

染色腐蚀多孔硅的光致可见光发光特性

夏永伟 李国花 滕学公 樊志军

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 用氢氟酸硝酸水溶液对硅单晶抛光片进行染色腐蚀,制备了多孔硅。本文研究染色腐蚀多孔硅的光致可见光发光特性,特别是激发光强度和波长与发射光强度与波长的关系,多孔硅的稳定性和响应特性。

PACC: 7855, 7360F

1 引言

多孔硅的出现已有三十多年的历史,把它作为电子器件和集成电路的隔离未能得到广泛应用。近两年来有人发现多孔硅用紫外光照射能发射可见光^[1,2]。通常,多孔硅是在氢氟酸与乙醇的混合液中,以硅作为阳极,铂作为阴极进行阳极氧化而得到的。多数研究工作认为,硅片被腐蚀成许多深孔,形成直径约为几十原子层的柱状结构,在紫外光照射下由于量子线效应发射可见光和光吸收带的蓝移。通过改变腐蚀工艺条件,可改变柱状结构尺寸,从而改变发光峰值波长。在外加电压下多孔硅-硅二极管也能发射可见光^[3]。这表明多孔硅有可能作为一种很好的发光材料,为硅在光电子器件和光电集成电路及光敏感器件方面开辟新的重要的应用。这些已引起国际科学界的关注。Fathauer 等人^[4]报道了用氢氟酸硝酸水溶液染色腐蚀形成的多孔硅的工艺和光致发光光谱。由于化学腐蚀法方法简单,不需要特殊设备,我们认为值得进一步研究。本文报道化学腐蚀法产生的多孔硅的光致发光特性的初步研究结果。

2 样品制备和测量

我们采用的硅材料是 n 型<111>晶向、电阻率分别为 0.001、0.01、0.4—0.8、3—5、100、1000 Ωcm 的抛光片和 p 型<100>晶向、电阻率为 6—8 Ωcm 的抛光片。片子经过清洁处理,在一定配比的 HF 酸硝酸腐蚀液中染色腐蚀。随着腐蚀时间增加,硅片表面生成不同颜色的薄膜。样品用放大倍数为 2 万倍的扫描电镜观察,表面均匀平整。样品的光致发光特性是使用中国科学院感光化学研究所开放实验室的 HITACHI 850 型荧光光谱仪测量,并由记录仪自动记录光谱曲线。

3 实验结果

3.1 荧光光谱测量结果

(1) n型和P型硅单晶片染色腐蚀后,在自然光照射下表面分别呈桔黄色、棕色、红色等,在室温下在紫外光激发下都能发射可见光(见图1)。这与 Fathauer 等人的结果^[4]是一致的。

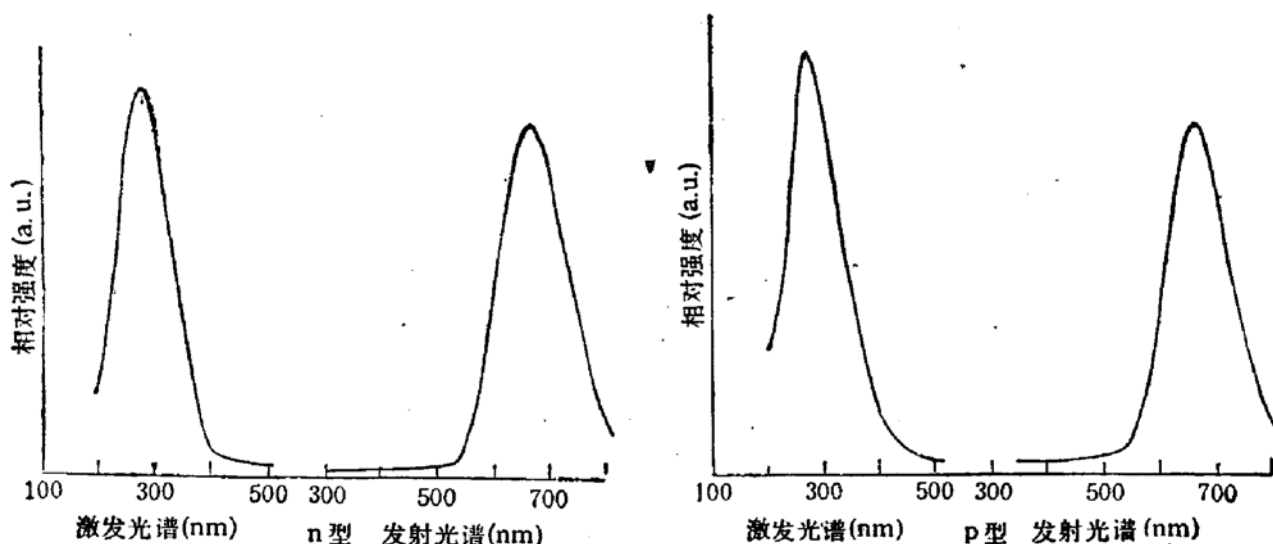


图1 激发光谱和不同型号硅抛光片上多孔硅的发射光谱

(2) 对上述不同电阻率的片子,发光峰值波长都在 $6500\text{--}7200\text{\AA}$ 之间。测量中发现,同一样品在不同波长光照射下,发射光峰值波长相同,但发射光强度不同。因此,测量中记录的是发射光最强情况下的那条发射光谱曲线和相应的激发光谱曲线。表1中所列n型硅材料形成的多孔硅光发射峰值波长很相近,而P型硅材料多孔硅光发射峰值波长略有差别。实验中发现,这与具体工艺条件有很大关系。表1中多孔硅样品是在基本一样的条件下形成的,它们的发射光峰值波长基本相同。至于具体工艺条件那一因素为主,如何影响,有待于进一步的研究。各样品的发射光峰值波长基本相同,说明它们的能带(级)结构基本相同,能带间隙或能级差距基本相同。

表 1

样品号	电阻率 Ωcm	型 号	晶 向	激发峰值波长 nm	发射峰值波长 nm
4-D	0.001	n	$\langle 111 \rangle$	314.4	700.3
4-E	0.01	n	$\langle 111 \rangle$	251.2	697.0
4-B	0.4—0.8	n	$\langle 111 \rangle$	321.0	696.2
4-A	3—5	n	$\langle 111 \rangle$	303.6	693.0
4-H	100	n	$\langle 111 \rangle$	251.0	689.3
4-C	1000	n	$\langle 111 \rangle$	280.8	694.6
4-F	6—8	p	$\langle 100 \rangle$	251.0	718.0
4-G	8—10	p	$\langle 100 \rangle$	251.0	669.1

表 2

样 品 号	型 号	电阻率 Ωcm	晶 向	日 期	激发 (nm)	发射 (nm)
3-9	p	6—8	<100>	5.12*	488.0	650.0
				6.25	290.5	677.3
				11.3	251.2	686.6
2-C	n	0.4—0.8	<111>	5.12*	488.0	648.1
				6.25	274.0	719.4
				11.3	251.8	725.6

(3) 对两个样品,保持激发光波长不变,测量了激发光强度与发射光强度的关系。发现它们在很大范围里是一一对应的线性关系(见图2)。发射光强度总是略低于激发光强度,这个线性关系表明多孔硅的发光是激子跃迁过程^[5]。

(4) 染色腐蚀后的多孔硅片暴露在空气中近半年,发光特性基本不变,见表2。其中,5月12日由半导体所光谱仪测得,6月25日和11月3日由感光所 HITACHI 850 光谱仪测得。从6月25日和11月3日的结果表明,多孔硅材料是基本稳定的,可用的。

3.2 响应特性测量

对一个样品,用感光所的 NAES-1100 时间分辨荧光光谱仪测量响应特性(图3),图中点(·)表示实验数据,曲线为拟合曲线。

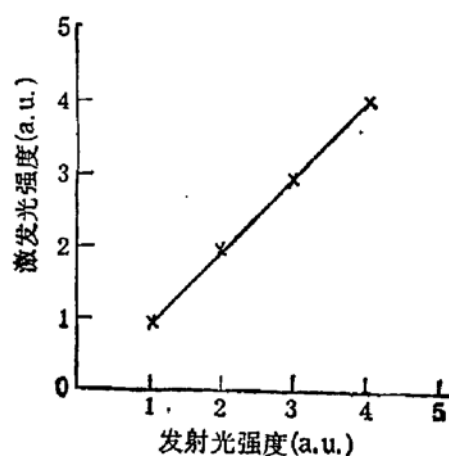


图2 激发光强度与发射光强度的关系

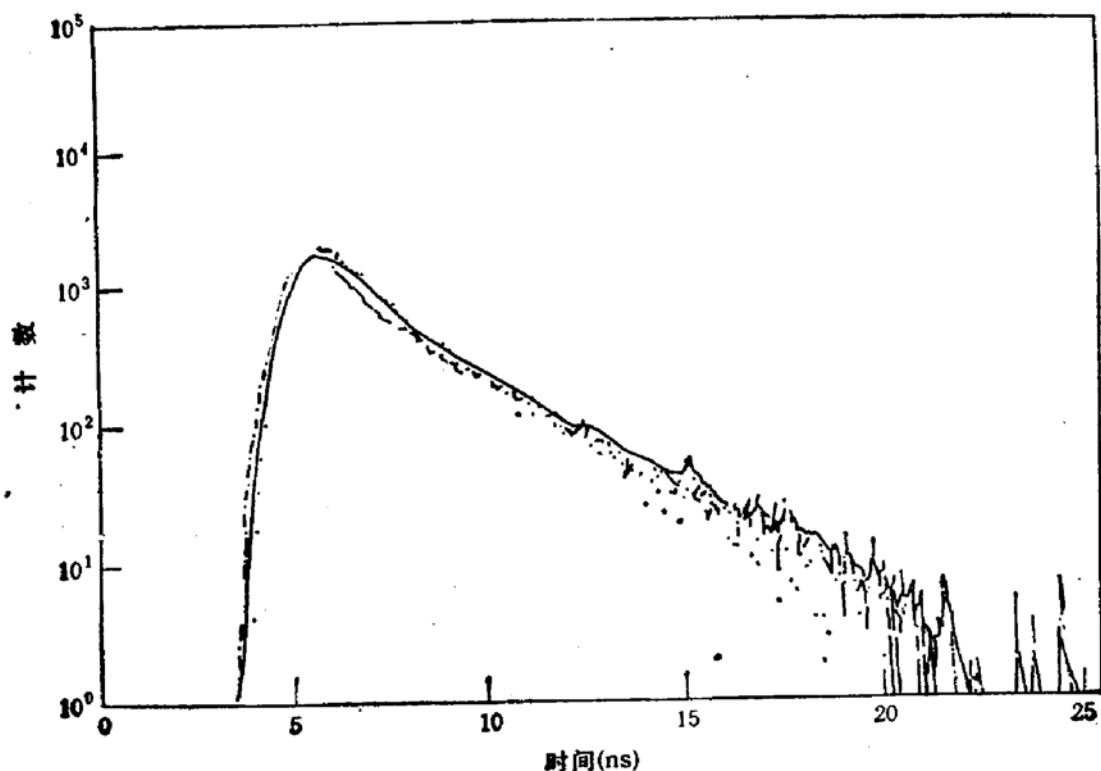


图3 响应特性曲线

是实测结果,实线是对这些点用计算机拟合的曲线,而点线(—·—)则为光源的发光特性。从测试结果可以看出多孔硅的响应时间非常短。拟合表明,延迟时间小于 0.28ns。这些说明用多孔硅材料作高速发光器件和高速光敏感器件是非常有利的。

4 讨论

目前各国学者都在对多孔硅材料进行深入的分析研究。关于多孔硅的发光机理,国际上学者观点不一,但都不否定多孔硅的名称及其多孔性。有人认为是量子线效应,但又没有获得直接的实验验证;有人认为是硅氧烯或含氟氢的硅氧化合物,为此他们专门配制 $\text{Si}_6\text{O}_5\text{H}_6$ 样品进行分析,发现光谱结构与多孔硅特性一致。我们从发光峰值波长位置 和变化关系,依据物理学发光机理,肯定发光物质中存在禁带宽度为 1.6—2.2eV 左右的能带或能级间隙为 1.6~2.2eV 左右的能级,或许是量子尺寸的多孔硅或许是硅氧烯等。现在还没有人就蓝移现象用硅氧烯作出解释。从已有的结构分析研究和蓝移现象,我们认为量子线效应的作用是存在的。本文证实用化学腐蚀法可形成多孔硅,实验研究了多孔硅薄膜上激发光强度和波长与发射光强度和波长的关系,以及染色腐蚀法生成的多孔硅膜的稳定性和响应特性。本文的实验同样间接证实,在硅片表面经染色腐蚀生成的一层多孔硅,同样是由直径尺寸为几纳米的硅柱组成,量子线效应是存在的。量子线效应还是新的化合物?到底是何种机理为主还需要深入的研究分析。我们的目标是探讨发光的应用价值,制造有实用意义的器件,这就要求工艺简单能重复,材料稳定性好,发光强度大,也只有这样才能使多孔硅真正在光电子器件,光电集成电路及光敏感器件方面得到应用。

致谢 本工作得到王守武研究员的指导,并由中国科学院感光所叶建平、半导体所韩和相、汪兆平帮助测量,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] V. Lehmann and U. Gösele, Appl. Phys. Lett., 1991, 58: 856.
- [2] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, 57:1046.
- [3] Nobuyoshi Koshida *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, 60,347.
- [4] R.W.Fathauer *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, 60,995.
- [5] S.Gardelis *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, 59,2118.

Visible Photoluminescence Characteristics of Porous Silicon Formed by Stain-Etches

Xia Yongwei, Li Gouhua, Teng Xuegong and Fan Zhijun

(*Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

Abstract Porous Silicon material has been fabricated by stain-etching single crystalline silicon in HF and HNO_3 solutions. We have studied the visible photoluminescence characteristics of porous silicon formed by above method, specially the dependence of PL emission intensities and wavelength peaks on excitation intensities and wavelength peaks, as well as the stability and transient response characteristics.

PACC: 7855, 7360F