

文章编号: 1000-7032(2014)12-1427-05

非桥氧空穴发光中心对铁钝化多孔硅光致发光的影响

陈景东^{1*}, 张 婷², 方玉宏¹

(1. 闽南师范大学 物理与信息工程学院, 福建 漳州 363000; 2. 闽南师范大学 化学与环境学院, 福建 漳州 363000)

摘要: 采用水热腐蚀法制备了铁钝化多孔硅样品, 样品光致发光谱的荧光峰位于 2.0 eV 附近, 半峰宽约为 0.40 eV。激发波长从 240 nm 增大到 440 nm 的过程中, 荧光峰先红移再蓝移, 最后基本稳定, 变化曲线呈勺型。通过分析 15 片发光多孔硅样品的统计结果, 发现荧光峰逆转所对应的激发波长位于 330 nm 附近, 相应的激发光子能量约为 3.8 eV。样品光致发光谱随激发波长的勺型变化过程与 $\equiv \text{Si}-\text{O}^\dagger$ 和 $\equiv \text{Si}-\text{O}^\dagger \cdots \text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 两类非桥氧空穴发光中心共同作用时的发光行为一致。

关键词: 多孔硅; 铁钝化; 光致发光; 非桥氧空穴; 水热腐蚀

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20143512.1427

Effect of Non-bridging Oxygen Hole Luminescence Center on Photoluminescence of Iron-passivated Porous Silicon

CHEN Jing-dong^{1*}, ZHANG Ting², FANG Yu-hong¹

(1. College of Physics and Information Engineering, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China;

2. College of Chemistry and Environment, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

* Corresponding Author, E-mail: jdchen@mnnu.edu.cn

Abstract: Hydrothermal etching method was employed to prepare iron-passivated porous silicon (IP-Si) samples with peak energy around 2.0 eV and FWHM of 0.40 eV. As the excitation wavelength increases from 240 to 440 nm, the peak energy of photoluminescence red-shifts first, and then blue-shifts before it reaches a constant energy. The changing curve demonstrates a spoon-like pattern. By analyzing the statistics results from 15 IP-Si samples, it is found that the turnover excitation wavelength corresponding to the peak energy is about 330 nm and the related photon energy is 3.8 eV. The spoon-like relationship found between the peak energy and excitation wavelength is in good agreement with the photoluminescence behavior under the combined action of two types of non-bridging oxygen hole center of $\equiv \text{Si}-\text{O}^\dagger$ and $\equiv \text{Si}-\text{O}^\dagger \cdots \text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv$.

Key words: porous silicon; iron passivated; photoluminescence; non-bridging oxygen hole; hydrothermal etching

1 引 言

借助多孔硅实现硅基全光集成的美好愿景令多孔硅极大地吸引着众多的科研关注^[1-9], 同时,

多孔硅在太阳能电池、锂离子电池、药物传递、生物传感等领域的突出应用潜力同样令其备受瞩目^[10-14], 而与表面等离子增强技术的结合更为纳米硅发光注入了新的动力^[15]。自从多孔硅室温

下的可见光发射发现以来,对多孔硅发光机理的探索一直未曾停止,其中量子限制模型是第一个被用于解释多孔硅发光的物理模型。量子尺寸效应对多孔硅发光的作用是至关重要的,不过有很多实验事实表明多孔硅的发光并不仅仅与尺寸效应有关,也与样品表面态密切相关。例如,新制备的高孔隙度多孔硅在接触空气后样品表面的化学状态发生改变,荧光峰从 3.0 eV 移至 2.0 eV 附近^[16]。除了量子限制模型,用于解释多孔硅发光的物理模型就将近 30 种。其中 Qin 等提出的量子限制-发光中心目前受到多数实验结果的支持。量子限制-发光模型认为光激发发生在纳米硅中,而光发射发生在纳米硅以及邻近纳米硅的发光中心的过程都必须考虑^[4]。显然,光发射发生在纳米硅中还是邻近纳米硅的发光中心,多孔硅样品的发光行为是有显著差别的。如果光发射是发生在邻近纳米硅的发光中心,那么只要发光中心不发生变化,样品的发光谱基本不受激发波长的改变而移动。而对于光发射发生在纳米硅的观点,激发光能量升高或降低会使发光谱发生相应的定向蓝移或红移。也就是说,通过研究样品发光谱对激发波长的依赖关系,可以为多孔硅发光中心的辨别提供有效的证据支持,这对纳米硅发光机理的认识具有积极的作用。前期关于铁钝化多孔硅发光的实验结果表明,样品的光发射发生在邻近纳米硅的两类非桥氧空穴发光中心上^[17-18]。那么,铁钝化多孔硅样品的发光是否是这两个发光中心共同作用的结果?这两类发光中心又是如何影响样品的发光谱?本文将通过光致发光谱对激发波长依赖关系的研究,就这些问题展开讨论。

2 实 验

本文采用文献[17]的方法制备了 15 片铁钝化多孔硅(IP-Si)样品。有两种 P 型单晶硅片用于制备多孔硅样品,其中一种晶向为 $\langle 111 \rangle$ 、电阻率为 $4 \sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$,另一种晶向为 $\langle 100 \rangle$ 、电阻率为 $7 \sim 9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。腐蚀液中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 HF (40%) 的体积比为 6 mL: 8 mL,腐蚀温度为 120 $^\circ\text{C}$,腐蚀时间为 5 ~ 90 min 不等。腐蚀结束后的样品用流动的去离子水冲洗 60 min,并在室温下自然晾干。铁钝化多孔硅样品的发射谱和激发谱用美国 PerkinElmer 公司的 LS55 荧光光谱仪

测量。

3 结果与讨论

铁钝化多孔硅样品的光致发光谱对激发波长的依赖关系如图 1 所示。激发波长的调谐范围是 240 ~ 440 nm,每隔 10 nm 测量一次样品的光致发光谱,结果示于图 1(a)。样品的发光谱呈高斯线型,荧光峰位于 1.97 eV 附近,低能端位于 1.65

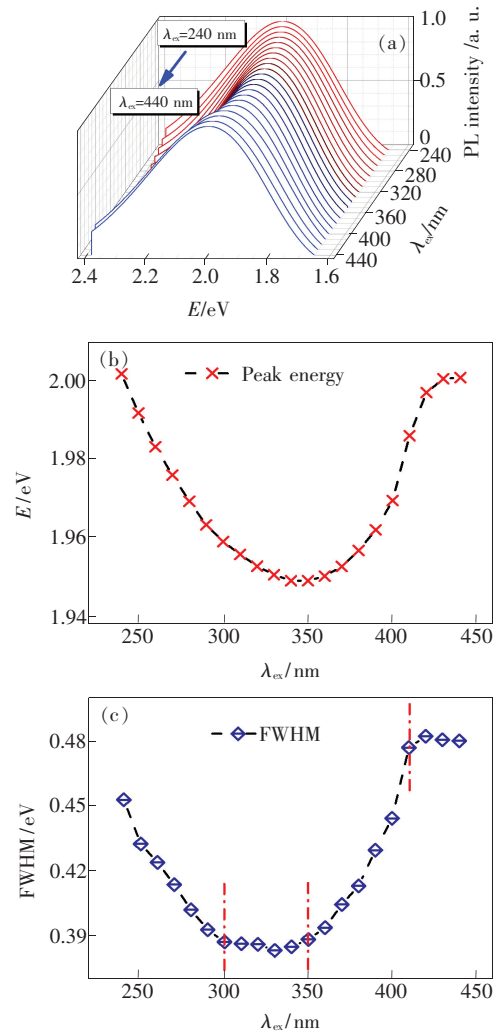


图 1 铁钝化多孔硅光致发光谱对激发波长的依赖关系。(a) 样品的光致发光谱,激发波长范围为 240 ~ 440 nm,每隔 10 nm 测量一次;(b) 样品发光谱峰值能量随激发波长的变化关系;(c) 样品光致发光谱半峰宽随激发波长的变化关系。

Fig. 1 Evolution of the photoluminescence spectra of IP-Si with excitation wavelength. (a) Photoluminescence spectra of IP-Si with the excitation wavelength from 240 to 440 nm, measurement once every 10 nm. (b) Peak energy vs. excitation wavelength. (c) FWHM vs. excitation wavelength.

eV 的位置,高能端位于 2.45 eV 附近。在激发波长从 240 nm 增大到 440 nm 的过程中,发光谱的低能端基本不发生移动,而荧光峰能量先红移后蓝移,高能端的移动情况与发光谱峰值的变化相似。图 1(b)给出了铁钝化多孔硅样品光致发光谱峰值能量随激发波长的变化情况。图中曲线呈勺型(Spoon-like)变化趋势,荧光峰随激发波长的变化有 3 个过程:首先,当激发波长小于 340 nm 时,荧光峰能量随激发波长增加而红移,从 240 nm 激发下的 2.001 eV 红移至 340 nm 激发时的 1.949 eV,红移 0.052 eV;第二个过程是激发波长大于 340 nm 之后,荧光峰能量随激发波长增加而蓝移至 1.997 eV,此时的激发波长为 410 nm;在激发波长从 420 nm 增加到 440 nm 的过程中,荧光峰能量位于 2.000 eV 附近而无显著变化,此为第三个过程。上述勺型曲线底部的变化较为缓慢,荧光峰逆转所对应的激发波长为 340 nm(下称拐点波长)。

图 1(c)给出了样品光致发光谱半峰宽随激发波长的变化关系。该关系曲线与荧光峰能量的变化相似,也呈勺型变化。半峰宽勺型曲线的底部较为平坦,在拐点波长 340 nm 附近,300 ~ 350 nm 激发光下的半峰宽基本相同,约为 0.39 eV;与 410 ~ 440 nm 激发光对应的半峰宽也基本相同,约为 0.48 eV。实验中测量的其余 14 片铁钝化多孔硅样品的发光谱峰值能量、半峰宽随激发波长的变化同样呈相似的勺型曲线。图 2 是 15 片铁钝化多孔硅样品荧光峰能量逆转对应的拐点波长的统计。由图 2 可知,拐点波长介于 310 ~ 350 nm 之间,2/3 以上样品的拐点波长集中在

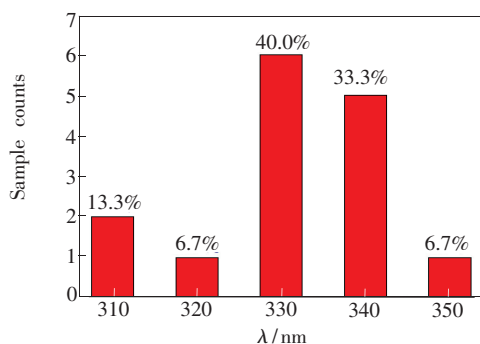


图 2 15 片铁钝化多孔硅样品荧光峰能量逆转对应的激发波长统计

Fig. 2 Statistics on the turnover excitation wavelength corresponding to the peak energy changed from red-shift to blue-shift

330 nm 和 340 nm。

对于多孔硅室温下的发光,最初是用量子限制模型来解释的。单晶硅属于窄带间接带隙半导体,仅在近红外波段有微弱的发光。单晶硅经腐蚀后内部形成了尺寸能与硅原子玻尔半径相比拟的纳米硅。由于量子尺寸效应,纳米硅的带隙展宽,并转变为直接带隙半导体,使其发光范围由红外波段移至可见光波段。光激发发生在纳米硅中是毋庸置疑的,倘若光发射也是发生在纳米硅中,那么增大激发波长将导致具有更高能隙的小尺寸纳米硅不能得到有效激发,其结果是引起发光谱中所包含的高能量发射光子数更少,使荧光峰红移。因此,基于量子限制模型的光发射发生在纳米硅中观点的结果与图 1 中所观测到的荧光峰先红移再蓝移的现象不相符。在前期的工作中,我们曾就铁钝化多孔硅的发光机理展开研究,结果认为样品的发光是基于量子限制-发光中心模型,且光发射是发生在邻近纳米硅的 $\equiv \text{Si}-\text{O}^\dagger$ 和 $\equiv \text{Si}-\text{O}^\dagger \cdots \text{H}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ 两类非桥氧空穴发光中心,相应的荧光峰能量分别为 1.90 eV 和 2.00 eV^[17-18]。可以看到,图 1(b)中测得的荧光峰值能量的变化范围恰好介于这两类非桥氧空穴发光中心的荧光峰能量之间。图 1 中激发波长在 330 nm 附近的发光谱的半峰宽和峰值能量基本相同,可认为是第一个发光中心对发光谱起主要影响,相应的发光中心能量低于 1.95 eV,发光谱半峰宽约为 0.39 eV;激发波长在 410 nm 附近的发光谱再次出现类似的现象,此时为第二个发光中心起主要作用,相应的能量约为 2.00 eV,半峰宽为 0.48 eV。显然,图 1 的光致发光谱反映出的两个发光中心的能级与前期工作所指认的两类非桥氧空穴发光中心的能级基本吻合。需要指出的是,样品中化学键比例存在不同程度的失配引起了能级的偏移,表现为图 2 中 15 片铁钝化多孔硅样品发光中心的能级之间存在差异。

仅仅知道两个发光中心的能级只能确定样品发光谱峰值能量的变化范围,并不足以解释图 1 中荧光峰能量与激发波长之间的勺型变化关系。显然,荧光峰能量的勺型曲线与这两类发光中心的激发机制密切相关。图 3 是对应上述两类非桥氧空穴的能级图^[19]。图 3(a)是负责 2.00 eV 发光的非桥氧空穴发光中心的激发与辐射复合过程,只需要光子能量大于 2.10 eV 即可激发,化学

过程为 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{H} \quad \text{H}-\text{O}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^\dagger \cdots \text{H}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}^0$ 。图 3(b) 中负责 1.90 eV 发光的非桥氧空穴是与过氧有关的能量转移过程, 需要受到 3.8 eV 以上光子的激发才会产生 $\equiv\text{Si}-\text{O}^\dagger$ 非桥氧空穴的辐射复合发光, 化学过程为 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv + e^- \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^\dagger-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 。3.8 eV 光子能量对应的光波波长约为 325 nm。所以, 假如样品中同时存在这两类发光中心, 并且两者的数量相近, 那么对于激发光从短波长增大到 325 nm 的过程, 发光谱是 1.90 eV 和 2.00 eV 两个发光中心共同作用的结果。由于激发光子能量越接近 3.8 eV, 负责 1.90 eV 发光的非桥氧空穴发光中心对光谱的影响越显著, 因而在这一过程中, 荧光峰能量随着激发波长的增大会发生红移。当激发波长大于 325 nm 之后, 1.90 eV 的发光中心得不到有效激发。随着激发波长的继续增大, 2.0 eV 发光中心对发光谱逐渐起主导作用, 荧光峰发生蓝移并最终稳定在 2.0 eV 附近。基于图 3 两类发光中心能级所推导出的光致发光谱随激发波长的变化过程, 以及荧光峰量逆转对应的拐点波长与实验结果也基本吻合。基于上述的分析结果, 铁钝化多孔硅样品的光发射是发生在邻近纳米硅的发光中心, 并且正是 $\equiv\text{Si}-\text{O}^\dagger$ 和 $\equiv\text{Si}-\text{O}^\dagger \cdots \text{H}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 这两类非桥氧空穴发光中心的共同作用引起了荧光峰能量随激发波长的勾型变化。

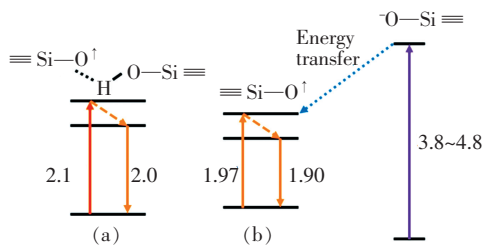


图 3 非桥氧空穴发光中心的能带结构图

Fig. 3 Energy band diagram of NOBHC

我们还进一步测量了样品对应 2.0 eV 荧光发射的激发谱。如图 4 所示, 对激发谱高斯多峰

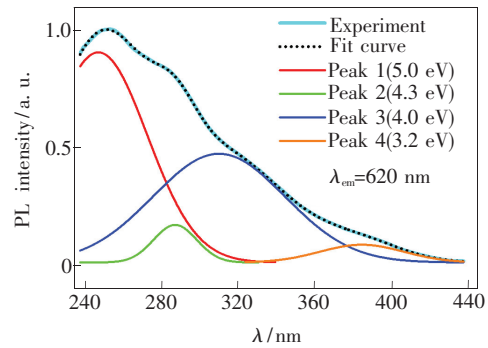


图 4 铁钝化多孔硅样品的激发光谱, 监测波长为 620 nm。

Fig. 4 Excitation spectra of IP-Si monitored at 620 nm

拟合的结果清晰地表明样品中存在一个峰值能量与 3.8 eV 相近的激发峰, 其峰值为 4.0 eV。该激发峰能量与图 3(b) 中的 $^-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 能级相近, 存在的 0.2 eV 的失谐量与激发过程有声子参与、化学键配比失衡引起能级移动有关, 激发光束所照射区域内的不同也对能级位置有影响。另外, 我们在图 2 中所看到的发射峰逆转所对应的拐点波长具有一定分布也与引起激发峰失谐的几个因素有关。

4 结 论

对水热腐蚀法制备的铁钝化多孔硅样品的光致发光谱与激发波长的依赖关系进行了研究, 发现荧光峰与激发波长之间为勾型变化关系, 即随着激发波长从 240 nm 增大到 440 nm, 荧光峰先红移再蓝移, 最后稳定在 2.0 eV 附近。荧光峰逆转时所对应的激发波长约为 380 nm。该现象与量子限制模型中光发射发生在纳米硅中的理论所推测的发光行为相违背。进一步的分析表明, 铁钝化多孔硅样品的光发射是发生在邻近纳米硅的发光中心, 荧光峰与激发波长间的勾型关系正是 $\equiv\text{Si}-\text{O}^\dagger$ 和 $\equiv\text{Si}-\text{O}^\dagger \cdots \text{H}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 两类非桥氧空穴发光中心共同作用的结果。该实验结果支持量子限制-发光中心模型。

参 考 文 献:

- [1] Rong H, Liu A, Jones R, *et al.* An all-silicon Raman laser [J]. *Nature*, 2005, 433(7023):292-294.
- [2] Boyraz O, Jalali B. Demonstration of a silicon Raman laser [J]. *Opt. Express*, 2004, 12(21):5269-5273.
- [3] Rong H, Jones R, Liu A, *et al.* A continuous-wave Raman silicon laser [J]. *Nature*, 2005, 433(7027):725-728.

- [4] Qin G G, Li Y J. Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale-silicon-particle-embedded silicon oxide [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, 68(8):085309-1-5.
- [5] Cullis A G, Canham L T, Calcott P D J. The structural and luminescence properties of porous silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82(3):909-965.
- [6] Gelloz B, Shibata T, Koshida N. Stable electroluminescence of nanocrystalline silicon device activated by high pressure water vapor annealing [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(19):191103-1-3.
- [7] Zhang R J, Chen Y M, Zheng Y X, *et al.* Research and progress of silicon luminescence [J]. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2009, 36(2):269-275 (in Chinese).
- [8] Bai Y, Lan Y N, Zhu H L, *et al.* Dependence of the Raman spectrum of porous silicon on laser power [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2006, 25(12):1712-1717 (in Chinese).
- [9] Yang Y, Li Q, Liu X. Study on electroluminescence from porous silicon light-emitting diode [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, 4(5):297-298.
- [10] Savage D J, Liu X, Curley S A, *et al.* Porous silicon advances in drug delivery and immunotherapy [J]. *Curr. Opin. Pharmacol.*, 2013, 13(5):834-841.
- [11] Hu M, Liu Q L, Jia D L, *et al.* Gas-sensing properties at room temperature for the sensors based on tungsten oxide thin films sputtered on n-type ordered porous silicon [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2013, 62(5):057102-1-9 (in Chinese).
- [12] Dhanekar S, Jain S. Porous silicon biosensor: Current status [J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2013, 41:54-64.
- [13] Jane A, Dronov R, Hodges A, *et al.* Porous silicon biosensors on the advance [J]. *Trends Biotechnol.*, 2009, 27(4):230-239.
- [14] Jiang T, Mo J, Lv X, *et al.* Immunosensor application based on Raman spectroscopy of porous silicon [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, 9(2):022801-1-4.
- [15] Huh C, Choi C J, Kim W, *et al.* Enhancement in light emission efficiency of Si nanocrystal light-emitting diodes by a surface plasmon coupling [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(18):181108-1-3.
- [16] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M, *et al.* Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82(1):197-200.
- [17] Chen J D, Zhang T. Fabrication and photoluminescence mechanism of iron-passivated porous silicon [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2014, 35(2):184-189 (in Chinese).
- [18] Chen J D, Zhang T, Wang Q X. Impact of hydrothermal etching time on porous morphology and photoluminescence of iron-passivated porous silicon [J]. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2014, 34(9):0916003-1-5 (in Chinese).
- [19] Munekuni S, Yamanaka T, Shimogaichi Y, *et al.* Various types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68(3):1212-1217.



陈景东(1981 -),男,福建东山人,讲师,2006年于汕头大学获得硕士学位,主要从事低维光电子学的研究。

E-mail: jdchen@mnnu.edu.cn