

多孔硅中两种不同的光致发光谱*

廖良生 鲍希茂 闵乃本

(南京大学物理系和固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

王水凤 曾庆城

(南昌大学应用物理研究所 南昌 330047)

摘要 采用连续变化的单色光作为激发光源,测量了多孔硅的光致发光(PL)谱和光致发光激发(LPE)谱.结果表明,多孔硅存在两种不同的PL谱.一种是人们通常观察到的PL谱,其峰位可随多孔硅量子尺寸的变小以及激发光波长(λ_{ex})的变短而蓝移,我们称其为量子限制型光致发光(QPL)谱.另一种是其峰位波长处于蓝紫光范围且峰位基本上不随多孔硅的量子尺寸和 λ_{ex} 而变化的PL谱,我们称其为非量子限制型光致发光(NQPL)谱.多孔硅还存在与PL谱相对应的两种不同的PLE谱.与QPL谱对应的PLE谱是双峰谱,与NQPL谱对应的PLE谱不是双峰谱.因此,多孔硅中同时存在两种不同的发光机理.

PACC: 7855, 7840

发光机理是多孔硅研究的焦点.人们对多孔硅的发光机理认识很不一致.目前提出的机理主要有:量子限制模型^[1-3],非晶硅发光模型^[4]和与表面有关的模型^[5-10].研究多孔硅的光致发光(PL)谱和光致发光激发(PLE)谱是认识多孔硅发光机理的主要方法.为了更深刻地认识多孔硅的发光机理,有必要在更宽的波长范围内对PL谱和PLE谱进行综合测量,以便对多孔硅所固有的发光过程和特性有较全面的了解.本文将报道我们在可见光和紫外光范围内对多孔硅PL谱和PLE谱的测试结果.

取磷掺杂的N型单晶硅片作为衬底,其晶向为 $\langle 100 \rangle$,电阻率为 $1-3 \Omega \cdot \text{cm}$.样品经化学清洗后,进行电化学腐蚀.腐蚀液为 $\text{HF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2 : 1$,阳极电流密度为 15 mA/cm^2 ,腐蚀时间为 15 min .在腐蚀过程中,采用卤钨灯在距样片 25 cm 上方处对样片进行直接照射.制备好的样品,采用F-3010型荧光分光光度计(Hitachi, Ltd. Japan)进行测量.在不同波长的激发光(λ_{ex})作用下测量了PL谱以及测量了对应于PL谱上不同发射波长(λ_{em})的PLE谱.信号经过校正.测量是在空气中和室温下进行的.

图1给出的是用不同波长的单色光作为激发源测到PL谱.曲线a、b、c、d、e和f对应的 λ_{ex} 分别为 220 、 230 、 240 、 260 、 350 和 440 nm .由图可以看到,对应于波长较长

* 国家自然科学基金和江西省自然科学基金资助项目
廖良生 男,1956年生,博士生,专业范围:凝聚态物理专业
鲍希茂 男,1934年生,教授,专业范围:半导体专业
1993年5月20日收到初稿,1994年8月24日收到修改稿

的激发光,如 440 nm 以及 514.5 nm(其对应曲线未在图中示出),PL 谱只有一个波长较长的谱峰,随着 λ_{ex} 变短其峰位逐渐蓝移.当 λ_{ex} 从 440 nm 变为 220 nm 时,该谱峰波长从 600 nm 移至 550 nm,同时波峰强度也有所增加.我们曾测量过孔度不同的多孔硅样品的 PL 谱.它们的长波峰随着孔度增大而蓝移.不同孔度的多孔硅在不同波长的激发光作用下,PL 谱中的长波峰可在 550 nm 至 800 nm 波长范围内变化.这个长波峰正是人们反复观察和大量报道的 PL 谱,它的主要特性可用量子限制效应解释,我们称其为量子限制型光致发光(QPL)谱.

当激发光的波长较长($\lambda_{ex} > 350$ nm)时,只能观察到一个 PL 谱峰,即 QPL 谱峰.但是,当激发光波长短至 350 nm 时,PL 谱的短波长部分开始出现一个新的谱峰,这个短波峰的强度随着 λ_{ex} 变短而迅速增强.当 $\lambda_{ex} = 240$ nm 时短波强度已超过了长波 QPL 峰.当 $\lambda_{ex} = 220$ nm 时短波峰已变为 PL 谱中的主峰,其强度为 QPL 峰的二倍以上.但是短波峰的峰位却基本上随 λ_{ex} 变化.我们也测量过不同孔度的多孔硅的 PL 短波谱峰,发

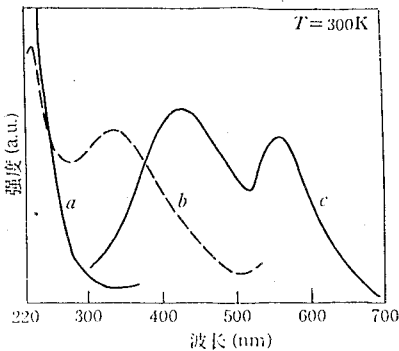


图2 样品的 PL 谱和 PLE 谱
曲线 *c* 为 PL 谱, $\lambda_{ex} = 240$ nm;
曲线 *a* 和 *b* 为 PLE 谱, 发射波
长(λ_{ex})分别为 425 和 571 nm

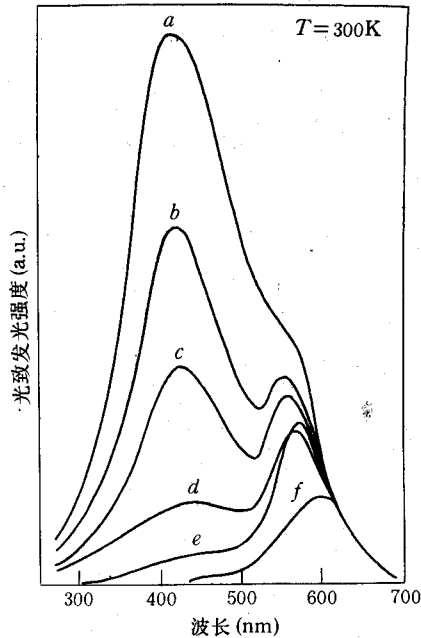


图1 样品在不同波长的激发作用下的 PL 谱

发现它的峰位不随孔度变化,但波峰强度却随孔度增大而迅速增强.短波峰的特性难以用量子限制效应解释,我们称其为非量子限制型光致发光(NQPL)谱.

为了进一步研究这两种不同的光致发光谱,我们分别把图 1 中曲线 *c* 的 QPL 谱峰和 NQPL 谱峰的波长作为检测波长,进行了相应的 PLE 谱的测试.测试结果示于图 2.在图 2 中,曲线 *c* 是对应于 $\lambda_{ex} = 240$ nm 的 PL 谱,曲线 *a* 和 *b* 分别是以曲线 *c* 中的短波峰和长波峰波长作为检测波长所测到的 PLE 谱.可以很清楚地看到,曲线 *c* 的 QPL 谱峰对应的 PLE 谱(曲线 *b*)存在双峰结构,其中短波峰位约在 230 nm 处,长波峰位约在 335 nm 处.而 NQPL 谱峰对应的 PLE 谱

(曲线 *a*)却不存在双峰结构.亦即 NQPL 谱峰仅能被波长范围在 230 nm 附近或更短的激发光激发.曲线 *a* 和 *b* 表明,波长范围在长波峰(335 nm)附近的激发光,只能激发曲线 *c* 的 QPL 谱,尽管它短于 NQPL 谱峰的波长(425 nm),也不能激发它.我们还可以看

到, PLE 谱与 PL 谱之间存在 Stokes 位移. QPL 峰位是 571 nm, 能够激发它的 PLE 长波峰位是 335 nm, Stokes 位移为 236 nm, 能量差为 1.53 eV. 而 NQPL 峰与其对应的 PLE 短波峰的 Stokes 位移约为 195 nm, 能量差为 2.47 eV. 上述两种不同的 PLE 谱从吸收特性上进一步说明了多孔硅存在两种不同的发光机理.

对于多孔硅的光致发光特性, 人们采用不同方法对其能带结构和吸收特性进行过计算, 例如, 根据黄金规则对介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 进行计算^[11,12], 从而获得与多孔硅光吸收特性相联系的一些结果. Buda 等人^[11]计算了多孔硅量子线的 $\epsilon_2(\omega)$. 结果表明, $\epsilon_2(\omega)$ 有两个峰. 长波峰的位置随量子线尺寸不同而发生明显变化, 尺寸变小, 峰位蓝移. 它反应了多孔硅的量子限制效应. 短波峰位与体硅 $\epsilon_2(\omega)$ 的峰位相似, 且基本不随量子尺寸而变化. $\epsilon_2(\omega)$ 直接与吸收过程相联系. 和 PL 谱相比, PLE 谱较直接地反映了 $\epsilon_2(\omega)$. 我们的 PLE 测量结果与 Buda 等人的这一理论计算基本一致. 两者都有长波和短波两个谱峰, 且长波峰峰位都随 λ_x 和多孔硅也度变化, 而短波峰则基本不变. 但是, 我们测到的 PLE 短波峰位比 Buda 等人计算的短波峰波长更短(他们也指出其对应的能量计算结果偏低). Buda 等人的计算还表明, 多孔硅的能带在 $k=0$ 处具有直接带隙. 然而, 根据我们的实验以及文献[7]和[9]的报道, PLE 谱与 PL 谱之间存在 Stokes 位移. 所以我们不认为多孔硅的发光过程是带-带直接复合过程, 而是通过中间态的间接复合过程.

多孔硅的 NQPL 谱处于蓝紫光范围, 且强度大, 这说明多孔硅在一定条件下具有蓝紫光发射的能力. 我们注意到 QPL 谱峰随样品存放过程中的自然氧化而移动^[13]. 但是对于 NQPL 谱峰, 就我们目前的实验数据看, 其峰位与表面的氧吸附无关, 并且与多孔硅的孔度无关, 而其强度却随孔度的增加而增加. Sinha 等人^[14]在解释多孔硅的两种不同发光机理时认为, PL 谱中大于 2.0 eV 的高能谱带(HEB)与多孔硅中某种分子复合物的发光有关. 我们认为这也是 NQPL 谱的一种可能的解释. 但是, 为了认识 NQPL 谱的起源, 还需做大量的工作.

总之, 通过对多孔的 PL 谱和 PLE 谱的测量, 我们发现多孔硅有两种不同的 PL 谱. QPL 谱起源于量子尺寸限制效应, NQPL 具有不同的起源. NQPL 谱是强度很高的蓝紫光, 从而可扩大多孔硅发光的范围和选择性. 多孔硅还存在与 PL 谱相对应的两种不同的 PLE 谱. 对应于 QPL 谱峰的 PLE 谱具有双峰结构, 其峰位分别在 230—235 nm 和大于 300 nm 的范围; 对应于 NQPL 谱峰的 PLE 谱没有双峰结构. PLE 谱和 PL 谱之间有大于 1.5 eV 的 Stokes 位移. 多孔硅中两种不同的 PL 谱代表了两种不同的发光机理. 我们的实验结果与 Buda 等人的部分理论计算结果相似.

致谢 冯端院士对该工作给予了热情的支持并进行了有益的讨论, 作者表示感谢. 我们还感谢闫锋、杨海强同志的有益讨论和帮助.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1046—1048.
- [2] A. Hailimaoui, C. Oules, G. Bomchil, A. Bsiessy, F. Gaspard, R. Herin, M. Ligeon and F. Muller, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**: 304—306.
- [3] Xi-Mao Bao and Hai-Qiang Yang, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2246—2247.
- [4] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson, and R. Greef, J. Phys. C, Solid State Phys.,

- 1984, **C17**: 6535—6552.
- [5] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber and M. Cardona, *Solid State Commun.*, 1992, **81**: 307—312.
- [6] C. Tsai, K. -H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**: 2814—2816.
- [7] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, J. A. Mucha, E. A. Fiotzgerald, J. M. Macaulay and T. D. Harris, *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**: 2403—2407.
- [8] G. G. Qin and Y. Q. Jia, *Solid State Commun.*, 1993, **86**: 559—563.
- [9] X. Q. Zheng, C. E. Liu, X. M. Bao, F. Yan, H. Q. Yang, H. C. Chen and X. L. Zheng, *Solid State Commun.*, 1993, **87**: 1005—1007.
- [10] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov and V. Gavrilenko, *MRS, Proc.*, 1992, **283**: 197.
- [11] F. Buda, J. Kohanoff and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**: 1272—1275.
- [12] G. D. Sanders and Y. C. Chang, *Phys. Rev.*, 1992, **B45**: 9202—9213.
- [13] Xi-Mao Bao, Xiao-wei Wu, Xiang-Qing Zheng and Feng Yan, *Phys. Status. Solidi, A*, 1994, **141**: K63—K66.
- [14] S. Sinha, S. Banerjee and B. M. Arora, *Phys. Rev.*, 1994, **B49**: 5706—5709.

Two Kinds of Photoluminescence Spectra in Porous Silicon

Liao Liangsheng, Bao Ximao, Min Naiben

*(Department of Physics and National Laboratory of Solid State
Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)*

Wang Shuifeng and Zeng Qingcheng

(Institute of Applied Physics, Nanchang University, Nanchang 330047)

Received 20 May 1994, revised manuscript received 24 August 1992

Abstract The photoluminescence (PL) spectra and photoluminescence excitation (PLE) spectra of porous silicon have been measured by using continuously adjustable monochromatic light as excitation source. The results show that there are two kinds of different PL spectra in porous silicon. One is the commonly observed PL spectrum. Its peak wavelength gets shorter as the sizes of quantum dots (or wires) of porous silicon and the excitation wavelength (λ_{ex}) diminish. The other is the spectrum that its peak wavelength does not change with the quantum sizes of porous silicon and the excitation wavelength. Moreover, there are two kinds of PLE spectra related to the two kinds of PL spectra. Therefore, there are two kinds of different photoluminescence mechanism in the porous silicon.

PACC: 7855, 7840