

# 多孔硅中的新量子限制态和 PL 光谱\*

薛舫时

(半导体超晶格国家重点实验室 北京 100083)

(南京电子器件研究所 南京 210016)

**摘要** 由大量 PL 和 PLE 光谱的实验分析得出多孔硅的发光既具有纳米硅中带带跃迁的特征, 又受不同表面状态的制约. 本文从多孔硅表面化学键叠加构成二维界面势的模型出发提出了表面化学键制约量子限制态. 用简单的有效质量计算模型求出了这种新量子态的能级、能谷混合系数、电子波函数及跃迁选择定则. 通过这种新量子态解释了多孔硅 PL 和 PLE 光谱的实验特性.

PACC: 7320D

## 1 引言

近年来多孔硅成为大家关心的一个热门课题. 大量文献报道了各类工艺研究、光荧光、电发光特性及各类发光器件的研究工作. 然而迄今为止对它的发光机理还未达成共识. 大家公认的是纳米硅的量子限制效应使能隙增大, 发出了可见光<sup>[1]</sup>. 但是硅是一种间接带隙材料, 何以能在室温下有效发光仍是一个谜. 为了弄清这一工作机理, 许多作者开展了广泛的光荧光实验研究, 获得了许多有趣的 PL 和 PLE 光谱结果. 寻找一个能圆满解释这些光谱特性的物理模型将为建立真正的发光模型奠定必要的基础.

目前解释这类实验的主要模型大致可以分为两类. 第一类模型认为发光是由纳米硅量子限制带间的电子跃迁产生的. 最近 Sanders 等<sup>[2]</sup>和 Buda 等<sup>[3]</sup>分别从理论上计算多孔硅中的电子态. 他们的结果表明多孔硅中的对称性下降使体硅材料的间接带隙转变成直接带隙. 从而提出可能产生带间直接光跃迁. 这种模型的优点是可以方便地用量子限制效应解释纳米硅尺寸改变时发光波长的变化. 但是他们计算的介电常数虚部  $\epsilon$  的主峰仍在体材料的直接带隙附近, 只是在长波段出现一个尾峰, 还难以说明多孔硅中的有效发光. 同时实验中发现多孔硅的发光特性依赖于样品的制作工艺、后处理工艺及周围气氛, 特别是在特定的退火处理下使多孔硅表面脱氢时它就不再能发光. 说明多孔硅的发光依赖于它的表面状态. 此

\* 国家自然科学基金资助的课题

薛舫时 男, 1939 年生, 高级工程师, 从事半导体物理和器件研究  
1994 年 7 月 5 日收到本文

外,在光荧光实验中,PL 和 PLE 峰之间存在约 1.2eV 的 Stokes 移,当温度升高时 PL 光谱蓝移,这些现象都难以用单纯的子带跃迁来解释.

第二类模型认为发光是由多孔硅表面的一些发光中心引起的.这种理论能解释发光特性随样品表面状态而变化的行为.而且由于引入了禁带中间的局域发光中心,能够方便地解释 PL 峰和 PLE 峰间的 Stokes 移.但是这种理论认为发光波长取决于发光中心的能级,就很难解释纳米硅尺寸变化时发光波长的变化.此外,实验中测得的 PLE 峰约位于 3 至 4eV 的能量范围内,如果认为它对应于纳米硅的禁带宽度,则按照理论<sup>[4]</sup>估计多孔硅只能包含 2 至 3 个原子壳层,这显然是同实验结果相违背的.最近许多作者测量了多孔硅发光的衰减时间,发现表面氧化层越厚时发光衰减时间越短.这就同载流子越过氧化层到达发光中心产生复合的过程相违背.

从上述实验结果分析来看,实际情形可能正好处于这两类模型之间.多孔硅表面形成多孔度极高的疏松结构,化学活动性极强,能够形成各种复杂的化学键.这些面密度极高的化学键相互叠加形成二维的表面势,而不再产生局域的束缚中心.纳米硅中的量子限制态受这种表面势的影响,形成一种表面化学键制约量子限制态.这种新量子态既具有量子限制效应,又受表面化学键的制约,产生了上述种种 PL 和 PLE 光谱特性.下一节中简单介绍描述这种新量子态的方法,最后用这种量子态来解释实验中测得的 PL 和 PLE 光谱.

## 2 表面化学键制约量子限制态

谢亚宏等人<sup>[5]</sup>在时间分辨 PL 谱的实验中指出 PL 谱衰减时间约为皮秒量级,同掺氮 GaP 的发光特性相似.众所周知 GaP 中的氮是一种等电子陷阱,其波函数中混入了直接带隙的成分,从而能同价带间产生直接跃迁而大大增强其发光强度.由此类比,可以想像在多孔硅中也可能产生类似的能带混合. Sanders 等人<sup>[2]</sup>在 LCAO 计算中也强调了多孔硅中能带混合的重要性.他们指出量子线中的表面散射产生能带混合,混合系数正比于表面处的波函数幅度.当激子态的能量越高时谷间混合越强,从而说明高能激子态的光吸收远大于低能态.

笔者认为多孔硅的表面化学结构十分复杂,通常包含 H、F、O、C 等各种不同原子,形成种种复杂的化学键.在许多 Cluster 计算中,通常只是简单地用一层 H 原子来饱和表面悬挂键,没有能够充分反映出这些表面化学键的特性.正是这些表面化学键破坏了体硅材料的晶格结构,可能使  $\Gamma$  能谷和 X 能谷的相对位置倒转过来,从而使量子线中电子态产生能带混合.为了简化分析,本文引入一个依赖于状态的表面散射势来描写表面化学键的作用.即认为表面化学键的存在,使  $\Delta$  波函数在表面层内受到散射势为  $V_{\Delta}$  的表面散射,而取  $\Gamma$  波的散射势为零.对于圆柱状的多孔硅丝,薛定谔方程写为

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \Psi + V \Psi = E \Psi \quad (1)$$

式中  $m^*$  为有效质量,  $\hbar$  为普朗克常数,  $V$  是电子势能,  $E$  为电子能量.用分离变量方法,设波函数为

$$\Psi(\vec{r}) = e^{ik_z z} e^{ik_x x} e^{im\theta} R(r) \quad (2)$$

代入方程(1)得到径向波函数  $R(r)$  的方程为

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial}{\partial r} R \right) + \left[ \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - V) - k_z^2 - \frac{m^2}{r^2} \right] R = 0 \quad (3)$$

取  $k_z=0$ , 令  $R=U(r)/\sqrt{r}$ , 代入(3)式得  $U$  方程为

$$\frac{d^2U}{dr^2} + \left[ \frac{2m^*}{\hbar^2} (E - V) - \frac{m^2}{r^2} + \frac{1}{4r^2} \right] U = 0 \quad (4)$$

在硅丝中心  $U(0)=0$ , 用数值积分方程可以直接按(4)式求出  $\Delta$  谷和  $\Gamma$  的波函数  $\psi_\Delta$  及  $\psi_\Gamma$ , 于是波函数展开为

$$\Psi = \Psi_\Delta + A\Psi_\Gamma \quad (5)$$

谷间耦合系数  $A$  表征了波函数中  $\Gamma$  波分量的大小. 当  $r=r_1$  时, 运用 Liu 选取的  $\delta$  势<sup>[6]</sup>来描述界面上波函数的谷间散射. 然后在  $r>r_1$  区域内用对应的表面散射势分别求出  $\Gamma$  和  $\Delta$  波的两个线性独立解, 通过界面处的  $\delta$  势散射条件同  $r<r_1$  的解衔接起来. 在表面层的外边界  $r_2$  上取无限高的势垒条件, 即波函数为零

$$\begin{aligned} \Psi_\Delta(r_2) &= 0 \\ \Psi_\Gamma(r_2) &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

选定能量  $E$ , 积分(4)式, 求出相应的  $\Psi_\Delta$  和  $\Psi_\Gamma$ , 检验边界条件(6)来修正能量值, 重新计算, 直到(6)式满足为止. 这样就求得了电子的能级  $E$  和  $\Gamma$  波的混合系数  $A$ .

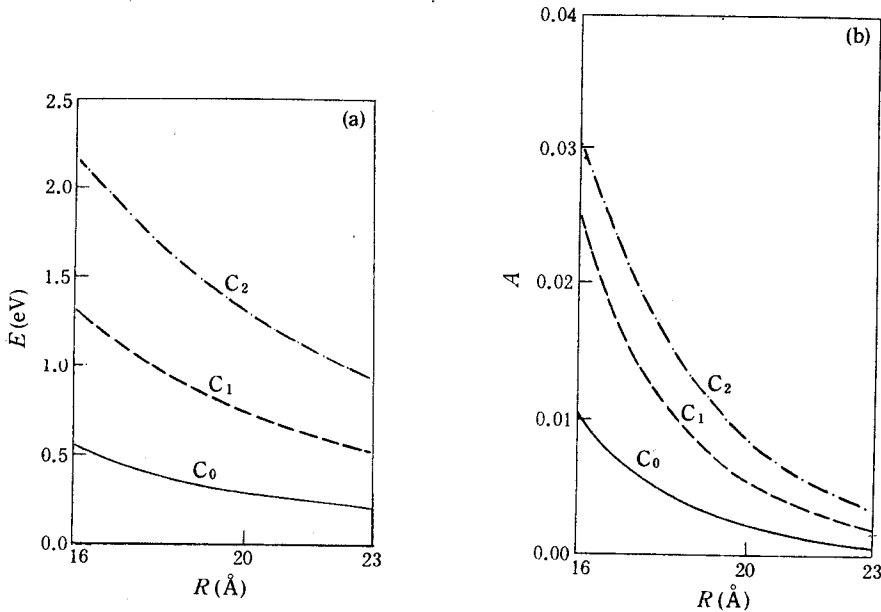


图1 表面化学键散射势宽 8Å 时不同硅丝直径下的能级(a)和  $\Gamma$  波混合系数(b)  
实线、虚线和点划线分别示出了  $C_0$ 、 $C_1$  和  $C_2$  三个能级

硅的  $\Gamma$  谷和  $\Delta$  谷有效质量分别取为  $0.165m_0$  和  $0.33m_0$ ,  $m_0$  是自由电子质量. 表面散射势对  $\Delta$  波取为 1.5eV, 对  $\Gamma$  波取为 0eV. 使用这一方法计算了不同结构多孔硅的表面化学键制约量子限制态.

图 1(a)中示出了表面化学键散射势宽  $8 \text{ \AA}$  的不同硅丝直径多孔硅的能级,实线、虚线和点划线分别示出了  $m=0,1,2$  的三个能级  $C_0, C_1$  和  $C_2$ . 三个能级均随硅丝直径减小而增大. 图 1(b)中示出了三个能级对应的  $\Gamma$  波混合系数  $A$ . 当硅丝直径减小能级升高时,  $\Gamma$  波混合系数显著增大. 图 2(a)和 2(b)分别画出了表面化学键散射势宽为  $10 \text{ \AA}$  时的对应能级和  $\Gamma$  波混合系数. 和图 1 结果一样,能级随硅丝直径减小而上升,反映出纳米硅中的量子限制效应. 从图 1 和图 2 的对比中容易看出表面化学键散射势宽度改变时能级的变化比较小,而  $\Gamma$  波混合系数的变化高达一个量级,正好说明了多孔硅中不同表面状态下的发光强度显著而发光波长变化不大的实验结果.

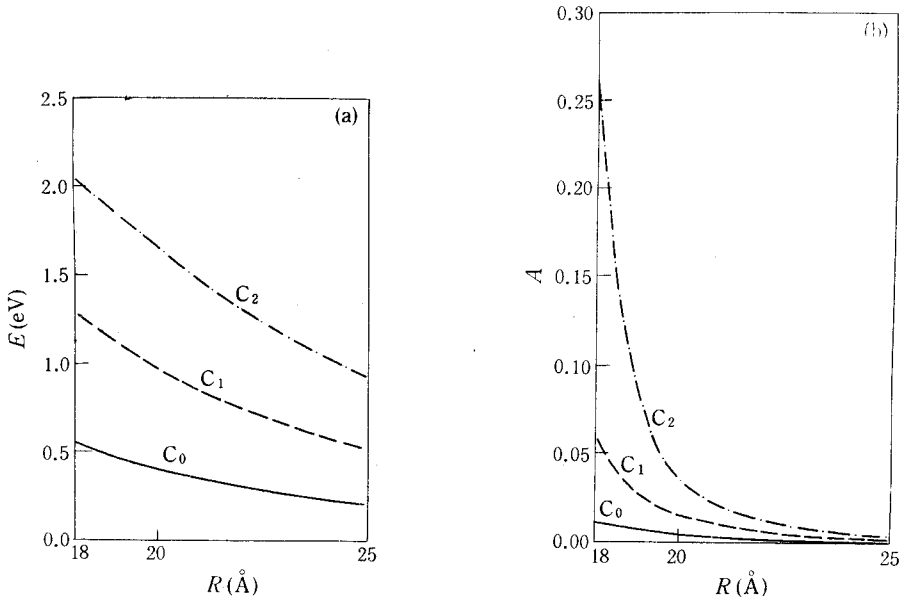


图 2 表面化学键散射势宽  $10 \text{ \AA}$  时不同硅丝直径下的能级(a) 和  $\Gamma$  波混合系数(b)  
实线、虚线和点划线分别示出了  $C_0, C_1$  和  $C_2$  三个能级

图 3 中画出了硅丝直径为  $20 \text{ \AA}$  表面化学键散射势厚度为  $10 \text{ \AA}$  时表面化学键制约量子限制态的波函数,图中实线和虚线分别示出  $\Delta$  和  $\Gamma$  波的波函数,在  $r=0$  点径向方程要求波函数及其微商均为零. 当  $r < 10 \text{ \AA}$  时  $\Delta$  波随  $r$  增大而升高,由于  $\Gamma$  谷势垒比较高,  $\Gamma$  波则被抑制得很低. 当  $r > 10 \text{ \AA}$  时,受到表面化学键散射势的作用,  $\Delta$  波衰减而  $\Gamma$  波上升. 在表面处因表面边界条件的限制,两种波均衰减为零. 这样,除非能级升高到  $\Gamma$  谷势垒附近,  $\Gamma$  波的程度总比  $\Delta$  波低,同深杂质能级的情形相类似.

图 4 中画出了表面化学键散射势宽  $8 \text{ \AA}$  时空穴能级随硅丝直径的变化关系. 表面散射势强度取为  $0.5 \text{ eV}$ . 图中实线、虚线和点划线分别表示  $m$  值取  $0, 1$  和  $2$  时的能级. 价带和导带间的跃迁矩阵元可用电子和空穴波函数来计算. 在偶极近似下得到跃迁的选择定则为

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

这些能级、波函数、 $\Gamma$  波混合系数及选择定则描绘出表面化学键制约量子限制态的主要特征,实验中观察到的大量 PL、PLE 光谱特性都能用它来解释.

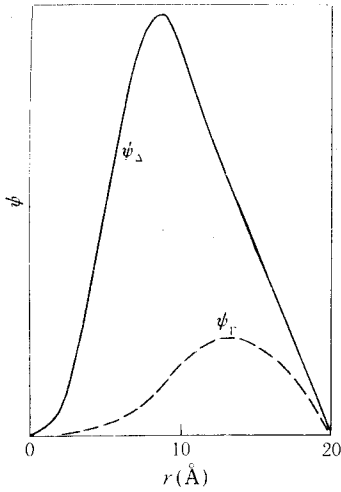


图3 硅丝直径 20 Å 表面化学键散射势宽 10 Å 的表面化学键制约量子限制态的  $\Delta$  和  $\Gamma$  波的波函数

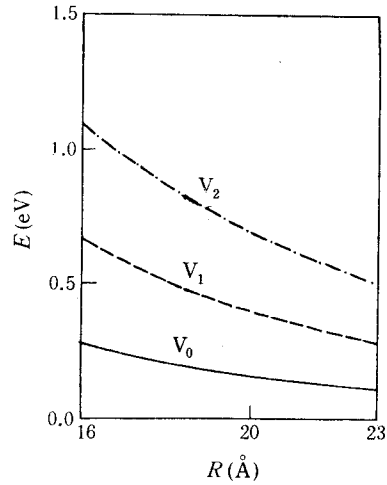


图4 表面化学键散射势宽 8 Å 的多孔硅的空穴能级

### 3 实验 PL 和 PLE 光谱的解释

上节所介绍的表面化学键制约量子限制态既保持了纳米硅中的量子限制效应,又能描绘出表面化学键状态对电子态的制约. 计算中发现,当硅尺寸较大时,量子限制效应很弱,这种状态就不再存在. 只有当量子线的宽度可以同表面散射势的扩展范围相比拟时才会出现较强的能带混合. 这种能带混合带来了直接带隙的属性,从而使多孔硅能有效发光. 大量实验表面多孔硅的发光波长都短于 800nm,说明它的光跃迁存在一个能量阈值. 这正好同表面化学键制约量子限制态中只有当能量高于一定值后才有较强的能带混合相一致. 正如上一节中所指出的,表面化学键对量子态能级的影响比较小,使发光波长基本上由量子限制效应所决定. 尽管使用各种不同工艺制备多孔硅表面形成了 Si-O、Si-H、Si-O-H 等种种不同的化学键,但其发光波长基本上受量子线的量子限制效应所控制,正和本文的模型相吻合. 表面化学键的状态在一定程度上也能影响量子态的能级,又同实验中观察到的不同表面状态下多孔硅的发光波长可在 0.2eV 的范围变化的事实一致. 当温度升高时,常常发现发光谱的蓝移,这一现象很难用单纯的量子限制效应来解释. 考虑到多孔硅表面有很高的多孔度,表面层中存在很强的应力. 在温度变化下,表面状态的变化可能引起表面散射势的改变从而导致发光谱的移动,这就不难解释多孔硅发光谱随温度的变化.

多孔硅中的 PLE 光谱常常是不很容易解释的. 在直接带隙半导体中当光子能量超过禁带宽度后光吸收迅速增大,并不形成 PLE 峰. 表面复合中心理论认为电子先激发到量子限制态,再通过发光中心复合发光,使 PL 峰和 PLE 峰分离. 然而仍然不能解释 PLE 峰的形成. 实验中测得的 PLE 峰波长约在 3 至 4eV 范围内,按目前的理论<sup>[4]</sup>来估算,硅丝只能包含 2 至 3 个原子壳层,这显然也是和实验相违背的. 按上节的计算, $m=2$  的  $C_2$  态能量高, $\Gamma$  波

混合系数大,直接带隙的属性强.在光激励下只有它能产生较强的光吸收.运用光跃迁的选择定则可以推出 PLE 峰对应于  $C_2 \rightarrow V_2$  的跃迁.如取硅丝半径为  $18 \text{ \AA}$ ,表面散射势宽为  $8 \text{ \AA}$ ,则  $C_2=1.7\text{eV}$ ,  $V_2=0.87\text{eV}$ ,对应的光跃迁能量为  $3.7\text{eV}$ ,同实验结果接近.由于导带状态是一些混合态,而价带状态是纯  $\Gamma$  态,因此导带子带间的电子交换要比导带与价带间的交换容易.于是跃迁到  $C_2$  态的电子将按  $\Delta m=-1$  的选择定则逐渐回落至  $C_1$  和  $C_0$  态.最后由  $C_0 \rightarrow V_0$  跃迁发出 PL 光.这样便在 PLE 和 PL 峰间产生约  $1.2\text{eV}$  的 Stokes 移.运用这一模型可以解释文献[7]中的 PL 和 PLE 光谱.由于实验样品中包含有不同线径和不同表面状态的硅丝,所形成的量子限制能级将分布在一定的能量范围内.当激发光频率提高时,较细的硅丝被激发,对应的  $C_2$  和  $C_0$  能级都比较高,因此 PLE 和 PL 峰频率都比较高.反之,当激发光频率降低时,PL 谱峰也就向长波长方向移动.当样品在空气中存放时间较长时,氧化作用使表面散射势扩展范围增大,导致能级升高和 PLE 及 PL 谱峰的蓝移,和文献[7]的结果一致.

运用这一模型还可以解释发光特性随样品后处理工艺的变化.大量实验表面刚生长的多孔硅表面主要被硅氢键所占有,氧含量很少,样品能发光.在适当温度下退火,能够使氢从多孔硅中脱附,导致发光红移,直至最后发光消失<sup>[8]</sup>.这种现象可以用上节中表面散射势减弱时能级降低和  $\Gamma$  波混合系数减小的结果来解释.当退火温度时一步升高时,样品表面产生氧化,又使表面散射势增强,导致 PL 发光增强.表面既没有氢又没有氧时,样品便不能发光,说明了表面散射势在多孔硅发光中的重要作用.

最近不少作者在实验中还观察到多孔硅中的蓝光,从而为器件将来的应用开辟了新的途径.王迅等<sup>[4]</sup>用沸水处理多孔硅样品,在表面形成强氧化层后观察到蓝色的 PL 光.他们用理论模型估计出样品只能包含 5 个壳层,这样细的硅丝在工艺上是很难实现的.而且实际样品中总包含有粗细不同的硅丝,他们的理论不能说明为何观察不到橙黄光、绿光等中间波长的 PL 光.最近, Koralev 等对多孔样品进行高温热处理后同时观察到了橙-黄光和兰-绿光.这就更难用一般的理论模型来解释.如果使用表面化学键制约量子限制态来解释,则红光对应于  $C_0 \rightarrow V_0$  的跃迁,而蓝光对应于  $C_1 \rightarrow V_1$  的跃迁.同前面一样,取硅丝半径为  $18 \text{ \AA}$ ,表面散射势宽  $8 \text{ \AA}$ ,由图 1 和图 4 的结果得出,前者的跃迁能量为  $1.7\text{eV}$ ,后者的跃迁能量为  $2.63\text{eV}$ ,同 Koralev 等的实验结果相吻合.在一般的多孔硅样品中,  $C_1 \rightarrow V_1$  的跃迁几率比较低,不容易观察到蓝光.当样品经过强氧化处理后,表面散射势增强,使蓝光跃迁几率增大,发出了蓝光.运用这种模型还能方便地解释 Koralev 等观察到的同时发出两种光的实验结果.

多孔硅中 PL 光的衰减时间是另一类重要的特性.实验中发现衰减时间可以在很大的范围内改变,例如谢亚宏等<sup>[5]</sup>测得在  $1.7\text{eV}$  下 PL 峰的衰减时间约为  $10\mu\text{s}$ ,而当 PL 峰波长提高到  $2.1\text{eV}$  时衰减时间就降到约  $1\mu\text{s}$ .最近 Koralev 等<sup>[9]</sup>测得黄光的衰减时间约为  $10\mu\text{s}$ ,而蓝光的衰减时间只有  $10\text{ns}$ .实验表明随着表面氧化层的增厚,光谱蓝移,PL 衰减时间迅速变短.按照复合中心理论,电子必须穿过氧化层后方能复合发光,衰减时间就应该随氧化层增厚而增加.如果按本文所述的表面化学键制约量子限制态来分析,随着氧化层厚度的增加,表面散射势增强,  $\Gamma$  波混合系数迅速增大,因而跃迁几率显著变大,使衰减时间缩短.在 Koralev 的实验中,蓝光对应于  $C_1 \rightarrow V_1$  的跃迁,由于  $C_1$  能级的  $\Gamma$  波混合系数比  $C_0$  能级要

高,使得对应的衰减时间大大缩短.

## 4 讨论

半导体中的杂质势一般要扩展到几层原子层以外,当多孔硅表面吸附的化学键相互叠加时形成 5 到 10 Å 范围内的表面散射势是合理的. 鉴于多孔硅本身的半径只有 10 到 20 Å, 使得表面散射势对量子限制态产生重要的制约作用. 一般的复合中心理论把量子限制态同表面的复合中割裂开来,没有能很好地解释发光波长随硅线尺寸的变化. 在许多理论计算中,仅用一层氢原子来饱和表面的悬挂键,也不能完全反映出表面化学键的作用. 本文把这两者结合起来,提出了用表面化学键制约量子限制态来解释多孔硅中的发光特性,得到了一个能基本解释各类 PL 和 PLE 实验现象的新模型.

本文从表面化学键制约量子限制态中的能带混合效应出发来解释多孔硅的发光. 计算结果与实验对比发现,实际产生光跃迁的能级还同硅中  $\Gamma$  谷能量间有一定的能量差,而没有产生像 GaAs-AlAs 量子阱中的共振式的  $\Gamma$ -X 混合. 这种能带混合产生在比较宽的能量范围内,状态的能量越高, $\Gamma$  波的混合系数就越大,正好说明了多孔硅中各种不同的 PL 和 PLE 光谱. 这里的能带混合同半导体中的深杂质能级类似,正如谢亚宏等指出的,多孔硅的发光性能类似于掺氮的磷化镓.

多孔硅是由纳米尺寸的硅丝构成的. 本文求解圆柱坐标下的薛定谔方程来求其量子限制态,用不同量子数  $m$  求出的量子态正好同实验中观察到的红光、蓝光和 PLE 谱相吻合,得到了二维量子线的特征,从而说明了低维结构在介观物理中的重要性.

**致谢** 本文是在南京大学鲍希茂教授指导下完成的,笔者衷心感谢鲍教授的热情指导和帮助.

## 参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046.
- [2] G. D. Sanders and Yia-Chung Chang, Phys. Rev., 1992, **B45**:9202.
- [3] F. Buda, J. Kohanoff and M. Parrinello. Phys. Rev. Lett., 1992, **69**:1272.
- [4] X. Wang, G. Shi, F. L. Zhang, H. J. Chen, W. Wang, P. H. Hao and X. Y. Hou, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:2363.
- [5] Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, *et al.*, J. Appl. Phys., 1992, **71**:2403.
- [6] H. C. Liu, Appl. Phys. Lett., 1987, **51**:1019.
- [7] X. Q. Zheng, C. E. Liu, X. M. Bao, *et al.*, Solid, State Commun., 1993, **87**:1005.
- [8] S. M. Prokes, Phys. Rev., 1992, **B45**:13788.
- [9] D. I. Kovalev, I. D. Yaroshetzki, T. Muschik, V. Petrova-Koch and F. Kock, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**:214.

## A Novel Quantum Confined State and PL Spectrum in Porous Silicon

Xue Fangshi

*(National Laboratory for Superlattices Microstructures, Beijing 100083)*

*(Nanjing Electronic Device Institute, Nanjing 210016)*

Received 5 July 1994

**Abstract** By analyzing various experimental PL and PLE spectra in porous silicon, it is derived that the PL spectra in porous silicon not only behaves like the band-band transition in quantum confined nanoscale Si but also is controlled by the surface chemical bonds. From a model that a two dimensional state-dependent surface scattering potential is induced by the overlapping of surface chemical bonds, the quantum confined states modified by surface chemical bonds are introduced. Through a simple calculation in effective mass model, the energy levels and band mixing coefficients as well as the selective reles between different subbands are derived. By using these new quantum states, various experimental PL and PLE spectra in porous Si are explained.

**PACC:** 7320D