

氯化铜溶液中多孔硅光致发光猝灭*

郭 亨 群

(华侨大学电气技术系, 泉州 362011)

摘要 研究氯化铜溶液中多孔硅光致发光猝灭的机制. 瞬态光致发光和傅里叶变换红外光谱表明铜-多孔硅界面电子态提供了非辐射复合的途径.

关键词 多孔硅, 光致发光猝灭, 表面和界面, 氯化铜

分类号 O 472.3

1990年Canham^[1]报道了室温下多孔硅光致可见光发射, 这激发了人们对多孔硅作为光电子材料和显示技术材料的兴趣, 多孔硅表面对发光特性及应用的作用也受到人们的重视. Lauerhaas等人^[2]研究了有机溶剂分子吸附在多孔硅表面时光致发光的衰减. Tischler等人^[3]研究了多孔硅表面吸附氧对光致发光的影响. Andsager等人^[4]用肉眼观察了多孔硅在铜离子溶液中光致发光的猝灭, 他们通过俄歇能谱实验发现在多孔硅表面形成的铜的吸附深入多孔硅孔隙内深度达到约1 000 Å, 并认为铜的吸附引起多孔硅光致发光猝灭, 但没有具体分析光致发光猝灭的机制. 本文通过多孔硅在氯化铜(CuCl_2)溶液中稳态光致发光、瞬态光致发光和傅里叶变换红外光谱的研究, 分析铜原子吸附引起多孔硅光致发光猝灭的机制.

1 实验方法

实验样品为电阻率 $6\sim 7\Omega\cdot\text{cm}$, (100)晶向的P型硅片, 硅片背面采用镓铟合金形成欧姆接触. 多孔硅是由硅片在氢氟酸酒精溶液中用电化学腐蚀产生的. 以硅片为阳极, 铂片为阴极, 用300W钨灯为光源, 经过波长为450 nm的干涉滤光片得到兰光均匀照射在电化学腐蚀的硅片上. 电化学腐蚀液是49%的氢氟酸和95%的酒精按照1:1比例混合而成, 用恒流源控制电流, 电流密度为 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 时间为30 min. 制备好的样品用酒精清洗, 在 N_2 气流下干燥后即放入装有去气的去离子水的烧瓶内, 然后抽真空再充以 N_2 , CuCl_2 溶液用注射器注入烧瓶内去离子水中并用磁性搅拌条搅拌均匀. 多孔硅的稳态光致发光的测量装置由Acton Research公司的0.25-m光栅单色仪和Princeton Instruments公司的电荷耦合器件系统组成, 光源为波长442 nm的He-Cd激光器, 照射在样品上的激光功率密度为 $5\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 激光只在测量时短时间照射样品. 多孔硅的瞬态光致发光实验采用氮分子激光泵浦染料激光器, 激光波长337 nm, 脉冲宽度为5 ns, 测量装置为Oriol公司的0.25-m光栅单色仪和光电倍增管, 以及Tektronix TDS 520型500 MHz数字式示波器. 傅里叶变换红外光谱(FTIR)测量

* 本文1994-08-09收到

采用 Nicolet 550 谱仪,分辨率为 4 cm^{-1} ,波数范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 、扫描次数为 64 次。

2 结果和讨论

2.1 稳态光致发光的衰减

图 1 表示多孔硅在 $2.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuCl}_2$ 溶液中所测得的光致发光光谱随时间的变化。最上面的曲线是多孔硅在去离子水中的光致发光谱,波长为 700 nm 处的发光强度以 I_0 表示。在去离子水中加入 CuCl_2 溶液后每间隔 1 min 测量一次得到一系列光致发光谱,波长为 700 nm 处的发光强度以 I 表示。由图 1 可见在 CuCl_2 溶液中多孔硅光致发光随时间衰减(CuCl_2 浓度为 $2.0\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),图中最上面曲线为多孔硅在去离子水中的光致发光谱。图 2 是不同浓度的 CuCl_2 溶液中多孔硅在波长为 700 nm 处相对光强 I/I_0 随时间的变化,表明在高浓度的 CuCl_2 溶液中多孔硅光致发光衰减得快。在有机溶剂或蒸气中,多孔硅光致发光衰减后达到一定的稳定值,把溶液或蒸气抽去后光致发光可恢复到原始数值^[2]。而多孔硅在 CuCl_2 溶液中光致发光衰减是不可逆的,把溶液抽去后光致发光强度并不能得到恢复。说明两种情况下多孔硅光致发光衰减的机制是不同的。

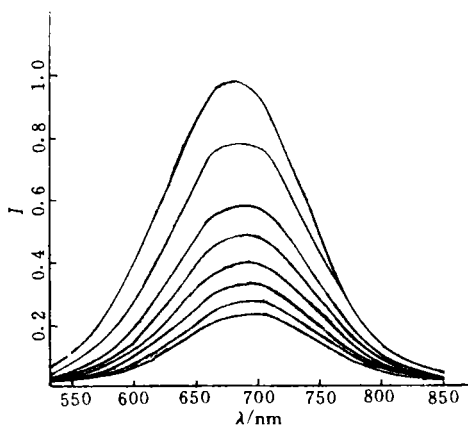


图 1 相同 CuCl_2 浓度下多孔硅的光致发光谱

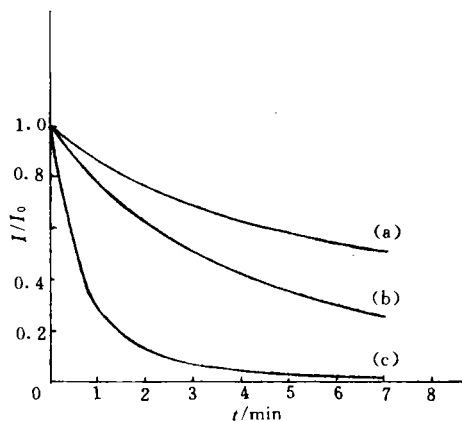


图 2 相对光强与时间关系曲线

(a) $1.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $2.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
(c) $5.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2.2 瞬态光致发光

在脉冲宽度为 5 ns 的激光脉冲激发下,测量多孔硅发光寿命,表明多孔硅在 CuCl_2 溶液中不仅光致发光强度衰减,而且发光寿命变短。图 3 曲线(a)为新制备的多孔硅在发射波长 620 nm 处光致发光衰减拟合曲线,曲线(b)为该样品在 $2.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 溶液中 6 min 后在同一发射波长处光致发光衰减拟合曲线,两曲线均已对最大光强归一。定义发光强度下降到原始强度的一半所对应的时间为发光寿命,可得新制备的多孔硅发光寿命为 $5.5\text{ }\mu\text{s}$,浸在 CuCl_2 溶液中 6 min 后发光寿命减少到 $3.7\text{ }\mu\text{s}$ 。根据 Vial 等人^[5]对多孔硅瞬态光致发光实验的分析,发光寿命 τ 和发光强度 I 可表示为

$$\tau = 1/(w_r + w_{nr}), \quad (1)$$

$$I \propto w_r/(w_r + w_{nr}), \quad (2)$$

式中 w_r 为辐射复合率, w_{nr} 为非辐射复合率. Vial 等人指出在室温下光生载流子的弛豫过程的主导机制是非辐射复合, 所以 $\tau = 1/w_{nr}$. 可见当非辐射复合率 w_{nr} 增大时, 发光寿命变小, 并使发光强度减少. 瞬态光致发光实验说明铜吸附在多孔硅表面引进了新的非辐射复合中心, 增加了非辐射复合率. Tischler 等人^[3]研究了用激光照射在流动的氧气中的多孔硅, 发现该样品不仅发光强度衰减, 而且发光寿命变小. 认为多孔硅表面氧化后硅的悬挂键密度大大增加, 产生了表面缺陷态, 这些非辐射复合中心能使发光寿命降低, 并使光致发光衰减. 铜吸附的多孔硅的瞬态光致发光实验结果与 Tischler 等人的实验有相似之处, 但具体的非辐射复合中心的性质还需进一步分析.

2.3 傅里叶变换红外光谱

用 FTIR 研究多孔硅表面在 CuCl_2 溶液中的变化. 图 4 中曲线(a)为新制备的多孔硅的 FTIR 谱, 曲线(b)为该样品在 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ 溶液中 8 min 后的 FTIR 谱(图中 A 表示吸收率). 在曲线(a)中, 对应于 SiH , SiH_2 和 SiH_3 的伸张模振动吸收的 $2080 \sim 2140 \text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的强度很强, 对应于 SiH_2 剪式模振动吸收的 907 cm^{-1} 吸收峰的强度也较强, 而在曲线(b)中这些峰的强度明显减弱, 对应于 SiH_2 形变模振动吸收的 634 cm^{-1} 峰和对应于 SiH 形变模振动吸收的 667 cm^{-1} 峰则下降不多. 在曲线(b)中在 1150 cm^{-1} 和 2240 cm^{-1} 处出现了小的吸收峰, 这些吸收峰被认为与氧有关^[6]. FTIR 实验结果说明铜吸附使多孔硅表面硅-氢键显著减少, 但与氧有关的吸收峰却很小, 多孔硅表面并没有氧化, 这与 Tischler 等人^[3]的实验不同.

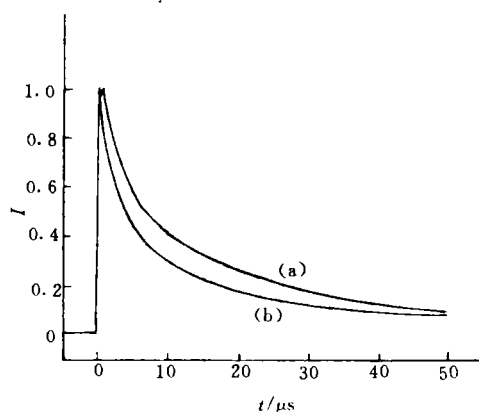


图 3 光致发光衰减拟合曲线

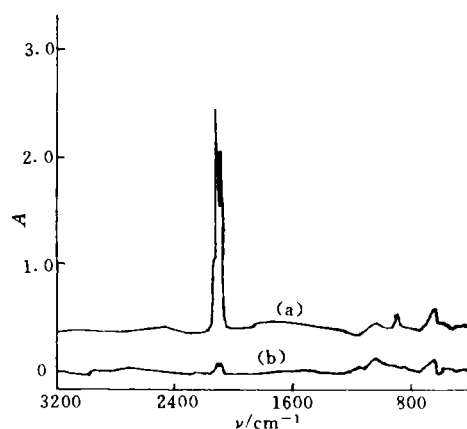


图 4 多孔硅的 FTIR 谱

Adamchuk 等人^[7]对硅片表面铜镀层进行了俄歇能谱研究, 证明了硅和铜原子在界面形成了化学键. Chambliss 等人^[8]用角分辨紫外光电发射谱研究了硅片上铜镀层, 认为吸附的铜原子的“4s”电子和硅的“3p”电子键合产生了定域的界面电子态. 所以多孔硅在 CuCl_2 溶液中表面形成铜的吸附, 硅和铜形成了化学键, 使硅-氢键明显减少, 硅和铜界面产生了定域的界面电子态, 形成了新的非辐射复合中心, 使光致发光强度变小. CuCl_2 溶液的浓度越高, 铜在多孔

硅表面淀积速度越快,产生更多的非辐射复合中心,光致发光衰减就更快。

3 结束语

新制备的多孔硅表面被氢所钝化,表面非辐射复合率低,因而有较高的发光效率。多孔硅表面铜的吸附使硅-氢键明显减少,硅和铜形成了化学键并在界面产生新的电子态,这些新的非辐射中心增加了非辐射复合率,使发光强度减少,发光寿命变小。多孔硅表面的电子性质对多孔硅的光致发光起了重要的作用。

参 考 文 献

- 1 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 1990, 57(10): 1 046~1 048
- 2 Lauerhaas J M, Credo G M, Heinrich J L, et al. Reversible luminescence quenching of porous Si by solvents. *J. American Chemical Society*, 1992, 114(5): 1 911~1 912
- 3 Tischler M A, Collins R T, Stathis J H, et al. Luminescence degradation in porous silicon. *Applied Physics Letters*, 1992, 60(5): 639~641
- 4 Andsager D, Hilliard J, Hetrick J M, et al. Quenching of porous silicon photoluminescence by deposition of metal adsorbates. *J. Applied Physics*, 1993, 74(7): 4 783~4 785
- 5 Vial J C, Bsiesy A, Gaspard F, et al. Mechanisms of visible-light emission from electrooxidized porous silicon. *Physical Review B*, 1992, 45(24): 1 4171~1 4176
- 6 张丽珠,毛晋昌,张伯蕊等. 大气中存放的多孔硅的红外吸收与光致发光的时间演化. *半导体学报*, 1992, 13(11): 715~719
- 7 Adamchuk V K, Shikin A M. Si-noble metal (Au, Cu, Ag) interface formation studies by AES. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1990, 52: 103~112
- 8 Chambliss D D, Rhodin T N. Electronic and atomic structure of the Cu/Si(111) quasi-5×5 overlayer. *Physical Review B*, 1990, 42(3): 1 674~1 683

A Study on the Photoluminescence of Porous Silicon in Copper Chloride Solution

Guo Hengqun

(Dept. of Electric Technique, Huaqiao Univ, 362011, Quanzhou)

Abstract A study is made on the photoluminescence quenching of porous silicon in copper chloride solution, laying emphasis on the mechanism. As shown by transient photoluminescence and Fourier-transform infrared absorption, the localized electronic state at Cu/porous silicon interface provides a way of nonradiative recombination.

Keywords porous silicon, photoluminescence quenching, surface and interface, copper chloride