才能解释图 1 和图 3 的实验结果. 要对以上实验现象作出更具体的分析, 还有待更多的实验数据作进一步的分析.

3 结论

本文对室温 ~ 180℃ 下进行了光致发光温度效应的研究. 对长期存放在空气中的多孔硅样品 A₁, 由于在空气中, 样品表面形成 SiO₂ 及 Si-O 等化合物而观察到 PL 双峰, 并且发现: 长波长 PL 峰(L 峰)随温度升高, 峰位蓝移; 短波长 PL 峰(H 峰)基本不

随温度变化. 经过分析, 这些实验结果可用量子限制效应和表面发光中心的综合作用来解释, 而且这两者之间存在较复杂的耦合. 而新鲜样品 A₂ 由于在空气中还未形成足够多的 SiO₂ 及 Si-O 等表面化合物而仅观察到 PL 单峰, 随着温度的升高, 峰位红移, 可用量子限制效应解释.

参考文献

- 1 Canham L T. Silicon quantum array fabrication by electrochemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, **57** (10): 1046 ~ 1048
- 2 贾振红. 多孔硅通道型光波导的制备及传输损耗的测量. *光子学报*, 2003, **32** (3): 311 ~ 313
Jia Z H. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32** (3): 311 ~ 313
- 3 李永放, 余明斌, 王燕, 等. 多孔硅吸附荧光素钠分子产生荧光增强效应. *光子学报*, 1998, **27** (3): 204 ~ 206
Li Y F, Yu M B, Wang Y, et al. *Acta Photonica Sinica*, 1998, **27** (3): 204 ~ 206
- 4 Tsai C, Li KH, Sarathy J, et al. Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1991, **59** (22): 2814 ~ 2816
- 5 Prokes S M. Study of the luminescence in porous silicon structures. *J Appl Phys*, 1993, **73** (1): 407 ~ 413
- 6 Brandt M S, Fuchs D H, Stutzmann M, et al. The origin of visible luminescence from "porous silicon": A new interpretation. *Solid State Commun*, 1992, **81** (4): 307 ~ 312
- 7 Koch F, Petrova-Koch V, Muschik T. The luminescence of porous Si; the case for the surface state mechanism. *J of Lumin*, 1993, **57** (5): 271 ~ 281
- 8 Qin G G, Jia Y Q. Mechanism of porous silicon. *Solid State Commun*, 1993, **86** (9): 559 ~ 563
- 9 Kontkiewicz A J, Kontkiewicz A M, Siejka J, et al. Evidence that blue luminescence of oxidized porous silicon originates from SiO₂. *Appl Phys Lett*, 1994, **65** (11): 1436 ~ 1438
- 10 Xu Z Y, Gal M, Gross M. Photoluminescence studies on porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1992, **60** (11): 1375 ~ 1377
- 11 Zheng X L, Wang W, Chen H C. Anomalous temperature dependencies of photoluminescence for visible-light-emitting porous Si. *Appl Phys Lett*, 1992, **60** (8): 986 ~ 988
- 12 Zhang S L, Huang F M, Ho K S, et al. Two-peak photoluminescence and light-emitting mechanism of porous silicon. *Phys Rev B*, 1995, **51** (16): 11194 ~ 11197
- 13 Filippov V V, Pershukovich P P, Kuznetsova V V, et al. Blue photoluminescence of oxidized films of porous silicon. *J Appl Spectros*, 2000, **67** (5): 852 ~ 856

Study on the Temperature Dependence of Photoluminescence Peaks of Porous Silicon from 30 to 180°C

Lan Yanna^{1,2}, Du Yinxiao¹, Zhu Huili¹, Dong Hua¹, Gao Ying¹, Mo Yujun¹

1 College of Physics and Information Optic-electronics, Henan University, Kaifeng 475001

2 Nantong Institute of Technology, Nantong 226007

Received date: 2004-01-07

Abstract The temperature dependence of PL for two kinds of porous silicon (PS) from 30°C to 180°C were investigated. The PS sample with a long time storage in the atmosphere showed two-peak PL and the low energy PL peak had a blue shift with the increasing of the temperature (T), but the position of the high-energy PL peak remained constant with T. The fresh PS sample just had a single PL peak and the peak had a red shift as temperature increasing. This red shift of the PL peak could be explained with the quantum confinement effect. But the former one (two peaks) could not be explained by the independent models of the quantum confinement and the surface luminescence center. Our experimental results showed that there is a rather complicated couple between those two mechanisms.

Keywords Porous silicon; Photoluminescence (PL); Two-peak; Quantum confinement; Surface luminescence center.



Lan Yanna was born in 1977 Henan province. She received Master of degree in optics from Henan University. Now she is a teacher in Nantong Institute of Technology.