

文章编号:1001-5078(2011)07-0788-05

· 光学材料与元件 ·

氧等离子环境下影响多孔硅光学特性的因素

李平, 李清山, 张世玉, 马自侠
(鲁东大学物理学院, 山东烟台 264025)

摘要:研究了多孔硅(porous silicon, PS)在氧等离子体环境中退火温度和存储时间对PS光学稳定性的影响。通过光致发光(PL)谱和傅里叶变换红外光谱对系列样品进行分析。高斯拟合结果显示PL谱由三个高斯峰叠加而成,其中至少两个高斯峰是由非量子限制效应造成的,即第一峰面积的变化与Si=O双键密切相关,第三峰面积的变化与Si-O-Si桥键以及SiH_x($x=1,2$)键有关;退火温度对以上两个峰的强弱变化有直接影响。

关键词:多孔硅;快速退火氧化;非量子限制效应

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2011.07.017

Impacts of annealing and ageing on the porous silicon photoluminescence in oxygen plasma

LI Ping, LI Qing-shang, ZHANG Shi-yu, MA Zi-xia
(School of Physics, Ludong University, Yantai 264000, China)

Abstract: Impacts of annealing and ageing on the photoluminescence (PL) spectra and Fourier Transform Infrared Spectrometry of porous silicon (PS) have been investigated. Deconvolution of the PL spectra into three distinct Gaussian bands reveals that at least two of the bands are relevant to the non-quantum confinement mechanisms. Specifically, it is found that the intensity of the first Gaussian band strongly depends on the Si=O bonds as time prolongs. The intensity of the third Gaussian band may be related to Si-O-Si bonds and SiH_x($x=1,2$) bonds. The changes of the two Gaussian bands are dependent on annealing temperature.

Key words: porous silicon; rapid oxidation annealing; non-quantum confinement

1 引言

硅材料作为目前研究得最透彻的材料,它在光电领域的应用也值得人们关注。自从1990年Canham^[1]报道了多孔硅(porous silicon, PS)在室温下的发光以来,人们看到了实现以晶体硅作为基底的硅基光波导材料^[2]、完全单一的硅光电集成、光电传感器等器件的曙光。但是PS自身存在的很多问题还没有被彻底解决,这使得它还没有被广泛应用于硅基光电领域,PS的发光不稳定^[3],包括发光峰位的红移和蓝移,是有待解决的问题之一。

PS的后处理是解决它发光不稳定的有效途径,这些后处理包括各种钝化、退火等。因为氧元素有

容易获得和性质活泼的特性,所以研究人员对PS进行了很多有氧元素参与的后处理,这些研究包括热氧化^[4-5],快速热氧化^[6],热退火^[7],化学氧化^[8],熔炉氧化^[9],H₂O₂氧化^[10]等。由于氧等离子束可以提供化学性质活泼的氧离子,所以本实验使PS在氧等离子环境中低温退火,通过傅里叶变换红外光谱和光致发光光谱研究退火和存储时间对它的光学稳定性的影响,并对发光稳定性的变化给出解释。

基金项目: 山东省自然科学基金项目(No. LZ20082804)资助。

作者简介: 李平(1984-),男,在读硕士研究生,主要从事无机薄膜发光的研究。E-mail: liping6065@126.com

收稿日期: 2011-02-21; **修订日期:** 2011-03-06

2 实验

2.1 样品的制备

实验使用 $\langle 111 \rangle$ 晶向,电阻率为 $8 \sim 13 \Omega\text{cm}$ 的 P 形单晶 Si 片作为原材料。采用电化学氧化的方法,在电解液 $\text{HF} (>49\%) : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 4:7:4$, 直流稳压电流 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的条件下腐蚀 15 min 制备出 PS。制备前在单晶硅非抛光面上生长一层 Al 薄膜并退火以改善欧姆接触。扫描电镜显示 PS 厚度为 $1.5 \mu\text{m}$,孔隙率约为 45% 。将新鲜制备的 PS 用 N_2 风干后送入真空室内待处理。真空室背底真空度是 $2.0 \sim 3.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$,向真空室内通入高纯 O_2 (99.999%),在 0.8 kV 的电压下电离 O_2 生成氧等离子体。实验过程中保持真空室的压强在 $10 \sim 20 \text{ Pa}$ 。样品的退火温度分别设为 30°C , 50°C , 100°C , 150°C , 200°C ; PS 在以上衬底温度下退火 10 min 。

实验中系列样品的存储是在室温下,大气环境中存储 $0 \sim 130 \text{ d}$ 。

2.2 样品的测试

原子间的键合情况通过 TENSOR 37 型傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪测量得到。样品的 PL 谱采用岛津公司 RF-5301 型荧光分光光度计测量得到, Xe 灯作为激发光源,激发波长为 360 nm 。所有测试都在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 PL 谱

图 1 给出了新鲜制备的 PS 的高斯拟合 PL 谱, 可以看到 PL 谱是由三个中心峰值依次是 571 nm , 600 nm , 634 nm 的发光峰叠加而成,这与文献[7]、[11]上的结论相吻合。以下用峰的相对面积表示单个发光峰的发光强度。为了方便讨论,三个峰分别标记为第一峰、第二峰和第三峰。

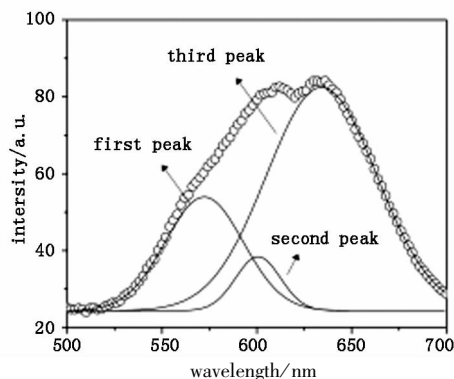
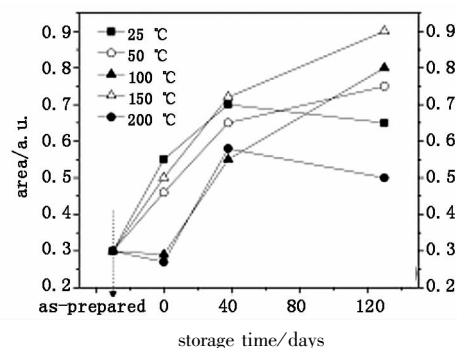


图 1 新鲜制备的多孔硅 PL 谱图(三个高斯峰依次是第一峰、第二峰和第三峰)

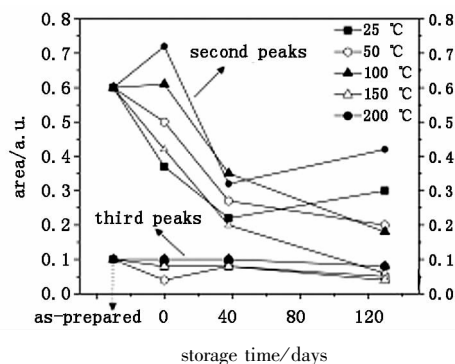
Fig.1 deconvolution of PL spectra of as-prepared PS. (It is composed of three Gaussian bands marked as first peak, second peak and third peak)

系列样品经退火氧化处理后,测得的 PL 谱分别经过高斯拟合、积分后得到了三个峰的相对面积比值(设总面积值为 1)。图 2 给出了这三个发光峰的相对面积随存储时间($0 \sim 130 \text{ d}$)的变化。图中可以看出经退火氧化后,所有样品的第一峰的相对面积随着存储时间的延长而逐渐增加,同时第三峰的相对面积逐渐减少,而面积较小的第二峰的面积则基本保持不变。



(a) 第一发光峰

(a) first peaks



(b) 第二发光峰和第三发光峰

(b) second peaks and third peaks

图 2 系列样品的发光光谱经过高斯拟合后的高斯峰相对面积随时间的变化图

Fig.2 evolution of relative areas under deconvolution of PL spectra of series samples with increasing ageing time

图 3 给出了 30°C , 100°C 和 200°C 处理后的样品的 PL 谱随存储时间的变化。从图中可以看出三个样品的第一峰和第三峰在不同的存储时间有不同的强度, 200°C 的样品的第一峰强度在 130 d 以后达到最高值,同时第三峰强度基本消失。这说明样品的退火温度对样品的 PL 谱有较大影响。另外三个样品在存储 38 d 时的 PL 叠加谱的强度最高,这可能与纳米结晶硅中 $\text{Si}=\text{O}$ 双键和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键密度在一定比例时会生成电子局域态有关^[12](如图 4 所示)。

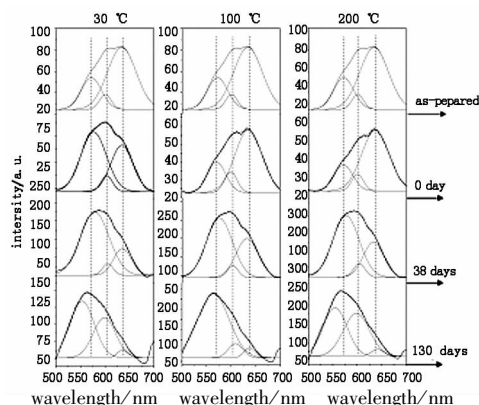
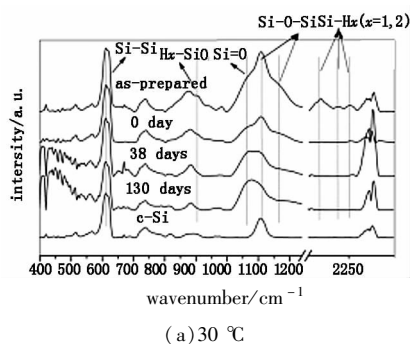


图3 30 °C, 100 °C以及200 °C退火氧化处理的样品在没有退火氧化处理 (as-prepared), 刚退火氧化处理(0 day), 存储38 d和130 d后的发光对比图

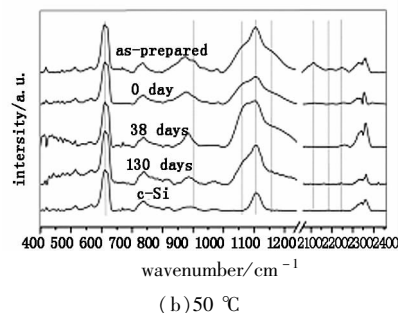
Fig. 3 behaviour of PL intensity with increasing ageing time and annealed at 30 °C, 100 °C and 200 °C

3.2 FTIR 谱

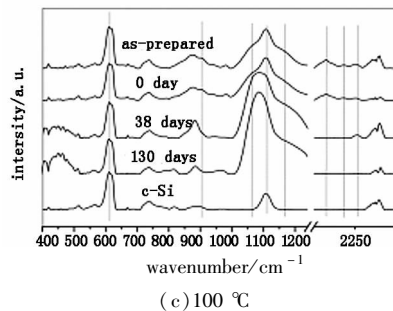
图4(a)~图4(e)给出了系列样品的FTIR谱随存储时间的变化,同时新鲜制备的PS和单晶硅(c-Si)的FTIR谱也在图中给出。图中可以观察到,经过不同温度的退火氧化后,系列样品的 SiH_x ($x=1,2$)键以及硅悬键基本消失,同时 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键和 $\text{Si}=\text{O}$ 双键强度增强,这说明退火氧化达到了预期的效果。然而随着存储时间的延长(38 d以后),系列样品的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键增加到一定量后有所减少,这是因为部分 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键和 $\text{Si}=\text{O}$ 双键之间发生了转化。以30 °C和200 °C钝化处理的样品为例(如图5所示),在 $1000 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 范围, 1171 cm^{-1} 对应的 $\text{Si}=\text{O}$ 双键^[13],它的峰强度随着存储时间的增加也不断增强。 1219 cm^{-1} 和 1262 cm^{-1} 对应的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键在刚退火后强度也有所增加,但在130 d以后其峰值达到最低值。这说明 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键首先取代了不稳定的硅悬键和 SiH_x 键,当硅悬键和 SiH_x 键被取代完后, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键才会逐渐被更稳定,氧化程度更高的 $\text{Si}=\text{O}$ 双键代替,从而使PS最终形成稳定的 $\text{Si}=\text{O}$ 双键表面态。



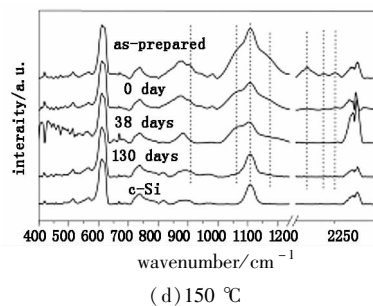
(a) 30 °C



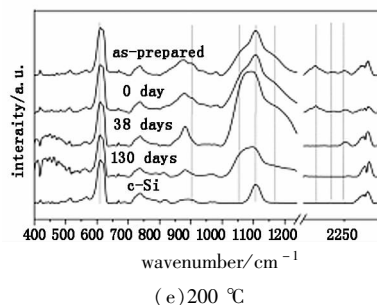
(b) 50 °C



(c) 100 °C



(d) 150 °C



(e) 200 °C

图4 系列样品在没有热氧化处理,刚热氧化处理,存储38 d和130 d后的傅里叶变换红外光(FTIR)谱图

Fig. 4 the comparison of FTIR spectra of series samples with increasing ageing time

存储时间越长,样品的自然氧化程度越高,而退火氧化促进了这一过程。显然三个高斯发光峰发光强度的变化与PS表面 $\text{Si}=\text{O}$ 双键和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键的变化有直接关系。有文献^[11]报道PS的PL谱经高斯拟合后,单一高斯发光峰是由于量子限制效应和非量子限制效应引起的。分析实验结果,存储时间对第一峰和第三峰的发光强度有很大影响,所以PL叠加峰中的这两个高斯发光峰是非量子限制效应造成的。并且对FTIR分析,第一峰面积的增加与样品在不断氧化的过程中逐渐增加的 $\text{Si}=\text{O}$ 双

键密切相关;同时第三峰面积的减小可能是与 SiH_x 键^[14] 以及 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键有关。而随退火温度的变化和存储时间的延长,峰面积基本不变的第二峰很有可能是由于量子限制效应引起的。

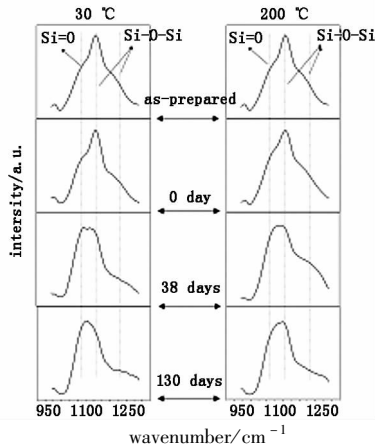


图5 30 °C和200 °C衬底温度处理的样品在刚热氧化处理,存储38 d和130 d后的傅里叶变换红外光谱对比图(在1000 ~ 1250 cm^{-1} 区间)

Fig.5 the FTIR spectra of two samples with increasing ageing time (during 1000 ~ 1250 cm^{-1})

对于高斯发光峰面积随样品氧化程度的不同而变化的解释,Jacobsohn L G^[7] 等人认为至少有两个强度随PS吸收氧的量而变化的高斯峰是由于氧空位无带边发射引起的。而与本实验结果解释相近的是,有研究用X射线光电子能谱测试PS表面,发现在热氧化过程中PS表面 SiO_2 层的厚度和质量对多孔硅的PL谱有直接影响^[4]。Posada Y等人^[15] 进一步说明当PS被激发发光时,表面的 SiO_2 层(即 $\text{Si}=\text{O}$ 双键)会减少无辐射复合,对增加PL强度至关重要。

很多文献上报道的PS的PL谱的红移或蓝移是PL谱中心峰位的移动。量子限制模型对此的解释是逐渐减小的纳米硅结晶尺寸导致能隙值展宽,从而使PL谱中心峰位蓝移^[11]。非量子限制效应模型的解释是PS表面氧化物^[16] 以及其他外来原子与硅成键^[17],导致PL谱中心峰位的移动。本实验的结果表明,对于同一样品,表面 $\text{Si}=\text{O}$ 双键或者 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键含量不同时,单个高斯峰的面积也随之不同。这使单个高斯峰的面积对叠加峰的面积贡献不同,导致了整个叠加峰最高峰值的移动(如图4所示),而这种移动实际上就是样品PL谱的红移或蓝移。这说明同一样品的PL谱,峰位的移动是由于它的单个高斯峰的发光强弱造成的,而单个高斯峰的中心峰位并没有改变。

4 结论

新鲜制备的PS在氧等离子体环境中低温退火。FTIR显示纳米结晶硅经过适当条件的氧化,表面被 $\text{Si}=\text{O}$ 双键和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键钝化,随着自然氧化时间的不断增加, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 桥键逐渐转化为 $\text{Si}=\text{O}$ 双键,在此过程中PS的PL谱稳定性提高。实验结果表明:①PL叠加峰中至少有两个单一发光峰是由非量子限制效应造成的;②PS中 $\text{Si}=\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的含量是造成上述两个发光峰的强弱和峰位移动的原因;③在本实验条件下样品退火温度对PL谱有较大的影响。

参考文献:

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 57(10): 1046 - 1049.
- [2] Chen Yuanyuan. Research on silicon-based optical waveguide materials [J]. Laser & Infrared, 2010, 8(40): 811 - 816. (in Chinese)
陈媛媛. 硅基光波导材料的研究 [J]. 激光与红外, 2010, 8(40): 811 - 816.
- [3] Huang Jinzhao, Xu Zheng, Zhu Lin, et al. Effect of porous silicon's instability on solar cells [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2005, 12(16): 1421 - 1423. (in Chinese)
黄金昭, 徐征, 朱琳, 等. 多孔硅的不稳定性对太阳能电池的影响 [J]. 光电子 · 激光, 2005, 12(16): 1421 - 1423.
- [4] Nakamura T, Ogawa T, Hosoya N, et al. Effects of thermal oxidation on the photoluminescence properties of porous silicon [J]. J. Lumin, 2010, 130: 682 - 687.
- [5] A El-bahar, S Stolyarova, Y Nemirovsky. N-type porous silicon doping using phosphorous oxychloride (POCl_3) [J]. IEEE Electr. Dev. Lett., 2000, 21(9): 436 - 438.
- [6] Prokes S M. Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence [J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 62(25): 3238 - 3241.
- [7] Jacobsohn L G, Cooke D W, Bennett B L, et al. Effects of thermal annealing and ageing on porous silicon photoluminescence [J]. Philosophical Magazine, 2005, 85(23): 2611 - 2620.
- [8] Nakajima A, Itakura T, Watanabe S, et al. Photoluminescence of porous Si, oxidized then deoxidized chemically [J]. Appl. Phys. Lett., 1992, 61(1): 46 - 49.
- [9] Hideki Koyama, Yuka Matsushita, Nobuyoshi Koshida. Activation of blue emission from oxidized porous silicon by annealing in water vapor [J]. J. Appl. Phys., 1998,

- 83(3):1776–1779.
- [10] Chen S Y, Huang Y H, Lai H K, et al. Investigation of passivation of porous silicon at room temperature[J]. Solid State Commun, 2007, 142(6):358–362.
- [11] Cooke D W, Muenchausen R E, Bennett B L, et al. Quantum confinement contribution to porous silicon photoluminescence spectra [J]. J. Appl. Phys, 2004, 96(1):197–203.
- [12] Huang Weiqi, Wang Xiaoyun, Zhang Rongtao, et al. Localized electron state on porous silicon quantum dots. Chin. Phys. Soc., 2009, 58(7):4652–4658. (in Chinese)
黄伟其, 王晓允, 张荣涛, 等. 多孔硅量子点中的电子局域态[J]. 物理学报, 2009, 58(7):4652–4658.
- [13] Kaiser W, Keck P H, Lange C F. Infrared absorption and oxygen content in silicon and germanium[J]. Phys. Rev, 1956, 101(4):1264–1268.
- [14] Cooke D W, Bennett B L, Farnum E H, et al. SiO_x luminescence from light - emitting porous silicon; Support for the quantum confinement/luminescence center model[J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(12):1663–1666.
- [15] Posada Y, Fonseca L F, Vallejo P, et al. Enhancement of the photoluminescence properties of porous silicon by silica gel coating [J]. J. Appl. Phys, 2006, 99(11):114313–114314.
- [16] Biteen J S, Lewis N S, Atwater H A, et al. Size-dependent oxygen-related electronic states in silicon nanocrystals [J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 84(26):5389–5391.
- [17] Chen Q W, Li X, Zhang Y. Improvement mechanism of photoluminescence in iron-passivated porous silicon[J]. Chem. Phys. Lett., 2001, 343(5–6):507–512.