

于折射率反差,因此,在前一种情况下, H -偏振模式的折射率要小于 E -偏振模式的折射率,即 $n_e > n_o$,为正单轴晶体.在后一种情况下,则必须选择负单轴晶体,使 $n_e < n_o$.假如各向异性足够强烈,两个模式的带隙可以完全重叠,产生最大的完全带隙.另外,为实现带隙的完全重叠,正单轴晶体所需的各向异性比负单轴晶体的小,实验上较为容易实现.

上述的设计思想同样地适用于其他晶格类型和原子构型的二维光子晶体.当二维光子晶体是由均匀介质背景中的空气圆柱构成时,在正方晶格结构里,利用各向异性材料,能够使完全带隙的宽度增加到各向同性晶体的2—3倍.

上述的机制物理原理很简单,但非常有效,可以说开辟了设计二维光子晶体能带结构的一

条新途径.论文投稿到物理学权威杂志《Phys. Rev. Lett.》后,两位审稿人均给予了很好的评价,认为作者在光子晶体的重要研究领域内,首次发现并清晰地描述了一种崭新的设计方法.论文在不到3个半月的时间内,就在《Phys. Rev. Lett.》上发表了.

参 考 文 献

- [1] Yablonovitch E. Phys. Rev. Lett., 1987, 58:2059—2062
- [2] John S. Phys. Rev. Lett., 1987, 58:2486—2489
- [3] Joannopoulos J D, Villeneuve P R, Fan S. Nature, 1997, 386:143—149
- [4] Li Z Y, Wang J, Gu B Y. Phys. Rev. B, 1998, 58:3721—3729
- [5] Li Z Y, Gu B Y, Yang G Z. Phys. Rev. Lett., 1998, 81:2574—2577

发光不衰减的多孔硅*

李新建 张裕恒

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室 合肥 230026)

摘 要 用一种新的方法制备出了具有不衰减的光致发光特性的多孔硅.如此制备的多孔硅新鲜样品,其发光峰位强度比普通多孔硅高2—2.5倍.将样品在室温下暴露于空气中,其发光强度在前4个月中单调增加,然后达到饱和.在随后的8个月中,没有观察到发光衰减,发光峰位也没有发生变化.这种发光稳定性被归因于多孔硅表面所形成的稳定的Fe-Si键.文章探讨了发光不衰减、峰位不蓝移的机理,并为多孔硅发光的量子限域模型提供了强有力的证据.

关键词 多孔硅,光致发光,量子限域模型

NONDEGRADING PHOTOLUMINESCENCE IN POROUS SILICON

Li Xinjian Zhang Yuheng

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Porous silicon (PS) with nondegrading photoluminescence (PL) has been prepared by a novel method. For freshly prepared samples, the PL peak intensity is 2—2.5 times stronger than that of normal PS. Upon exposure to ambient air, the PL intensity increases during the first four months and then saturates. No PL degradation is observed after eight months, and the peak position remains unchanged. This PL stability is attributed to the formation of stable Fe-Si bonds on the PS surface.

* 国家自然科学基金资助项目

1998-10-05 收到初稿, 1998-11-23 修回

Studies of the mechanism provide strong proof of the quantum confinement model of PS luminescence.

Key words porous Silicon, photoluminescence, quantum confinement model

硅器件是当代电子工业的基础,其平面工艺技术也非常完善.但由于硅是具有窄的、间接能隙的半导体材料,因此不能有效地发出可见光,这在光电技术日益结合的今天,不能不说是一种极大的遗憾.但科学家们对此的追求并没有停止.1990年,室温下发光的多孔硅的发现为发展硅基光电器件提供了广阔的前景^[1]并有可能成为21世纪产业.1996年以多孔硅为基础材料的光电集成电路的实现使得这种前景更加诱人^[2].但是,多孔硅发光中所存在的发光效率相对较低和发光强度随时间衰减的问题一直悬而未决,普通多孔硅样品制备后的发光衰减,通常还伴随有发光峰位的蓝移.这些因素不利于器件的实际应用.为解决上述问题,来自世界各地的科学家提出了各种多孔硅的制备后处理方法:如适当的干燥技术以保证多孔结构的完整性^[3];给多孔硅包裹一层Al/Al₂O₃膜或对多孔硅进行受控的部分氧化以实现其发光稳定^[4,5];用光助阳极腐蚀以增加其发光效率等^[6].但效果远不能令人满意.

我们注意到,多孔硅发光的低效率是因为在用电化学方法制备的样品中,硅纳米颗粒的密度还不够高;而发光的衰减和峰位的蓝移则均来自于其表面的化学不稳定性.新鲜制备多孔硅的表面悬键被制备过程中形成的Si-H键所钝化,但当样品暴露于空气中时, Si-H键在空气中氧的作用下会被打断,并因此而引起表面硅悬键数量的增加.实验已经证明,这些硅悬键是非发光中心,它们的存在势必会引起发光强度的衰减;另一方面,这些硅纳米颗粒表面被氧化形成SiO₂,持续的氧化将引起纳米颗粒尺寸的减小,从而引起发光峰位的蓝移.而要彻底解决发光效率低的问题,就必须设法制备出具有高纳米颗粒密度的多孔硅,这一切在现行的电化学制备法中似乎无法实现.基于上述分析,我们发明了多孔硅的一步水热制备方

法^[7].其主要特点是,在形成硅的纳米多孔结构的同时,使多孔硅中硅纳米颗粒的表面生成一层稳定的Fe-Si键钝化层,以取代容易被打断的Si-H键,并籍此实现多孔硅发光强度和发光峰位的稳定.为作区别,我们称如此制备的多孔硅为铁钝化多孔硅.

铁钝化多孔硅优良的光致发光特性可以从其与普通多孔硅的比较中清楚地体现出来.图1给出的是铁钝化多孔硅室温下暴露于空气中时,其发光谱随时间的演化.容易看出,发光强度在前4个月的存放中呈单调增加的趋势(谱a—e),到第4个月达到饱和并长时间维持下去,在长达8个月的存放过程中,这个饱和强度没有发生衰减.这里需要特别指出的是,新鲜

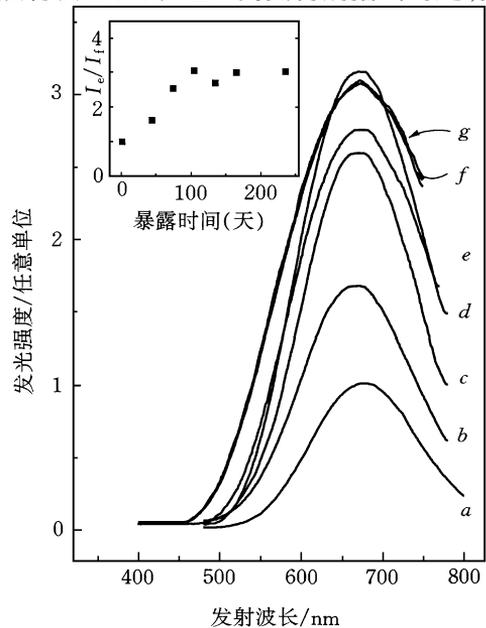


图1 铁钝化多孔硅制备后室温下暴露于空气中时,其光致发光谱随时间的演化(a代表样品新鲜制备时的发光谱,b,c,d,e,f,g则分别代表同一样品在45,75,110,140,170及235天后的发光谱.插图为样品不同时期的发光强度与新鲜时的发光强度之比随时间的变化)

制备的铁钝化多孔硅样品的发光强度已经达到普通多孔硅的 2—2.5 倍,达到饱和后,这个强度可比普通多孔硅最强的发光强度高 5 倍以上.这一点对于制造硅基发光器件尤其是显示器件至关重要.铁钝化多孔硅发光的另一个重要特性是其发光峰位的稳定性,这是任何发光器件走向实际应用的必备前提.为进一步检验铁钝化多孔硅的发光稳定性能,我们还做了不同温度下的退火实验.结果发现,退火可起到与存放类似的效果,但发光强度达到饱和的时间被大大缩短^[7].

作为比较,在图 2 中我们给出了普通多孔硅室温下暴露于空气中时,其发光谱随时间的演化.与铁钝化多孔硅明显不同的是,随着存放时间的增加,普通多孔硅的发光强度很快衰减,

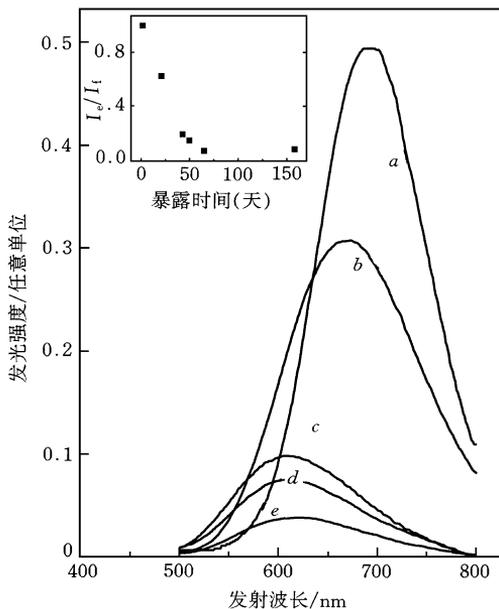


图 2 普通多孔硅制备后室温下暴露于空气中时,其光致发光谱随时间的演化

(a 代表样品新鲜制备时的发光谱, b, c, d, e 则分别代表同一样品在 17, 39, 50 及 65 天后的发光谱.插图:样品不同时期的发光强度与新鲜时的发光强度之比随时间的变化)

20 天后只有新鲜制备时的一半左右.与此同时,发光峰位大大蓝移^[7].

为了从结构上研究铁钝化多孔硅中强而稳定的发光的机理,我们对样品做了穆斯堡尔谱和高分辨电镜实验.前者证实了样品中 Fe—Si 键的存在及其在氧化环境下的稳定性,表明了硅纳米颗粒表面的铁钝化的质量在初期随时间明显提高,即 Fe—Si 键的数量在增加,这和光致发光的趋势保持同步^[7].后者则直接证明了铁钝化多孔硅中,硅纳米颗粒的密度和均匀性远远高于普通多孔硅,这就很好地解释了铁钝化多孔硅中强发光的来源^[8].综合这些结果,我们给出了铁钝化多孔硅的物理空间结构图像:硅纳米颗粒是铁钝化多孔硅的结构主体,主体的内部由单晶硅构成,外部是一层 Fe₂O₃,在二者之间有一层 Fe—Si 键.这些结果对多孔硅光致发光的量子限域模型提供了强有力的新证据.同时,也为多孔硅材料真正走向工业应用,提供了必备的条件.

参 考 文 献

- [1] Canham L. T. Appl. Phys. Lett. ,1990,57:1046—1048
- [2] Hirschman K D, Tsybeskov L, Dutttagupta S P *et al.* Nature(London) ,1996,384:338—341
- [3] Wang X, Shi G, Zhang F L *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1993,63:2363—2365
- [4] Lazarouk S, Jaguiro P, Katsouba S *et al.* Appl. Phys. Lett. 1996,68:1646—1648
- [5] Tsybeskov L, Dutttagupta S P, Hirschman K D *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1996,68:2058—2060
- [6] Koyama Hideki, Nakagawa Takashi, Ozaki Tsuyoshi *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1994,65:1656—1658
- [7] Zhang Yuheng, Li Xinjian, Zheng Lei *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1998,81:1710—1713
- [8] Li Xinjian, Zhu Deliang, Chen Qianwang *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1999,74:389—391