

## 多孔硅的高效可见光发射来自其表面\*

周咏东

(中国科学院上海技术物理研究所 上海 200083)

金亿鑫

(中国科学院长春物理研究所 长春 130021)

### 摘 要

用扫描电镜继续对发光多孔硅的阴极射线发光进行了系统的研究,得到了其阴极荧光发射部位、强度分布显微照片,发现在样品的表面层脱落处(暴露着多孔层大量微孔)无阴极射线发光产生,只有表面层未脱落处才有阴极射线发光;对样品的截面实验研究同样清楚地表明多孔硅样品的阴极射线发光只来源于其表面层,多孔层、硅单晶衬底区域不发生阴极射线发光.实验还提供了阴极射线发光强度在截面上随深度变化情况显微照片.阴极射线发光光谱表明其光谱峰值位置在680nm处,相似于多孔硅的光致发光.实验结果再次表明多孔硅的可见光来源于其表面层中的荧光物质.

**关键词** 多孔硅, 光致发光, 阴极射线发光, 扫描电镜

### 1 引言

多孔硅的高效可见光发射唤起了人们可以直接在成熟、廉价的硅材料上实现简单的高效可见光发射的梦想<sup>[1]</sup>.利用历史上对多孔硅结构的研究结果、现代高技术手段和对量子阱、超晶格材料研究的成果,人们可以很自然地假设多孔硅的可见光发射是因形成了特殊的纳米量级硅柱状结构中的量子限制效应所致<sup>[2]</sup>.国内外许多研究人员做了大量的研究工作<sup>[3]</sup>,对多孔硅发光机理进行了深入的研究,但至今还没能形成统一的观点.本研究小组做了大量的研究工作,不但用常规的方法制备出了发射高效可见光的多孔硅样品,而且成功地从发光的多孔硅样品表面用非化学的方法取出了粉末状荧光物质,该荧光粉末的光致发光光谱同于原多孔硅样品的光致发光光谱,且研磨后仍能发出同样的可见荧光.随后的X射线光电子谱分析表明,此时的发光多孔硅样品表面含有大量的非硅元素,硅的原子数只占30%~50%左右(未计入氢元素).上述实验说明了多孔硅的高效可见光发射来自其制备过程中产生的这种粉末状荧光物质<sup>[4]</sup>.

我们除了在单晶硅的抛光面和未抛光面用常规的电化学方法制备了发光的多孔硅样品外,还成功地用同样的电化学方法在未抛光的多晶硅表面获得了均匀发射可见光的样品,其发光光谱测试表明同样为典型的多孔硅光致发光光谱,扫描电镜对上述样品的结构研究建议可以将发光的多孔硅样品简单地分为三层:表面层、多孔层、单晶硅衬底,而在多晶硅表面上制备的发光样品的结构分析表明此时样品只有两层:表面层、多晶硅衬底,并未形成多孔层,更不存在单晶硅柱.实验说明上述样品中的可见光发射来源于样品的表面层,而与样品的多孔层结构(存在与否)无关<sup>[5]</sup>.图1示出了发光多孔硅的微结构、微区发光情况示意图.

\* 1996年4月9日收到初稿,5月6日收到修改稿

多孔硅样品除了有光致发光<sup>[6]</sup>、电致发光现象外<sup>[7]</sup>,还可以在真空中用电子束激发发出很亮的橙红色阴极射线发光,阴极射线发光不稳定,易因电子束的轰击而很快减弱,至今未见对样品阴极荧光光谱的报道.本文报道了我们测出的阴极射线发光光谱,其峰值位置在680nm附近,相似于其光致发光光谱.随后我们通过扫描电镜对多孔硅中发射出的阴极射线发光进行了详细的研究,实验表明:多孔硅的阴极射线发光只来源于其表面层,多孔层和单晶硅衬底中无荧光发出.文中提供的这些实验结果直接证实了多孔硅中发射出的可见光是来源于其表面层,样品中的多孔层未参与发光过程.

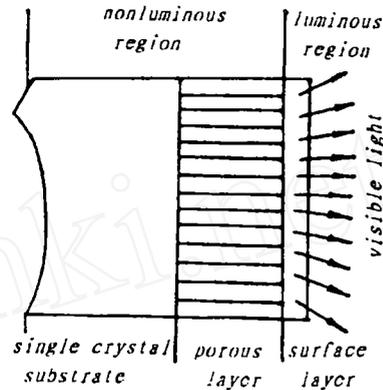


图1 发光多孔硅微结构情况、发光区域示意图

Fig.1 The sketch of the microstructure and the region of light source of the visible light emitting porous silicon

## 2 实验

### 2.1 样品制备

实验用单晶硅片为N型(掺P)硅单晶,其电阻率为 $10\sim 20\Omega\cdot\text{cm}$ ,厚度为 $500\mu\text{m}$ ,多孔硅样品是在其抛光的(111)晶面上腐蚀制备的.电解液是无水乙醇和含量不少于40.0%的氢氟酸水溶液按体积比1:1配成的混合液.电解时的电流密度取 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 左右,电解时间约20min.整个阳极氧化过程中用250W红外灯泡直接照射硅片被腐蚀面.

### 2.2 光谱测试

光致发光光谱:用氮分子激光器产生的峰值输出功率为几百kW、波长为337nm、脉宽为10ns的脉冲式激光激发样品,样品发出的荧光经过SEPX1403型光谱仪分光后由R928型光电倍增管接收转变成电信号,用PARC162型BOXCAR对信号进行检测放大后输入计算机中进行处理、绘图.

阴极射线发光光谱:发光多孔硅的阴极射线发光目测及其光谱测试是在CR-3型阴极射线发光光谱仪中实现的.样品置于真空度达 $10^{-5}$ 托的样品室中,用能量为11.5keV的阴极射线激发样品,(束电流为0.3mA),样品所发荧光经光谱仪分光后由光电倍增管接收转变成电信号后输入到放大器中进行信号放大,通过绘图仪绘出光谱图(光谱未经修正).

样品的光谱测试均在室温下进行.

### 2.3 阴极射线发光显微分析

多孔硅样品的阴极射线发光发射区域位置的确定是在HHS-2X型扫描电镜中用20keV的阴极射线照射样品,(样品电流为 $0.05\mu\text{A}$ ),产生的阴极射线发光情况直接显示在荧光屏上观察,同时摄制显微照片.

## 3 结果与讨论

图2是在单晶硅片抛光面上制备的多孔硅样品的光致发光光谱.从谱图中看出,其光谱峰值位置为 $16000\text{cm}^{-1}$ (625nm),半高宽为 $2920\text{cm}^{-1}$ (113nm);图3是上述多孔硅样品的阴

极射线发光光谱. 从谱图中看出其光谱峰值位置为 680nm, 半高宽为 29nm. 阴极射线发光测试时是从长波处向短波处扫描的, 考虑到阴极射线发光强度随电子束的轰击而很快减弱, 其实际荧光峰值位置应在更短波长处, 半高宽也应比测量值宽.

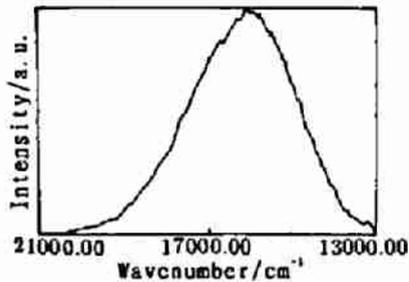


图 2 单晶硅抛光面上制备的多孔硅光致发光光谱

Fig.2 The photoluminescence spectrum of the porous silicon

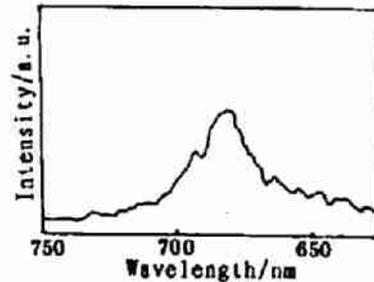


图 3 单晶硅抛光面上制备的多孔硅阴极射线发光光谱

Fig.3 The cathodoluminescence spectrum of the porous silicon

图 4 为扫描电镜对发光多孔硅样品表面研究显微照片. (a) 图为样品的二次电子像显微照片, 从箭头所指表面层脱落处可以看到多孔层中的大量微孔分布情况. (b) 图为对应应用于 (a) 图区域的样品阴极射线发光情况显微照片, 对照 (a) 图不难看出样品的阴极射线发光只出现在表面层未脱落处, 而箭头所指表面层脱落后现出多孔层大量微孔区无阴极射线发光发生.

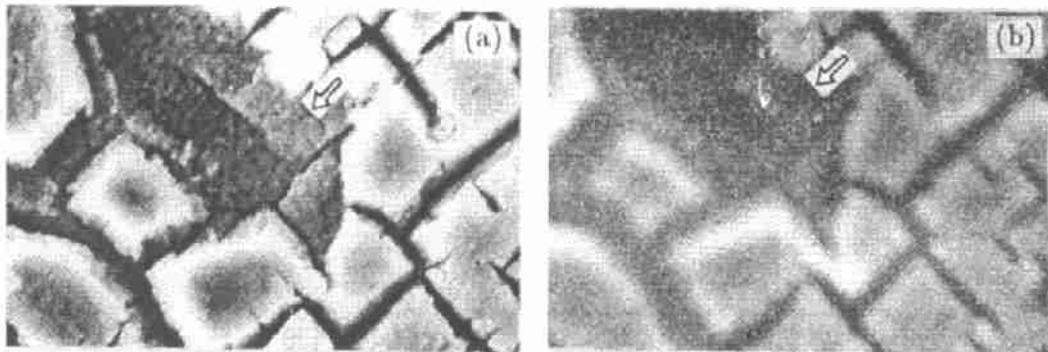


图 4 多孔硅表面的 SEM 显微照片

Fig.4 The SEM microphotographs of the surface of porous silicon

(a) The second electron image of the surface of porous silicon

(b) The cathodoluminescence image of the surface of porous silicon

图 5 为用扫描电镜对发光多孔硅样品截面研究显微照片. (a) 图上部为多孔硅样品的截面反射电子像, (样品略微向右倾斜, 在左边露出了样品的表面), 从照片的右侧向左依次为样品的单晶硅衬底、多孔层、表面层. (a) 图下部为对应的阴极射线发光情况. 从照片中很容易看出其阴极射线发光只是来源于样品的表面层, 多孔层和单晶硅衬底区域无阴极射线发光发生.

(b) 图的上部为从多孔硅样品的截面观察到的阴极射线发光区域分布情况显微照片, 下部为对应的阴极射线发光强度在截面上随深度 (多孔硅表面下) 变化情况显微照片. 从照

片中不难看出,样品中的阴极射线发光只来源于其表面层,多孔层、单晶硅衬底区域中没有阴极射线发光发生.

从图 2、3 中的光谱测试可以看出,多孔硅用阴极射线激发发出类似于其在紫外光激发下发出的可见荧光.考虑到阴极荧光随电子束的轰击强度很快减弱的事实,有理由认为多孔硅的阴极射线发光应与其光致发光光谱相似.

多孔硅阴极荧光强度随电子束的轰击而很快减弱的情况在扫描电镜中也同样发生,这可能是由于热量来不及散发造成的.电子束的轰击对样品的单晶结构影响不很大,但应该可以影响到一些表面上的发光物质的结构,扫描电镜中在观察到荧光减弱后未观察到样品的多孔层结构有什么变化.

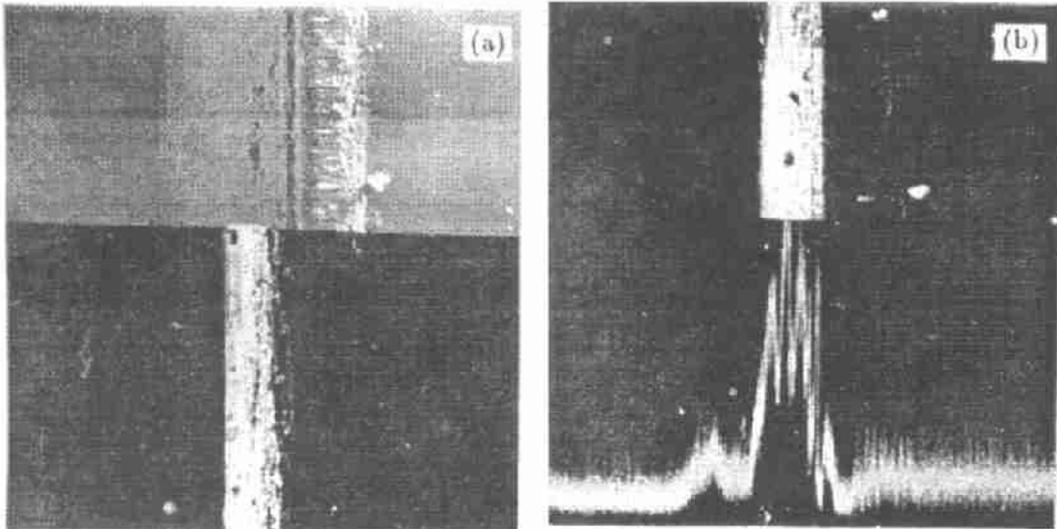


图 5 多孔硅截面 SEM 显微照片

Fig.5 The SEM microphotographs on the cross section of porous silicon

(a) The SEM microphotographs of the microstructure and the cathodoluminescence image on the cross section of porous silicon

(b) The SEM microphotographs of the cathodoluminescence image and the cathodoluminescence intensity versus the position on the cross section of porous silicon

对照图 1 所示的发光多孔硅样品的结构情况示意图,从图 4 中可以直接看出样品的阴极射线发光不是来自多孔层中的多孔状微结构,而是来源于其表面层.从图 5 的样品截面上的研究结果可以更清楚地看到:只有表面层可以产生阴极射线发光,而样品的多孔层、硅单晶衬底中均不产生荧光.因此我们认为多孔硅的高效可见光发射是来源于其表面层中的粉末状荧光物质(曾取出研究过<sup>[4]</sup>),而与其多孔状微结构无关.

#### 4 结论

1. 从对多孔硅的光致发光、阴极射线发光光谱测试的研究结果可以看出,多孔硅在阴极射线激发下也能高效地发射出相似的可见光.

2. 用扫描电镜对多孔硅的阴极射线发光的探测清楚地证实了样品的荧光是来自于样品的表面层,样品的多孔层和硅单晶衬底不产生荧光.

致谢 作者感谢黄世华在样品光致发光光谱测试过程中给予的帮助,孙铁铮在样品阴极射

线发光探测过程中的帮助,元金山的一些有益讨论并提供了单晶硅片,具昌南在硅片背面蒸铝制作电极过程中的帮助一并表示感谢.

### 参 考 文 献

- 1 Tony peaker, *Physics Word*, July, 1991. 17.
- 2 Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046.
- 3 Nobuaki NOGUCHI, Ikuo SUEMUNE, Masamichi YAMANISHI, HUA G G & OTSUKA Nobuo. *J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: 490.
- 4 周咏东, 金亿鑫, 宁永强, 元金山. *科学通报*, 1994, **39** (8): 699; *Chinse Science Bulletin*, 1994, **39** (17): 1430.
- 5 周咏东, 金亿鑫. *固体电子学研究进展*, 1996, **16** (4): 331.
- 6 Graham Ree, *Physics Workd*, January, 1991. 23.
- 7 Nobuyoshi Koshida and Hideki Koyama, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60** (3): 347.

## The Efficient Visible Light from the Surface Layer of Porous Silicon

ZHOU Yongdong

(*Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200083 China*)

JI Yixin

(*Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences Changchun 130021 China*)

### Abstract

The visible cathodoluminescence (CL) spectrum of the visible light emitting porous silicon (peaked at 680nm) was obtained and proved to be similar to the photoluminescence one. The source of CL was detected by the scanning electron microscopy (SEM). The SEM microphotographes of the surface of the sample shows that the CL only emits from the surface layer and there is no CL from the porous layer where the surface layer dropped off. The SEM microphotographes on the cross section of the sample shows the same result. The above experiments suggest again that the visible luminescence from the porous silicon is from the fluorescent material in the surface layer of the porous silicon.

**Key words** porous silicon, photoluminescence, cathodoluminescence, SEM