

多孔硅光致发光谱中双峰结构 随激发光波长的变化与发光机制

段家祗 姚光庆^a 张丽珠 张伯蕊 宋海智 秦国刚

(北京大学物理系 * 北京大学化学系 北京 100871)

摘要 在室温下系统地观测了多孔硅样品的光致发光谱随激发光波长的变化. 在激发波长为 260—320nm 范围内, 光致发光谱出现明显的双峰结构, 两峰峰位分别位于 610nm 和 700nm 波长附近. 当激发波长由 260nm 开始逐渐增加时, 短波峰与长波峰强度之比先增加, 随后达极大值, 它略大于 1, 以后, 此比值急剧减小, 逐渐趋于零, 即只存在单一长波峰. 以上现象难于用量子限制模型解释. 假设在包围纳米硅粒的二氧化硅层中存在两种发光中心, 可以用量子限制/发光中心模型来解释上述实验现象.

PACC: 7855, 7360F

1 引言

关于多孔硅发可见光的物理机制, 在世界范围内进行了强度很大的研究, 迄今为止还没有统一的看法^[1-8]. 在我们对多孔硅发光特性的研究中观测到有些多孔硅样品的室温光致发光谱有双峰结构. 关于双峰或多峰已有很多报道, 例如 t'Hooft *et al.*^[9], Rosenborer *et al.*^[10] 和 Cheah *et al.*^[11] 等等. 我们的研究是在一个很宽的波长范围内改变激发波长, 发现双峰的相对强度随之变化. 本文详细报道了这方面的实验结果, 它与量子限制模型^[1]有矛盾, 但可以用秦国刚和贾勇强提出的量子限制/发光中心模型^[8], 即光激发与光发射过程分别发生在纳米硅之内和纳米硅以外的发光中心上, 加以解释.

2 实验

实验所用多孔硅样品的制备: <111>取向, 电阻率为 $10\Omega \cdot \text{cm}$, 厚度为 0.5mm 的 p 型硅单晶片, 两面抛光成镜面, 一面蒸铝后在 600℃ 下退火 5 分钟以形成良好的欧姆接触. 硅片在 $\text{HF}(48\text{wt. \%}) : \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{丙酮}) = 1 : 1 : 1$ 的电解液中, 在 $62\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的平均电流密度下进行阳极氧化 4 分钟后, 形成多孔硅. 多孔硅样品的光致发光 (PL) 谱在室温下

段家祗 女, 1944 年生、副教授, 从事教学: 普通物理实验课, 从事科研: 半导体材料光学性质的研究

姚光庆 女, 1945 年生、副教授, 从事教学: 无机化学课, 从事科研: 无机固体发光材料的研究

1994 年 4 月 27 日收到初稿, 1994 年 6 月 13 日收到修改稿

用 Hitachi 850 Fluorescence spectrophotometer 仪得到, 所用激发波长范围为 260nm 至 460nm, 每改变 20nm 测一次 PL 谱. 所给出的光谱图都已进行了光谱响应修正.

3 结果和讨论

图 1 为多孔硅样品在激发波长为 260nm 至 460nm 范围内, 每改变 20nm 测得的 PL 光谱(为便于辨认, 图中只画出部分激发波长下的 PL 谱线). 由图可见, 在激发波长为 260—320nm 范围内, PL 谱表现出明显的双峰结构. 两峰的峰位分别位于 610nm 和 700nm(该两峰分别标记为 A 峰和 B 峰)附近. 由图 1 可见, 随激发波长增加, A、B 两 PL 峰的强度都是先增加, 后减小, 中间必然都存在极大值, 而且 A 峰达极大值的波长短于 B 峰. 设 A、B 两峰强度之比为 R , 随着激发波长的增加, R 先增加, 在激发波长为 320nm 时, R 达极大值, 略大于 1, 然后迅速下降并趋于零. 当激发波长大于 400nm 时, 只能观察到 B 峰的存在. 两峰的半高宽基本上不随激发波长改变, 都约为 0.3eV.

通常认为, 多孔硅由尺寸不同的纳米硅粒组成, 其尺寸分布是随机的. 从量子限制模型出发, 在常温下观测到的 PL 谱应是一个宽发光带, 而难以理解双峰结构. 如要勉强用量子限制模型解释双峰的话, 就必须假设多孔硅的纳米硅粒尺寸分布在大小不同的两个范围. 如作这样的假设, 当激发波长增加时, 尺寸足够小的纳米硅中电子-空穴对不再被激发, R 值应单调下降, 而不应出现 R 先上升, 然后达极大值, 再迅速下降的现象.

多孔硅的纳米粒子尺寸呈连续分布, 例如, 文献[12]报道其范围从 ~30nm 至 1.5nm 以下. 如认为纳米硅尺寸分布是连续的, 据量子限制模型, 激发波长就应该与 PL 谱的短波边相对应. 当激发波长增加时, 短波边应不断红移, 而且其半高宽应变窄. 但是, 实际上激发波长总是明显小于 PL 谱短波边的波长, 而且当激发波长在 260—340nm 范围内, PL 谱的短波边几乎不随激发波长改变, PL 峰的半高宽也基本没有变化. 用量子限制模型很难解释我们的实验结果.

在量子限制/发光中心模型中, 很容易解释为什么会出现双峰, 以及为什么当激发波长增大时双峰结构变为单一的低能峰. 由于我们的样品是在制备后半小时以上才进行测试的, 从傅里叶红外光谱测试得知, 此时样品已生成了薄薄的一层氧化层, 所以我们以下的讨论仅针对有氧化层的情况. 图 2 为假设在纳米硅粒外存在两种发光中心时量子限制/发光中心模

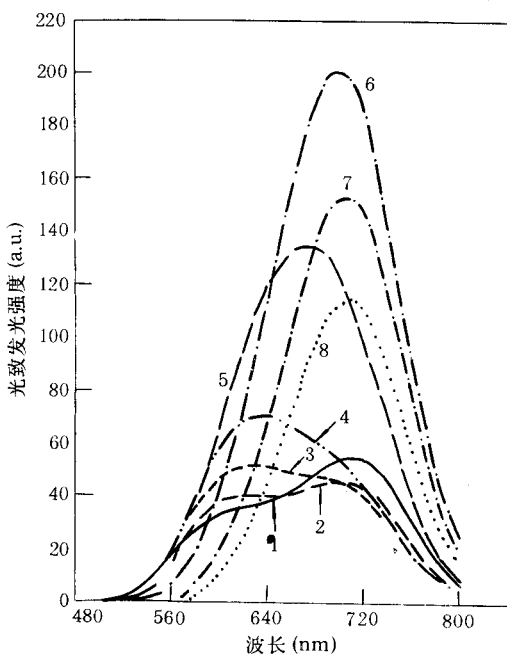


图 1 室温下多孔硅在 260nm(1)、280nm(2)、300nm(3)、320nm(4)、360nm(5)、400nm(6)、440nm(7)、和 460nm(8) 激发波长下的 PL 谱

型的示意图. 图的中间部分表示纳米硅粒, 两侧分别表示在纳米硅粒外有氧化层时, 在氧化层中两种发光中心对应的能级 (为便于图示说明, 将两种发光中心分别以符号 A、B 表示, 并分别画在纳米硅两侧, 实际上, 纳米硅粒周围氧化层中都具有这两种发光中心). 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, 对于刚制备的样品表面未形成二氧化硅层时, 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. 对于氧化了的多孔硅, 纳米硅粒中的电子、空穴被入射的激

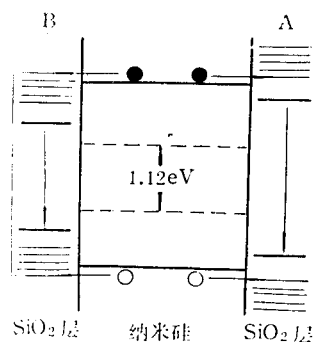


图2 具有双峰结构的多孔硅发光机制示意图

发光所激发, 且隧穿到包围纳米硅的二氧化硅层中, 从两种发光中心的激发态弛豫到基态, 并复合发光, 分别形成了 A、B 两个 PL 峰. A、B 两峰的强度都是激发波长的函数, 且存在极大值. 该事实可以解释如下: 当激发波长很短时, 各种大小尺寸的纳米硅粒大多可以被激发, 但激发的电子、空穴很快弛豫到纳米硅电子、空穴的基态, 而纳米硅粒中该两基态正好分别与发光中心上、下两能级的激发态重合的仅是一小部分, 只有这一部分纳米硅粒的电子、空穴才能隧穿到发光中心而复合发光, 因而 PL 的效率低; 而当激发波长足够长时, 小的纳米硅粒中电子、空穴已不能被激发, 较大的纳米硅基态中电子、空穴的能量分别小于发光中心电子与空穴激发态的能量, 量子隧穿不能发生, PL 峰高近似为零; 而在中间适当激发波长处 A (或 B) PL 峰达到极大值. 如果发出光子能量较大的 A 发光中心的电子与空穴激发态的能量都比 B 发光中心大 (如图 2 所示), 就可以解释 A 发光中心发光强度达极大值所对应的激发波长短于 B 发光中心. 也就可以解释当激发波长增加时, 两峰强度比 $R = I_A / I_B$ 先上升, 达极大值后再下降. 当激发波长增大到某一波长值 (如 400nm) 后, 只有尺寸足够大, 即有效禁带足够小的纳米硅粒中的电子、空穴才能被激发, 因而隧穿到激发态能量较高的 A 种发光中心的发光几率趋于零, A 发光峰就不复存在了, 只剩下单一的能量较低的 B 发光峰.

对未氧化的多孔硅存在双峰结构的情况可以在纳米硅表面吸附两种发光中心的假设下, 用量子限制/发光中心模型解释.

4 结论

通过改变激发波长, 观测多孔硅样品的 PL 谱中双峰结构的变化, 我们认为, PL 谱中双峰结构对应于包围纳米硅的二氧化硅层中的两种发光中心上的光发射, 而光激发则都是在纳米硅粒之内进行的.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57** (10): 1046—1048.
- [2] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzman, J. Weber and M. Cardona, Solid State Commun., 1992, **81** (4): 307—312.

- [3] C. Tsai, K-H, Li, D. S. Kinosky, R. -Z. Qian, T. -C. Hsu, J. T. Irby, S. K. banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance and J. M. White, Appl. Phys. Lett. , 1992, **60** (14): 1700—1702.
- [4] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, P. Kaplan, L. E. Friedersdorf and P. C. Searson, Phys. Rev. B, 1992, **45** (23): 13788—13791.
- [5] M. B. Robinson, A. C. Dillon, D. R. Haynes and S. M. George, Appl. Phys. Lett. , 1992, **61** (12): 1414—1416.
- [6] Z. Y. Xu, M. Gal and M. Gross, Appl. Phys. Lett. , 1992, **60** (11): 1375—1377.
- [7] F. Koch, V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Nikolov and V. Gavrilenko, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. , 1993, **283**: 197.
- [8] G. G. Qin and Y. Q. Jia, Solid State Commun. , 1993, **86** (9): 559—563. ; 秦国刚, 贾勇强, 半导体学报, 1993, **14** (10): 648—651.
- [9] G. W. 'tHooft, Y. A. R. Kessener, G. L. J. A. Rikken and A. H. J. Venhuizen, Appl. Phys. Lett. , 1992, **61** (19): 2344—2346.
- [10] M. Rosenbauer, H. Fuchs and M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett. , 1993, **63** (4): 565—566.
- [11] K. W. Cheah, T. Chan, W. L. Lee, D. Teng, W. H. Zheng and Q. M. Wang, Appl. Phys. Lett. , 1993, **63** (25): 3464—3466.
- [12] A. G. Cullis, L. T. Canham, G. M. Williams, P. W. Smith and O. D. Dosser, J. Appl. Phys. , 1994, **75**(1): 493—501.

Variation of Double-Peak Structure of Photoluminescence Spectra With Excitation Wavelength and Luminescence Mechanism for Porous Silicon

Duan Jiaqi, Yao Guangqing^a, Zhang Lizhu, Zhang Borui, Song Haizhi and Qin Guogang

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

(^aDepartment of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Received 27 April 1994, revised manuscript received 13 June 1994

Abstract We have systematically measured the variation of photoluminescence (PL) spectra from porous silicon at room temperature with excitation wavelengths. In the range of excitation wavelength from 260 to 320nm, the PL spectra show clear double-peak structure. The positions of the Two peaks are located around 610nm and 700nm, respectively. The relative intensity ratio of the PL peak at shorter wavelength to that at longer wavelength increases firstly with excitation wavelength, then reaches a maximum value slightly larger than 1. When the excitation wavelength increases further, the ratio decreases rapidly and tends gradually towards zero, only the PL peak at longer wavelength exists at last. The above phenomenon seems hard to be interpreted by using the quantum confinement model, but can be understood in the quantum confinement/luminescence centers model, if we suppose that there are two kinds of luminescence centers in SiO₂ layers outside nanoscale silicon.

PACC: 7855, 7360F