

第一章 引言

§ 1. 1 简介

随着硅集成电路以及半导体分立发光元件的不断发展，人们希望以高速发展的微电子技术为基础，实现硅基光电子集成，使光子和电子一样成为信息的载体，从而在信息处理和通信中实现更高速度、更大容量。可是，硅是一种间接带隙材料，它的禁带宽度约在 1.12eV，仅在低温下才有极弱的光致发光。因此，直接在硅材料上实现光电子集成是一件几乎不可能的事情。

为了使硅能够发光，人们尝试了各种方法，例如：在硅衬底上进行发光材料的异质生长；或者引入能带工程、缺陷工程等。但从可见发光特性的角度来看，以上方法都不甚理想。

1990 年，L. T. Canhan 首先发现孔度高于 80% 的多孔硅（PS）在室温下可以产生很强的光致可见光[1]，并观察到 PS 的结构是由一些直径小于 5nm 的晶丝所组成。这一发现使得世界上立即兴起了发光 PS 的研究热潮。目前为止，人们已在 PS 发光机理的基础研究、多孔硅的钝化理论研究及其可能的技术应用两方面做了大量工作。

1. PS 发光机理研究方面

尽管对 PS 发光的起因未形成一致的看法，但大多实验表明，PS 的光激发与量子限制效应有关，而 PS 的辐射复合主要与表面态或表面发光中心有关。于是相应提出了量子限制—表面态模型[2]，量子限制—发光中心模型[3, 4]和综合发光模型[5]。

2. 多孔硅钝化理论研究

多孔硅可见光发射现象的发现,使得硅基的光电集成成为可能。但是要把多孔硅投入现实应用,却遇到一些严重的问题,其中最受关注的是它发光强度弱以及发光的不稳定性,其主要原因还是由于氢极易脱附从而形成悬挂键、氧化引进了缺陷等。对多孔硅表面进行钝化不仅可以减少其表层中的各种电荷、增强多孔硅对外来离子沾污的阻挡能力、控制和稳定多孔硅表面的电特性,更能饱和由于氢脱附引起的悬挂键,减少非辐射复合中心,增强其发光的强度和稳定性、保护纳米硅粒和纳米颗粒底部的互联以及防止收到机械和化学的损伤。现有对多孔硅的钝化技术有以下几种:

(一) 干氧化钝化。将晾干后的初始 PS 放入通氧气的高温炉中进行数十秒的高温氧化处理,得到干氧化钝化的多孔硅。低温干氧使 SiH 背氧化过程中造成断键,而高温干氧甚至造成 H 全部脱附,因此干氧化样品缺陷态密度较高。钝化后的 SiO_2 本身并不发光 (SiO_2 禁带约为 8eV, 紫外难以激发), 人们认为是 SiO_2 中的缺陷态导致发光 [6], 因为紫外线可激发价带电子到缺陷能级上, 部分再驰豫到发光中心能级上进而跃迁发光。但此种发光得不到发光强且稳定的多孔硅。

(1) 湿氧化钝化。湿氧化是采用快速热氧化方法 (RTO), 用一定流量的 O_2 通过去离子水, 再通到氧化炉中到达 PS 表面。用低温湿法氧化 ($T < 600^\circ\text{C}$) 可以获得 PL 强度强、发光稳定的多孔硅。人们通过红外谱研究指出 Si-H 键的背氧化引起的 $\text{SiH}(\text{O}_3)$ 、 $\text{SiH}(\text{SiO}_3)$ 、 $\text{SiH}_2(\text{O}_2)$ 结构的产生是多孔硅稳定性提高的原因。湿氧化引入的水汽可用来饱和背氧化过程中产生的断键从而降低悬挂键密度, 但其缺点是 $\text{SiH}(\text{O}_3)$ 、 $\text{SiH}(\text{SiO}_3)$ 、 $\text{SiH}_2(\text{O}_2)$ 等结构的稳定性仍无法确定。

(2) 氮钝化。文献 [7] 曾报道了一种新的钝化方法对 PS 在 NH_3 气中进行快

速热处理,从而在其表面形成氮化物。氧化硅/硅具有界面态密度较低的优点,而氮化硅膜在抗碱金属离子迁移和防止水汽等杂质渗透的能力方面也有自身的优势,其缺陷是沉积温度比较高,在应用上受到一定限制。

- (3) Al_2O_3 钝化。文献[8]报道过用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇、去离子水混合溶液对多孔硅原样进行电化学后处理,结果表明钝化形成了氧化铝膜与硅低值氧化膜,前者的优点是具有较好的抗辐射与阻挡杂质离子侵蚀的能力,且具有较好的机械强度,后者的优点是有可能饱和和表面悬挂键减少表面缺陷,二者结合从而提高了多孔硅发光强度与稳定性。此种钝化的作用机制尚在进一步研究中。
- (4) 硫钝化。对于硅器件来说, SiO_2 无疑是一种非常理想的钝化膜, Si/SiO_2 界面有非常低的界面态密度和良好的化学稳定性,然而干氧氧化与湿氧氧化虽然取得了一定的钝化效果,但其 PS 表面氧化层是不稳定的。因此,利用氧的同族元素硫进行钝化成为一种新探索的钝化方法。文献曾报道了 S 气氛微波辉光放电法钝化处理多孔硅,该法实际上使硫与氧共同参与钝化,钝化后的多孔硅中同时存在 SiS_x 和 SiO_y , 从而获得强且稳定的发光。

§ 1. 2 多孔硅的应用

多孔硅的潜在应用[9]主要体现在三个方面:光电子器件、光子器件和利用其高密度孔作为一种其它器件的载体。

(一) 光电子器件的应用

多孔硅光电子器件是指多孔硅在光或电的激励下产生电子和空穴,通过载流子辐射复合发光(多孔硅光发射二极管[10]、激光器等),或者在电场作用下定向移动产生电信号(光探测器[11]、电子发射器件等)。

在光电子应用方面，多孔硅令人振奋的主要原因是，把多孔硅作为器件集成在发展得非常成熟的硅基大规模微电子电路里，也就是把传输速率比电子高几个量级的光子作为一种信息载体引入到硅基微电子电路里，这样可望实现廉价的硅基光电子集成。

(1) 发光二极管与激光器

实现了单个 PS-LED 是迈向廉价的全硅基光电子集成以及在光互联和显示方面应用的第一步。1995 年 Canham 研究小组[12]制作成功了具有代表性的全固态、与大规模集成电路匹配的 PS-LED。该器件具有发光效率高、驱动电压小和功耗小等特点。1996 年底，Hirschman 等人[13]在《Nature》上报道了将 PS-LED 和硅双极型晶体管集成在一起，从而初步实现全硅基光电子集成器件的原型。这无疑是多孔硅器件应用方面的两次突破性进展，人们以此为开端在多孔硅光电器件应用上展开了大量工作，2000 年《Nature》上曾报道了 Pavesi 等人在纳米硅/氧化层界面实现光放大，并实现了多孔硅镶嵌激光染料[14]技术，这为多孔硅激光器的制备指明了途径。

(2) 多孔硅基光探测器与电子发射器件

Zhang[15]等人直接用多孔硅膜层制备了多孔硅基光探测器，在 630—990nm 波段内器件的量子效率为 0.97，器件在 840nm 波长的光照射和 -9V 的偏压下，可产生 0.7A/W 的电流强度。这些测试数据显示，多孔硅基光探测器的许多指标已基本达到商业用 Si 光探测器的性能。刘等人首先报道了基于 PS 二极管结构的表面电子发射冷阴极[16]，随后在多孔硅表面电子发射冷阴极中采用间隔式多层结构，使得器件电子发射效率显著提高，在 32.5V 偏压下，发射效率达 13.5%，并且器件稳定性得到显著提高。

(二) 光子器件的应用与展望

多孔硅光子器件是指把多孔硅作为一种光学介质，既可以传导、分解

光（光波导[17]），也可使与之发生作用的光在某些方向上得到增加或减弱（横向多孔硅超晶格[18]、Bragg 反射镜、滤光片或微腔）。通过改变 PS 制备条件可以很容易就改变器件折射率，从而获得较大范围的折射率，这使得多孔硅在硅基光子器件方面获得了较大的潜在应用。多孔硅基光子器件的稳定性比多孔硅基光电子器件要好。

表面态对 PS 特性存在较大影响，这很大程度上牵制了 PS 光电子器件的发展，但这对于制备光子器件却不存在太大的障碍。因此，人们预测多孔硅基光子器件较光电子器件更有希望成为 PS 应用研究领域的一个热点。在这方面有典型意义的研究小组有：意大利 Trento 大学的 Pavese [19]、美国罗切斯特大学的 Fauchet [20] 等。

此外，多孔硅还可以广泛应用于医学、能源、环境等领域。张志等人制成一种混杂硅芯片，通过多孔硅在单晶硅与生物体之间的桥梁作用，使得生物体能容纳并且传递信息给硅元件[21]。还可利用多孔硅的光学性能制作光电转换器件，应用于卫星的太阳能板及环境传感器等多种设备；近几年来多孔硅在 MEMS 领域也呈现了一个新的应用前景，例如，氧化多孔硅是制备电容式微传声器很好的牺牲层材料，大大降低了其上生长的氮化硅声学振膜由于牺牲层释放以及应力不匹配造成的龟裂几率，使电容式微传声器的制备成品率大大提高[22]，也可利用多孔硅牺牲层技术制备压阻式加速度传感器[23]。在微波集成领域，用多孔硅/氧化多孔硅厚膜作微波无源器件的低损耗介质膜，不仅可以减少微波的有效介质损耗，而且还可以提高共平面传输的微波特性[24]。

总之，多孔硅在诸多领域都具有潜在应用价值，尤其是光电子/光子器件领域。但是，目前器件应用碰到的最大难题是如何解决多孔硅结构的稳定性以及发光效率问题，寻找有效的后处理方法成为解决问题的关键之一。本文介绍的湿法阳极氧化多孔硅技术即是一种改善多孔硅发光的有效途

径。

§ 1. 3 我们的工作

SiO_2 、 Si_3N_4 和 Al_2O_3 等无机物钝化是目前采用较多的传统多孔硅后处理方法，钝化效果也各有千秋。在这里，我们采用的是一种新型的电化学阳极氧化技术来处理初始 PS，这种氧化技术较传统干氧、湿氧氧化技术具有可控性强、氧化温度低、可操作性强等优点，氧化后光致发光性能明显改善。界面表征测试显示有效引入了 $\text{Si}-\text{O}_x$ 与 $\text{Si}-\text{S}_x$ ，光致发光谱显示获得了文献中不多见的强发光。

本文的主要工作创新之处在于：

(一) 我们采用的是阳极电化学氧化法，而文献中大多报道的是湿氧和干氧法。前者较后者具有均匀性好、氧化温度低、操作简单、可控性强等优点，制得的氧化多孔硅发光强度获得了 18 倍的增强，通过变温实验与存放实验也证明了发光稳定性得到了改善。

(二) 氧化过程中引入了 S，S 对氧化起到了一定的作用：一方面对多孔硅起到钝化作用，另一方面对氧化起到特殊的催化作用。

(三) 大量红外数据统计结果让我们发现氧化层 SiO_x 中的 X 值对多孔硅发光强度存在重要影响，通过变温实验我们研究了产生这种影响的内在机制，并进一步给出了辐射复合发光的理论模型。以往文献无法解释 PS 在 50—150K 的发光衰减现象，本文利用氧化层势垒效应对此作出了合理解释。

(四) 以往文献认为在多孔硅微结构体系中，限制能只受微晶尺寸 d 随机分布影响，本文在大量实验数据基础上对此进行了修正，提出前者不仅与 d 随机分布有关，还与氧化势垒层高度的随机分布相关。并给出了 PL 强度随修正后的限制能正态分布的解析式。

本文的主要内容由以下几部分组成：

(一) 描述了 PS 微结构形成理论、发光模型、以及 PS/阳极氧化 PS 的制备过程。

(二) 研究了氧化前后多孔硅光致发光谱, 以及在不同氧化条件下得到多孔硅的光致发光谱, 确定了获得强且稳定氧化 PS 的最优化条件。研究表明: (1) 小电流氧化比大电流更能获得强发光。原因在于小电流对微结构具有修复作用; (2) 氧化时间在 10min 左右较为合适。原因在于适当长氧化时间可以降低非辐射复合几率, 从而提高发光效率, 但过长的氧化时间导致发光猝灭; (3) 氧化温度在 60 度左右即有利于载流子输运、促使电解液浓度平衡, 同时也不会因为温度太高而导致氧化层剥落、发光猝灭。实验证明 3mA, 10min, 60°C 氧化条件下获得的多孔硅, 较初始多孔硅光强增强达到了 18 倍。

(三) 研究了氧化多孔硅界面特征, 认为这是影响 PS 光致发光性质改变的重要原因。

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 测试表明, Si-H 键是导致发光不稳定性的主要原因, 氧化使得多孔硅表面较初始样品更完全的被 O、S 原子钝化, 使得表面悬挂键密度降低, 复合发光效率增强, 同时发现形成的氧化层 (SiO_x) 质量对复合发光效率有重要影响作用;

X 射线光电子能谱测试表明, 表层不存在本征 Si, 表层 Si 基本上被 O 与 S 钝化, O 在各层的相对含量都较 S 高, 这说明反应以氧化为主, S 除了具有少量钝化作用以外, 可能对氧化也起到一定的催化作用。由浅至深, S 相对含量逐渐增加, O 相对含量减少。从 XPS 测试看出, S 在多孔硅中以化合态 SO_x 和 SiS_x 存在, 氧基本上是以次化学比例 SiO_x ($x < 2$) 存在, 由浅至深分别以 Si_2O_3 , SiO , Si_2O 形态依次递变, SiO_x 的存在对多孔硅光致发光起到了重要影响, 氧化使不稳定的 SiH_x 数量减少 (红外测试证明初始 PS 表面以 Si-H 为主), 这是氧化多孔硅稳定性增强的重要原因。

(四) 研究了氧化多孔硅光致发光特征的内在机制。

我们通过氧化多孔硅光致发光变温实验的研究, 对氧化层影响发光的内在机理作出探讨, 发现氧化层的主要作用在于: 氧化形成的 SiO_x 为光生载流子构筑了势垒, 大大降低了载流子迁移与隧穿的几率; 我们进而研究了光致发光在不同温度区域内的辐射复合机制, 并给出了辐射复合能的表达式, 理论值与实验值取得到了很好的符合。

(五) 我们用统计的方法验证了, 多孔硅微结构限制能受微晶尺寸及氧化势垒层高度随机分布影响。

我们认为, 氧化 PS 样品氧化层势垒高度 U 不是一个固定值, 而是以 U_0 为统计期望值的随机分布值, 氧化 PS 样品限制能 (光子能量) 的正态分布不仅仅取决于由非晶硅尺寸的统计分布, 同时也取决于势垒高度的波动分布。实验证明, 以光子能量作为 X 轴变量的 PL 谱, 其高斯对称性明显较以尺寸对数、尺寸作为 X 轴变量的 PL 谱强, 这更验证了上述观点。我们同时给出了一种对 PL 谱的解析表达式, 并通过高斯拟合分析进行了验证。另外, 我们还通过拟合计算给出了一系列结构参数和谱形特征 (例如晶线与晶点的比例, PL 积分强度, 带中心, 带宽和拟合标准差)。

参考文献:

- [1] Canham L T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Waters[J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 57(10): 1046.
- [2] Koch F, Petrova-Koch V, Muschik T, et al. MRS Proc, 1993, 283: 197
- [3] Qin G G, Jia Y Q. Solid State Commun., 1993, 86: 559
- [4] Qin G G. The 10th, National Conference on Physics of Semiconductor. Wuhan, 1995.
- [5] 俞鸣人, 王讯. 多孔硅发光机理的新探索[J]. 物理, 1995, 24(4): 212-232.
- [6] Prokes S M. Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 62(25): 3244-3246.
- [7] 李谷波, 张甫龙, 陈华杰等. 发光多孔硅的表面氮钝化[J]. 物理学报, 1996, 45(7): 1232-1238.
- [8] Xiaobin Liu, Zuhong Xiong, et al. 经 Al₂O₃ 与 SiO_x 钝化的多孔硅及其光致发光特性[J]. Chinese Journal Of Semiconductors, 2000, 21(1): 38-43.
- [9] Canham L T, Cox T I, Loni A, et al. Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology[J]. Appl. Surf. Sci., 1996, 102: 436-441.
- [10] Richter A, Steiner P, Kozlowski F, et al. Current-induced light emission from a porous silicon device[J]. Electron Device Letters, IEEE, 1991, 12(12): 691-692.
- [11] Kruger M, Marso M, Berger M G, et al. Color-sensitive photodetector based on porous silicon superlattices[J]. Thin Solid Films, 1997, 297(1-2): 241-244.
- [12] Bsiesy A, Nicolau Y F, Ermolieff A, et al. Electroluminescence from n⁺-type porous silicon contacted with layer-by-layer deposited polyaniline[J]. Thin Solid Films, 1995, 255(1-2): 43-48.
- [13] Hirschman K D, Tsybeskov L, Duttagupta S P, et al. Nature, 1996, 384: 338.
- [14] Pavesi, L. et al. Optical gain in silicon nanocrystals[J]. Nature, 2000, 408(6811): 440-444.

- [15] Zhang J P, Jiao K L, Shen W P, et al. Highly sensitive photodetector using porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61(4):459-461.
- [16] 刘志钢等. 多层间隔式结构多孔硅冷阴极电子发射的研究[J]. *光电子·激光*, 2000, 11(4):375-378.
- [17] Araki M, Koyama H, Koshida N. Fabrication and fundamental properties of an edge-emitting device with step-index porous silicon waveguide[J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(21):2999-3000.
- [18] Lerondel G, Romestain R, Vial J C, et al. Porous silicon lateral superlattices[J]. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(2):196-198.
- [19] Pavesi L, Dubos P. Random porous silicon multilayers: Application to distributed Bragg reflectors and interferential Fabry-Perot filters [J]. *Semicond Sci Technol*, 1997, 12(5):570-575.
- [20] Chan S, Fauchet P M. Tunable, narrow, and directional luminescence from porous silicon light emitting devices[J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(2):274-276.
- [21] 张志, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M], 北京: 国防工业出版社, 2000, 221—222.
- [22] Ningjin, et al. Fabrication of Silicon Condenser Microphone Using Oxidized Porous Silicon as Sacrificial Layer[J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(5):449-453.
- [23] ZhouJun, et al. Analysis and Design of an Accelerometer Fabricated with Porous Silicon as Sacrificial Layer[J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(7):687-692.
- [24] 龙永福, et al. 用于微波/射频集成电路的一种新型低损耗介质——多孔硅及氧化多孔硅厚膜[J]. *半导体学报*. 2002, 23(6):609-613.

第二章 多孔硅基本理论与制备

§ 2.1 多孔硅的基本理论

§ 2.1.1 多孔硅微结构形成理论

(一) 多孔硅微结构组成

多孔硅微结构由三层结构组成[1]。从上至下为(1)表面层/纳米孔洞层,厚度为 $1\mu\text{m}$ 左右;(2)硅柱层,直径为 μm 级,厚度为 $10\text{--}100\mu\text{m}$;(3)硅衬底/体硅层为硅单晶衬底。如图 2.1.1。研究表明,PS 的 PL 起源于极表面的纳米多孔硅层,表面显微结构分析表明,此层是由大量径度为数 nm 至十几 nm 随机分布的纳米硅原子簇为骨架组成的结构,纳米硅粒间无十分清晰的界面,纳米硅粒子尺寸并不一致,有一定的离散度(这也是 PL 谱较宽的一个重要原因)。随着对 PS 微结构研究的深入,发现多孔硅的骨架是由纳米晶线和晶点共同组成的,最近 Nakajoma 等人[2]通过表面 TEM 观察证实了这个结论,我们从 PL 峰的不对称性出发也给出相同的结论(见第五章)。

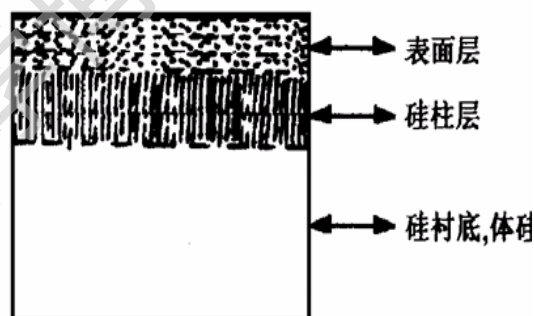


图 2.1.1 多孔硅断面结构示意图

(二) 多孔硅微结构形成机制

在研究多孔硅的形成机理的过程中,人们提出了 Beale 耗尽模型、DLA

扩散限制模型、量子限制模型等。

1. Beale 耗尽模型。Beal 等认为[3]，硅原子在 HF 酸溶液中被腐蚀掉需要有空穴参与。Beale 认为，多孔硅的费米能级钉扎在禁带中央附近，硅和 HF 酸溶液以肖特基形式接触，界面处形成一个耗尽层。Beale 假设，阳极氧化反应初始时刻，反应不是在整个表面同时进行，而是从密布的小孔开始。另外，硅的溶解仅发生在阳极氧化电流流过的区域。随着反应的进行，孔与孔之间的壁层厚度减小，当壁层厚度小于耗尽层厚度时，壁层中空穴耗尽致使壁层溶解停止。

2. 扩散限制模型。Witten 和 Sanders 认为，空穴通过扩散运动到硅表面并参与表面硅原子的氧化反应形成孔，体硅中一个扩散长度内的空穴不断产生并向 Si/HF 酸溶液界面扩散，是维持电化学腐蚀过程不断进行的前提。孔底优先生长是由于空穴的扩散运动是随机的，界面凹陷处获取空穴的几率最大，所以增强那里的腐蚀并形成正反馈，孔壁获取空穴的几率较小而溶解减慢直至停止。用该模型通过计算机模拟得到了多孔硅的微结构。

3. 量子限制模型[4]。Lehman 认为，开始时表面硅原子全部被氢饱和。若一个空穴到达表面硅原子处，腐蚀液中的 F 在空穴的协助下可取代 Si-H 键上的 H 而形成 Si-F 键。当该硅原子形成两个 Si-F 键就有一个氢分子放出。由于 Si-F 键的极化作用，Si-Si 骨架上的电荷密度降低，使得该硅原子与骨架相连的 Si-Si 键容易被 F 断开，最终形成一个 SiF₄ 分子游离出去。由于该硅原子被溶解掉，界面向硅基内部扩展，改变了该处的外电场分布，有利于空穴向表面运动，从而使单晶硅不断溶解，孔开始生长。对于孔底，电子、空穴的势能分布遵从半导体/溶液界面的一般规律，空穴可以源源不断地到达孔底，使孔底硅原子不断溶解掉；而对于孔壁，随着孔的生长孔壁尺寸变小，生成了纳米量级的硅量子线。由于量子限制效应，

使硅量子线中的带隙展宽,对空穴来说造成了一个附加的势垒 E_q ,不利于空穴到达多孔层(体硅中空穴的能量需要大于 E_q 才能进入硅量子线),导致多孔层空穴耗尽,从而硅量子线的溶解停止。而此时只有孔底优先生长,从而形成“海绵”状(Quantum Sponge)多孔结构——多孔硅。这是一个由于量子尺寸效应导致的自限制(Self-Limited)过程。

(三) 多孔硅形成的影响因素

多孔硅的形成受到一系列因素的影响。首先,单晶硅片中的掺杂浓度、导电类型、晶体取向、电阻率等因素是影响其形成的主要原因。其次,是HF酸溶液的浓度、电解率、腐蚀强度等。在诸多因素共同作用下,从而形成独特的多孔硅微观结构。

1. 电流密度对多孔硅微结构的影响。一般认为多孔硅微结构有两种,一种是小电流密度下形成的海绵状结构,一种是大电流密度下形成的树枝状结构。Beal[3]对其的解释是,当采用大电流密度时,基体硅的相对电势较强,孔底端与溶液接触界面的势垒区较窄,载流子很容易通过隧道效应进行运输,而同时孔与孔之间空穴很快被耗尽,因此反应所需的空穴主要由孔底端处的硅供给,反应基本按照电流方向进行,最终形成树枝状结构;相反小电流密度情况下阳极反应方向是随机的,最终形成“海绵”状结构。本文采用 30mA 的小电流作为阳极腐蚀电流来制备初始多孔硅。

2. 腐蚀液的影响。许多文献认为,低浓度腐蚀液下易制得“海绵状”多孔硅,高浓度腐蚀液下易制得“树枝”状多孔硅。对此的解释是,腐蚀液浓度越高,阳极过程中的极化加剧,极化的结果使阳极电势增加,其结果类似于 Beale 所说的大电流密度导致形成“树枝”状结构。另外一方面,腐蚀液不易采用强酸,因为弱酸溶液中酸离子与分子之间存在着一定的动态平衡,从而为反应提供了稳定的反应剂(弱酸离子),相反对于强酸溶液,溶液几乎全部呈电离状态,稍加电压就会因反应剂过多而形成电抛光。通

常采用 HF:H₂O (或者 CH₃CH₂OH) =2:1-1:2, 本论文采用低浓度阳极化腐蚀液浓度: 40%浓度的 HF:CH₃CH₂OH=1:2, 因此形成的多孔硅是“海绵状”结构。

3. 腐蚀时间的影响。SEM 观测发现, 在相同的腐蚀液和电流密度下, 不同的腐蚀时间对多孔硅表面形貌影响不大, 但如果腐蚀时间过长, 则单晶硅表面将发生电抛光而无法形成多孔硅层。黄宜平等的实验结果也表明腐蚀时间对多孔硅的表面形貌无影响[5], 只是影响形成多孔硅的厚度。

4. 衬底掺杂的影响。由于单晶硅片衬底的掺杂类型不同, 反应的速率及难易程度也不一样。在 HF 酸溶液中, 体硅衬底掺杂类型的优先反应级别为: n⁺>p⁺>p⁻>n⁻。室温下, 重掺杂的硅比轻掺杂的硅反应速率更快。而在衬底掺杂浓度相同时, 由于载流子迁移率为:

$$\mu = \frac{q}{m^*} \frac{1}{AT^{\frac{3}{2}} + BN_i T^{\frac{3}{2}}} \quad (2.1)$$

即, 当温度 (T) 和载流子浓度 (N_i) 一定时, 决定载流子参与反应的速率的则是载流子的有效质量 (m^{*})。对于重掺杂, 其它参数相同的情况下, 空穴有效质量大于电子有效质量, 因此 n⁺>p⁺; 而对于轻掺杂来说正好相反。通常, 我们使用轻掺杂 P 型硅来制作多孔硅。

§ 2. 1. 2 多孔硅光致发光原理

了解多孔硅的发光机理是将多孔硅引入实用开发的前提。目前没有一个单独的发光模型能够完美的诠释多孔硅发光现象, 但人们在这方面投入的研究也获得了一些有意义的结果, 例如由 Canham 首先提出并随后得到实验支持的量子限制模型, 这是目前为止为多数人认可的多孔硅发光机理之一, 另外还有最早由 Koch 等人[6]提出的表面态模型, 以及之后许多人在

寻找的既依赖于量子限制，又有表面态在起作用的复合模型。此外，在寻找发光机理的过程中，也有其它一些机制被提出后又被否定，例如无定形 α -Si:H[7]、硅氢化合物[8]、硅氧烯及其衍生物[9]等，许多实验事实证实了在发光的多孔硅骨架中并不一定存在定形相，因此无定形硅并非多孔硅发光本源；而硅氢化合物也不能成立，因为实验证明无论含氢或不含氢的多孔硅样品都能发可见光，硅氧烯及其衍生物当然是一种发光材料并且与多孔硅发光相似，但人们已证实，发光多孔硅材料中并没有硅氧烯，现在已取得共识，即认为多孔硅和硅氧烯是两种不同的发光材料。因此，目前认为量子限制效应以及表面态理论是多孔硅发光机理的主要模型。

(一) 量子限制效应。量子限制效应[10]QCE(Quantum Confinement Effect)是由 Canham 本人提出的。其主要观点是 PS 的 PL 来自于 PS 中形成的纳米级的硅柱结构。随着阳极氧化时间的加长，PS 中硅柱直径 q 越小，纳米量级的硅柱将形成量子阱，产生量子限制效应，使 PS 的有效禁带宽度增加。其增量为：

$$\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_h = \frac{h^2}{4m_e^* d^2} + \frac{h^2}{4m_h^* d^2} = \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}\right) \frac{h^2}{4d^2} \quad (2.2)$$

m_e^*, m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量，于是有效能带宽度为 $E = E_0 + \Delta E$ ，对于 Si， $E_0 = 1.12\text{eV}$ ， ΔE 就是由 QCE 效应增加的带宽，与 d^2 成反比。也就是纳米柱径 d 越小，发光能量越大，孔洞度越大，发光峰蓝移。对于 Si 来说， d 尺寸大约为 $1 \sim 5\text{nm}$ 。此模型的提出并无直接证据。一个间接证据是随着 PS 的腐蚀时间加长，使硅柱尺寸降低，PL 峰位向短波长方向移动(蓝移)和发光强度增强[10]。对 PS 发红、橙色光的样品，QCE 对实验结果有较强的说服力；但对发蓝光的 PS 样品，人们并未在显微结构上观察到明显的尺寸效应。Canham 的量子限制效应是有道理的，但其将多孔硅简单描述为纳米硅柱的量子限制效应是不正确的，随着对 PS 微结构研究的深入，发

现多孔硅的骨架是由一些纳米尺寸的晶线和晶点组成的,最近 Nakajoma 等人[11]通过表面 TEM 观察也证实了这个结论。总之,在多孔硅这个二维与三维纳米结构中,量子限制总是存在的。

(二)表面态模型。Koch[12]和秦国刚[13]等人提出了表面态模型,即量子限制/复合发光中心模型。这些模型的基本点为:在受量子限制效应的影响而变宽了的多孔硅带隙中,既有施主型又有受主型表面态,发光所涉及的辐射复合过程主要是通过通过这些表面态而起作用。与 Canham 的模型相反,Kock 的模型中没有受约束区域中激子复合或带间跃迁,他们认为,QCE 效应使纳米晶粒中能级能量远大于晶体硅的禁带宽度,但纳米晶粒中辐射复合的几率很小,由光激发或电注入的电子或空穴向表面扩散,与其表面处或表面外的发光中心复合而发光,纳米晶粒表面态的不同将导致不同的发光。

此模型可解释 PS 的 PL 谱的双峰或多峰现象。由量子限制/复合发光中心模型,将复合中心分为(1)有 SiO_2 层发光中心;(2)无 SiO_2 层发光中心。有 SiO_2 层发光中心被用于蓝光发射情况。蓝光发射样品虽制备手段不同,但经过修正后,发光峰中心均在 2.7eV 附近,因此被认为是 SiO_2 层中发光中心所引起的[14]。另外对于 PL 峰的温度效应,若假设 PS 在氧化过程中存在着发光中心的转变,就很容易解释 PL 峰的蓝移或红移了。

Canham 和 Kock 模型在量子限制致使带隙变宽的假设上是统一的;在某些方面是争议的,例如影响发光过程主要因素是量子限制区域载流子或激子直接复合,还是通过表面态复合,这主要涉及到载流子或激子的激发和退激动力学源于什么;当然,在解释红光与蓝光发光现象等方面,两个理论又是互补的。

我们认为多孔硅发光主要来自于量子限制区域载流子(激子)辐射复合发光,部分载流子(激子)迁移(隧穿)到表面态,发生非辐射复合发

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库