

文章编号: 1001-3806(2008)06-0605-03

纳米多孔氧化硅的制备及荧光光谱研究

车永莉¹, 曹小龙², 李清山³

(曲阜师范大学 信息技术与传播学院, 日照 276826 2 曲阜师范大学 计算机科学学院, 日照 276826 3 曲阜师范大学 物理工程学院, 曲阜 273165)

摘要: 为了制作性能良好的光电子集成、光波导等器件, 研究纳米多孔氧化硅膜的制备和表征具有重要意义。采用高温氧化多孔硅的方法制备了纳米多孔氧化硅, 进行了两种样品的荧光光谱和傅里叶变换红外吸收谱对比检测。相比于多孔硅, 多孔氧化硅的发光峰值向短波方向“蓝移”并且发光强度明显降低。多孔硅表面基本上是由氢饱和的, 而经氧化后的多孔氧化硅表面的 Si-H 键大部分被 Si-O 键所代替。结果表明, 量子限制效应是样品的荧光光谱“蓝移”的原因, 而发光强度的降低则归因于样品表面辐射复合中心的减少和内部纳米硅柱(硅晶粒)尺寸的减小。

关键词: 光电子学; 多孔氧化硅; 阳极氧化; 荧光光谱

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

Preparation and photoluminescence of nano-porous oxidized silicon

CHE Yong-li¹, CAO Xiao-long², LI Qing-shan³

(1. College of Information Technology and Transmission, Qufu Normal University, Rizhao 276826, China 2. College of Computer Science, Qufu Normal University, Rizhao 276826, China 3. College of Physics, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract In order to obtain excellent optoelectronic integrated device and optical waveguide, it is significant to study the preparation and attribute of nanoporous oxidized silicon. Porous silicon samples were prepared by electrochemical anodic oxidation. After oxidation at high temperature, nanoporous oxidized silicon samples was fabricated. The samples of porous silicon and nanoporous oxidized silicon were detected with photoluminescence and Fourier transform infrared spectroscopy. The test results demonstrated that compared with porous silicon, the photoluminescence (PL) peak of porous oxidized silicon shifted to a shorter wavelength, i.e. so called “blue shift”, along with obvious reduction of PL intensity. The surface of porous silicon was saturated by hydrogen, however the most of Si-H bonds on the surface of nanoporous silicon were replaced by Si-O bonds after oxidation. The peak blue shift was induced by quantum confinement effect. The reduction of PL intensity was induced by the reduction of radioactive recombination center on the nano-crystalline surface and the diminution of nano-crystalline Si column's size.

Key words optoelectronics; porous oxidized silicon; anodic oxidation; photoluminescence

引 言

纳米多孔氧化硅薄膜作为一种新型的纳米材料, 由于其独特的微观结构——纳米尺度的孔洞和微粒而具有很多优良的特性, 如体密度低、折射率可调、介电常数低、绝热性好、声传播速度低等, 在光学膜、介质膜、传感器、超声探测器和无源光波导器件(路由器、波分复用/解复用器等)等领域有着重要的应用^[1-2]。随着超大规模集成电路的快速发展, 器件的特征尺寸不断减小, 从而带来互连延迟、串扰等问题, 这迫切需要用一种低介电常数介质薄膜来代替传统的氧化硅薄

膜($k \approx 4$)。纳米多孔氧化硅薄膜不仅具有低介电常数($k < 2.5$), 而且具有许多适合于微电子应用的优点, 因而对纳米多孔氧化硅薄膜的制备与表征已成为当前学术界研究的热点之一^[3-5]。

采用常规半导体工艺方法, 如溶胶-凝胶法、热氧化法、溅射法等生长二氧化硅膜^[6-8], 需要的时间长、工艺复杂, 容易引起样品结构坍塌, 而且由于硅和二氧化硅的热膨胀系数不同, 二氧化硅易从硅衬底表面剥落或卷曲。作者提出直接在单晶硅衬底上利用阳极氧化方法生长有序的多孔硅(porous silicon, PS), 然后经高温氧化形成多孔氧化硅(porous oxidized silicon, POS)。由于不存在晶格失配, 多孔硅层不易从硅衬底上剥落, 并可根据实际需要改变多孔硅的制备条件实现多孔氧化硅孔隙率和膜厚度的调节^[9]。

作者简介: 车永莉(1978-), 女, 讲师, 主要从事半导体发光器件和表征方面的研究。

E-mail: cheyongli78@126.com

收稿日期: 2007-08-22 收到修改稿日期: 2007-10-12

1 样品的制备及测量

1.1 多孔硅的制备

采用 P 型 (100) 单晶硅外延片, 电阻率为 $10\Omega \cdot \text{cm} \sim 20\Omega \cdot \text{cm}$, 先后在丙酮和无水乙醇溶液中超声波清洗 10min 以清除表面油污, 然后置入电子束蒸发镀膜设备中, 在背面蒸镀 1 层厚为 $2\mu\text{m}$ 的纯铝作为电极^[10]。蒸镀时衬底温度为 150°C , 蒸发速率约 $1\text{nm}/\text{s}$ 然后经 550°C 退火 30min 形成良好的欧姆接触。阳极氧化过程中的电解液为 HF (质量分数为 0.4) 和无水乙醇的混合溶液, 体积比为 1:2 在自制的氧化单池中进行阳极氧化。硅片作为阳极, 铂片 ($5\text{cm} \times 5\text{cm}$) 作为阴极, 温度保持 0°C , 无光照。为制备表面平整有序的多孔硅, 阳极氧化采用脉冲稳压恒流方式, 脉冲电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 周期为 1ms , 占空比为 1:1, 氧化时间为 30min。

采用含微量 H_2O_2 的去离子水 (含 O^{2-}) 替换出原来的电解液, 继续通电几分钟。在这一过程中, 溶液中的 O^{2-} 离子进入海绵状多孔硅体内, 可以与活性硅结合, 消除硅原子的悬空键, 以避免多孔结构间的内应力, 易得到可靠稳定的多孔硅。

在大气中自然晾干的多孔硅呈橙黄色, 表面如镜, 比较光亮, 有坚硬感。用紫外灯照射可观测到明显的橙色发光。为保证实验的准确性, 将多孔硅样品平均分割成 3 份, 一份作为比较样品, 另两份用于制备多孔氧化硅。

1.2 多孔氧化硅的制备

热氧化在真空氧化炉中进行。将真空度保持到 10^{-5}Pa 以上, 通入纯氧气体, 衬底温度设定为 300°C 对多孔硅进行预氧化, 以减少糙化效应的影响, 预氧化时间 30min 整个氧化过程保持氧化室内真空度在 10^{-1}Pa 左右, 得到多孔氧化硅样品 POS_0 。衬底保持 700°C 条件下继续对另一块样品进行充分氧化, 氧化时间为 1h 得到多孔氧化硅样品 POS_2 。为防止应力急剧变化损坏样品内部结构, 升降温的速率保持在 $1^\circ\text{C}/\text{s} \sim 2^\circ\text{C}/\text{s}$ 。

1.3 样品的测量

为了分析氧化前后样品的荧光性质和含有成分的变化, 对样品的荧光光谱 (photoluminescence PL) 和傅里叶变换红外吸收谱 (Fourier transform infrared FTIR) 进行了测量。PL 谱采用日本 SHIMADZU 公司生产的 RF5301PC 荧光分光光度计, 激发波长选用 380nm 。FTIR 谱采用美国 Thermo Nicolet 公司的 NexuS 470 FTIR 谱仪测量, 分辨率为 4cm^{-1} , 波数范围为 $400\text{cm}^{-1} \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。所有测量均在室温下进行。

2 实验结果与讨论

2.1 多孔硅和多孔氧化硅的荧光光谱

图 1 是制备的多孔硅和多孔氧化硅 (POS_1 , POS_2) 在激发波长 $\lambda_e = 380\text{nm}$ 时的荧光光谱。为清晰比较 3

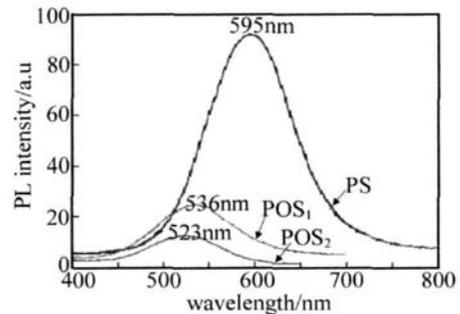


Fig 1 PL spectra of PS, POS_1 and POS_2 ($\lambda_e = 380\text{nm}$)

块样品 PL 谱的变化, 将结果列于表 1 中。

Table 1 The PL comparison of the PS, POS_1 and POS_2

PL peak/nm	opposite intensity/a.u.	preparation method
PS	92.4	$10\text{mA}/\text{cm}^2$, 30min, 0°C
POS_1	25.5	add oxidation, 30min, 300°C
POS_2	13.1	add oxidation 1h, 700°C

从表 1 中可以看出, 多孔硅的发光峰值在 595nm , 经氧化后得到的多孔氧化硅样品 POS_1 , POS_2 的发光峰值分别在 536nm , 523nm 。相比于多孔硅, 两块多孔氧化硅样品的发光峰值分别“蓝移”了 69nm 和 82nm , 并且发光强度明显降低, 从 92.4 降到 25.5 和 13.1。

2.2 多孔硅和多孔氧化硅的红外吸收谱

为了进一步分析氧化后样品成分的改变, 对样品进行了 FTIR 检测。从图 2 中可以看到多孔硅含有 4

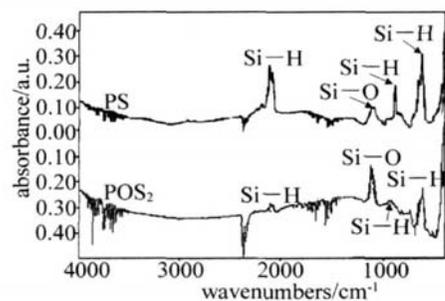


Fig 2 FTIR spectra of the porous silicon and the porous oxidized silicon 个明显的吸收峰, 分别位于 2070cm^{-1} , 1109cm^{-1} , 910cm^{-1} 和 611cm^{-1} 处。其中 2070cm^{-1} 附近范围内的吸收峰对应于与表面 Si-H 有关的伸张模振动, 1109cm^{-1} 处的吸收峰对应 Si-O-Si 的伸张模振动, 910cm^{-1} 处的吸收峰对应 SH_2 的剪式模振动, 611cm^{-1} 处的吸收峰对应 SH_2 扭转模振动。从与氢有关的主峰结构来看, 多孔硅表面主要是由氢饱和, 而经过高温氧化后, 2070cm^{-1} 和 910cm^{-1} 附近有关 Si-H 键的吸收峰已经变得不明显, 1109cm^{-1} 附近对应 Si-O 键吸收峰强度则明显增强, 这表明氧化导致大部分的 Si-H

键被 Si-O 键代替。

2.3 样品荧光光谱的解释

多孔硅是一个包含大量纳米量级硅柱和硅晶粒的体系, 由于测不准关系, 必然产生量子限制效应, 其有效能带宽度增加, 可发射可见光。高温氧化使多孔硅表面吸附氧分子而在纳米硅柱(硅晶粒)表面生成 SiO_x ($x \leq 2$)。随着氧化的进行, 生成的 SiO_x 层越来越厚, 剩余硅柱的尺寸变得越来越小, 量子限制效应更加明显^[11], 所以 POS_1 的发光峰值相比于多孔硅发生了“蓝移”(69nm)。但随着 SiO_x 层的不断增厚, 进一步氧化变得相对困难, 故 POS_2 相对于 POS_1 的“蓝移”量减少(13nm)也容易理解。

关于 POS 相对于 PS 的 PL 谱强度明显降低, 这主要与多孔硅被氧化后表面的各类 Si-H 键减少和剩余纳米硅柱(硅晶粒)尺寸减小有关。Si-H, Si-H₂ 键等能够有效钝化多孔硅的表面, 减少表面的无辐射复合中心, 发光较强。根据 TSAI 等人关于多孔硅光致发光的氢化非晶硅模型^[12], 表面的 SH_x 或多硅烷 (Si_nH_{2n+2}) 可以成为电子和空穴复合的发光中心, 参与样品的发光行为, 使多孔硅的发光较强。PROKES 等人的实验表明, 退火使 SH_x 从多孔硅表面脱附, 对其可见光发射可产生猝灭^[13]。高温氧化后, 表面 SH_x 数量大大减少, 并且随着表面氧化硅层厚度的增加, 能够发光的纳米硅柱(硅晶粒)尺寸减小, 导致了多孔氧化硅的发光强度明显降低。温度越高, 氧化过程时间越长, Si-H 键减少的就越多, 受量子限制效应发光的纳米硅尺寸就越小, 样品的发光强度就越小, 这是 POS_2 比 POS_1 发光更弱的原因。

3 结 论

采用氧化多孔硅来制备多孔氧化硅膜, 容易解决样品龟裂问题和实现掺杂, 并且可以通过改变阳极氧化条件来制备不同膜厚和孔隙率的样品, 是制备硅基无源光波导等光电子集成器件的一个重要方法。制备样品的荧光光谱和傅里叶红外变换吸收光谱表明, 氧化导致多孔氧化硅内部的纳米硅柱(硅晶粒)尺寸减小, 量子限制效应表现更加明显, 发光峰值比多孔硅发

生“蓝移”。由于可发射可见光的纳米硅柱(硅晶粒)变小, 发光强度降低。而氧化后表面的 Si-H 键大部分被 Si-O 键代替, 使得表面辐射发光中心减少, 这是发光强度明显降低的另一原因。

参 考 文 献

- [1] BALUCANIAM, BONDARENKO V, VOROZOV B N, *et al*. Technological aspects of oxidated porous silicon waveguides [J]. *Physica* 2003, E 16(3/4): 586-590
- [2] PEREZ R, CHALLET N, DOMANSKI K, *et al*. Fabrication, modeling and integration of a silicon technology force sensor in a piezoelectric micromanipulator [J]. *Sensors and Actuators* 2006, A 128(2): 367-375
- [3] NGUYEN T P, le RENDU P, LAKEHAL M, *et al*. Filling porous silicon pores with poly(p-phenylene vinylene) [J]. *Physica Status Solidi* 2003, A 197(1): 232-235
- [4] GUENDOUZM, PEDRONO N, ETESE R, *et al*. Oxidised and non oxidized porous/disperse medium composite physical and optical properties [J]. *Physica Status Solidi* 2003, A 197(2): 414-418
- [5] JAN A, ROGOJEVIC S, PONOIH S, *et al*. Porous silica materials as low-k dielectrics for electronic and optical interconnects [J]. *Thin Solid Films* 2001, 398/399: 513-522
- [6] KUMAGATA, ISHIBASHI K, GE X M, *et al*. High quality SiO_2 film deposition using active reaction by oxygen radical [J]. *Vacuum*, 2002, 66(3): 317-322
- [7] CHRYSIKOPOULOU P, DABAZOGLIOU D, TRAPALIS C, *et al*. Optical properties of SiO_2-TiO_2 sol-gel thin films [J]. *Journal of Materials Science* 2004, 39(8): 2835-2839
- [8] SONG Q, SONG Ch L, GAO J Sh, *et al*. Yb^{3+}/Er^{3+} codoped Al_2O_3 optical waveguide fabricated by middle frequency sputter [J]. *Laser Technology* 2005, 29(4): 440-442 (in Chinese).
- [9] KORDÁS K, REMES J, BEKE S, *et al*. Manufacturing of porous silicon porosity and thickness dependence on electrolyte composition [J]. *Applied Surface Science* 2001, 178(1/4): 190-193.
- [10] YANG Y J, LI Q Sh, LIU X Y. Study on properties of electroluminescence from porous silicon heterojunction device [J]. *Laser Technology* 2007, 31(2): 166-168 (in Chinese).
- [11] COOKE D W, MUENCHAUSSER R E, BENNETT B L, *et al*. Quantum confinement contribution to porous silicon photoluminescence spectra [J]. *JAP* 2004, 96(1): 197-202
- [12] TSAI C, LIK H, KINOSKY D S, *et al*. Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon [J]. *APL* 1992, 60(14): 1700-1702
- [13] PROKES S M, GLEMBOK IO J, BERMUDEZ V M, *et al*. SH_x excitation: an alternate mechanism for porous Si photoluminescence [J]. *Physical Review*, 1992, B45(23): 13788-13791