

一种简便有效的多孔硅后处理新方法^{*}

熊祖洪 刘小兵¹ 廖良生 袁 帅 何 钧 周 翔 曹先安 丁训民 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室 李政道物理学综合实验室 上海 200433)

(¹长沙电力学院物理系 长沙 410077)

摘要 本文报道了一种简便有效的多孔硅(PS)后处理新方法,即在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中浸泡 PS,并用紫外光辐照激发。后处理 PS 的光致发光(PL)强度约为未经处理的 5 倍;样品处理后的 PL 峰值 90min 内随激光连续激发时,在大气中呈现先指数衰减后线性增长,在真空(约 1Pa)中却呈现一直衰减到一个稳定值的新特点。通过样品的傅里叶变换红外吸收(FTIR)谱的测试与分析,表明后处理在样品表面产生了 $\text{SiH}(\text{O}_3)$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 Si_3N_4 三种提高 PS 的 PL 强度和稳定性的优质钝化膜

PACC: 7830, 7855, 8265

1 引言

1990 年,Canham^[1]报道了多孔硅(PS)在室温下能较高效率地发射可见光,这使它成为近几年来所有尝试实现全硅基光电子集成的有关研究中最热门的课题之一。1996 年底,美国罗彻斯特大学的一个研究小组^[2]把 PS 发光器件集成在微电子电路里,初步实现了全硅基的光电子集成,这展现了 PS 具有广阔的应用前景。尽管取得了巨大进展,但要把 PS 真正投入实际应用,还存在不少问题,其中最严重的是 PS 发光不稳定。PS 发光不稳定性已成为多孔硅研究,特别是应用研究的一个主要障碍,如何解决 PS 的发光稳定性仍是目前重要的研究课题之一。

本文报道了一种新的后处理:即在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中浸泡 PS,并用紫外光辐照激发。经这种处理的 PS 具有发光强度大和稳定性高的特征,它不需要加热^[3]、通电^[4]以及远等离子体辅助^[5]等复杂手段;因此,这种后处理是一种简便有效的新方法。

2 实验

制作多孔硅的材料是[100]晶向、电阻率为 $1\sim 30\Omega\cdot\text{cm}$ 的 P 型单晶硅片;用 $\text{HF}(>40\%)$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(99\%)=1:1$ 的溶液作电解液;在室温下通电($10\text{mA}/\text{cm}^2$) 5min,用电化

^{*} 国家自然科学基金(19525410)资助课题
熊祖洪 男,1970 年出生,研究生,从事凝聚态表面物理实验研究
1997-03-16 收到,1997-09-03 定稿

学阳极氧化法把单晶 Si 腐蚀成 PS; 此 PS 在紫外光(主要谱线波长为 235.7nm 和 365nm) 下发暗红光

后处理方法: 将上面制备的 PS 放在分析纯(NH₄)₂S(含 S 量不低于 8%) C₂H₅OH (99%) = 1 200 的溶液中浸泡 1m in, 这时 PS 会和溶液激烈反应并生成许多小气泡; 浸泡之后, 用去离子水冲洗干净并用 N₂ 吹干. 经这样处理的 PS 用紫外光激发, 刚开始其发光强度已比未经处理的强, 约 2m in 后发光继续增强, 大约 1 小时后发强的红光, 随后再延长激发时间, 凭肉眼已看不出有明显的变化

对处理前后的 PS 进行了光致发光(PL) 谱, PL 峰值强度随激光照射的时间连续变化以及傅里叶变换红外吸收(FT IR) 谱的测量. 为使下面叙述简便, 现对样品号作一规定: 样品 1 是 PS; 样品 2 是经过后处理的 PS; 样品 3 是只经(NH₄)₂S/C₂H₅OH 溶液浸泡但没有用紫外光激发的 PS

3 结果

3.1 PL 谱

图 1 的曲线 a、b 分别是样品 1、2 的 PL 谱. 由曲线 b 可知, 经后处理的 PS 其发光积分强度与未后处理的 PS 相比有较大的增加, 约为未处理 PS 样品的 5 倍; PL 峰位没有发生明显的移动. 这可以说明此种后处理对于提高 PS 的 PL 强度是有效的

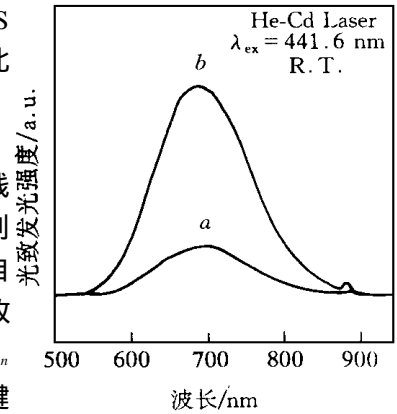


图 1 PL 谱

a 样品 1 的 PL 谱; b 样品 2 的 PL 谱

3.2 FTIR 谱

图 2 给出了样品 1、2、3 的 FTIR 谱. 他们分别与曲线 a、b、c 相对应. 从曲线 a 可以看出, 在测量范围内共观察到四处主要的吸收峰, 其中 2114.4、2089.8cm⁻¹ 结构来自 SiH 和 SiH₂ 的伸张模振动^[6]; 由 SiH₂ 剪式模振动^[7]的吸收峰位于 906.25cm⁻¹; 在 663.67cm⁻¹ 处的吸收峰是由 SiH_n 形变模^[8]振动产生的; 位于 621.48cm⁻¹ 的峰是由 Si-Si 键

振动吸收产生的^[8].

样品

3 的 FTIR 谱是 b 曲线, 共观察到 10 个吸收峰, 其波数、键组成分、振动模式和文献列于表 1. 波数前有“*”的是相对于样品 1 的 FTIR 谱中新出现的峰, 有“ ”的则表示明显下降的峰, 没有标记的则表示变化不大. 由表 1 可得, 本实验用 (NH₄)₂S/C₂H₅OH 溶液浸泡 PS 的主要作用是使 PS 样品氧化与氢钝化. 氧化体现于 878.12 和 2258.2cm⁻¹ 处的 HSi(O₃), 在 980 ~ 1250cm⁻¹ 范围内出现的很强的吸收峰是氧

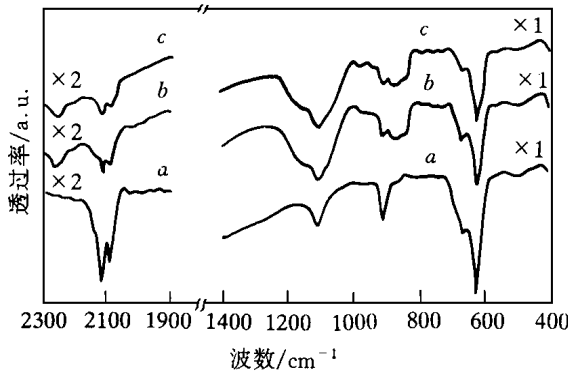


图 2 FTIR 谱

a 样品 1 的 FTIR 谱, b 样品 3 的 FTIR 谱, c 样品 2 的 FTIR 谱

化样品所共有的; 氮钝化则体现在 837.69cm^{-1} 处 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 不仅对 PS 起氮钝化作用, 而且能加速多孔硅的氧化, 这可以理解为是一种催化氧化; 因此, 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液对 PS 进行处理的作用应该是催化氧化和氮钝化的综合作用

表 1 样品 3 的 FTIR 谱峰的指认

波数	键组成分	振动模式	文献
619	Si-Si		[8]
665.43	SiH_n	形变模	[8]
* 837.69	Si_3N_4		[10]
* 878.12	$\text{HSi}(\text{O}_3)$	弯曲模	[11]
906.25	SiH_2	剪式模	[7]
1104.9	Si-O-Si	伸张模	[9]
* 1157.6	Si-O-Si	伸张模	[12]
2090.6	SiH_2	伸张模	[6]
2116.4	SiH	伸张模	[6]
* 2258.2	$\text{HSi}(\text{O}_3)$	伸张模	[11]

经 $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 浸泡的样品 3 要在紫外光照射后才能得到较强的 PL 发射。为了了解紫外光照射后样品 3 表面键组的变化情况, 我们测量了样品 3 在紫外光下激发 1h 后 (即为样品 2 的 FTIR 谱, 其结果为 *c* 曲线。比较曲线 *b* 与 *c* 可以看出, 样品 3 经紫外光激发 1h 后, 除了在 1157.6cm^{-1} 处的 Si-O-Si 的氧化吸收峰继续增加, 621.48cm^{-1} 处的 Si-Si 键的低能端出现肩峰以及有关 SiH_n 键的强度继续减小外, 其它与氧有关的各峰峰位基本没变但强度略有增强。这说明紫外光照射后多孔硅得到了进一步氧化, 可以认为 PL 增强的原因是 PS 表面钝化膜 (如氧化膜) 在光激发下, 其钝化质量有所改善的结果^[4]。但光照如何改善多孔硅发光特性的微观机制至今仍不清楚, 进一步的实验研究正在进行之中。

3.3 样品 3 的 PL 峰值随激光激发时间的连续变化

图 3 是样品 3 的 PL 峰值随激光激发时间的连续变化。曲线 *a* 是在大气中测量的。为了探究氧对样品 3 的 PL 峰值随激光照射时的影响, 我们还在真空 (由杜瓦瓶提供, 约 1Pa) 中

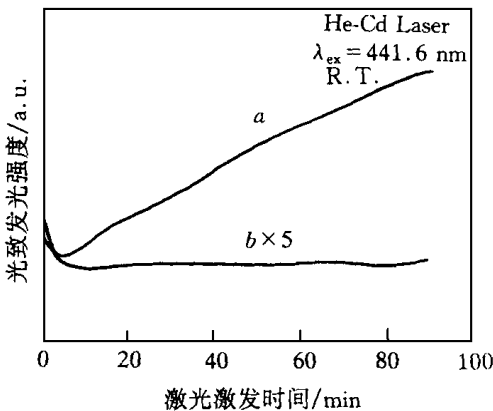


图 3 样品 3 的 PL 峰值随激光激发时间的连续变化
a 在大气中测量, *b* 在真空中测量

测量了样品 3 的 PL 峰值随激光照射时的衰减谱, 即为曲线 *b*。比较曲线 *a*、*b* 可以看出, 真空中样品 3 的 PL 随激光照射先指数衰减后缓慢减小, 最后达到一个稳定值, 而在大气中则呈现出先指数衰减后线性增长, 且在测量的 90 分钟内仍未达到稳定值。对于用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 浸泡过的同一种 PS 样品, 在真空中观察不到 PL 增强的现象说明了大气中激光照射引起的 PL 强度增强是与大气中的氧有直接关系的——即是氧参与的一种光致氧化过程。比较图 2 的 FTIR 谱中曲线 *c* 与 *b* 可知, 样品经紫外光照射后与氧有关的吸收峰有所增强。因此, 后处理 PS 样品的钝化膜 (SiH_nO_x) 在光照射下通过进一步氧化使其质量有所提高, 从而导致发光强度增强。

4 讨论

改善 PS 发光稳定性的基本思想是在 PS 表面形成一层稳定的钝化膜, 以阻止多孔硅在大气中或光照下表面状态的变化。陈华杰等人^[13]用低温湿氧氧化后处理使 SiH 背键氧化生成的 SiH(O₃) 在光照下是稳定的, 这使他们处理后样品的 PL 的强度和稳定性得到了提高。把本文的 FTIR 谱与 Xiao 等人^[5]用远等离子体辅助处理 PS 的 FTIR 谱比较可知, 2258.2 和 878.12cm⁻¹ 处的 SiH(O₃) 以及在 980~1250cm⁻¹ 范围内的 SiO_x 键对应的吸收峰是极其相似的, 而且他们后处理过的 PS 样品的 PL 强度也有所增加。因此, 对于本文后处理的结果而言, SiO_xH_y (包括 SiH(O₃) 和 SiO_x) 对 PS 的 PL 强度和稳定性的提高有较大的促进作用。从李谷波等人^[14]对 PS 在 NH₃ 中进行快速热处理的结果可知, Si₃N₄ 等硅氮化合物在 PS 表面形成的氮化膜使后处理样品表面具有相当低的悬挂键密度, 从而使得 PS 的 PL 强度和稳定性得到了较大提高。根据本文结果, 把 PS 放在 (NH₄)₂S/C₂H₅OH 溶液中浸泡一段时间且用紫外光激发进行后处理, 在 PS 样品表面既生成了 Si 与 O 或 H 结合牢固的 SiO_xH_y 氧化物钝化膜, 又生成了一部分优良的 Si₃N₄ 钝化膜, 这两种互补长短的钝化膜的综合作用使处理过的 PS 的发光强且稳定。

5 结论

报道了在 (NH₄)₂S/C₂H₅OH 溶液里对 PS 进行浸泡且在紫外光下激发的后处理在一定程度上提高了 PS 的 PL 强度和稳定性的结果。这种新方法提供了对 PS 进行有效后处理的简便新途径, 对进一步阐明 PS 的发光机理也有重要意义。

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, *Appl Phys Lett*, 1990, **57**: 1046
- [2] K. D. Hirschman *et al*, *Nature*, 1996, **384**: 338
- [3] V. Petrova-Koch *et al*, *Appl Phys Lett*, 1992, **61**: 943
- [4] S. Shih *et al*, *Appl Phys Lett*, 1993, **63**: 3306
- [5] Y. Xiao *et al*, *Appl Phys Lett*, 1993, **62**: 1152
- [6] A. Venkateswara Rao *et al*, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **138**: 153
- [7] H. Wagner *et al*, *Solid State Commun.*, 1981, **38**: 1155
- [8] P. Gupta *et al*, *Phys Rev.*, 1988, **B37**: 8234
- [9] R. C. Anderson *et al*, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**: 1393
- [10] D. V. Tsu *et al*, *Phys Rev.*, 1986, **B33**: 7069
- [11] D. V. Tsu *et al*, *Phys Rev.*, 1989, **B40**: 1795
- [12] W. Kaiser *et al*, *Phys Rev.*, 1989, **101**: 1795
- [13] 陈华杰, 等, *物理学报*, 1996, **45**: 301
- [14] 李谷波, 等, *物理学报*, 1996, **45**: 1232

Novel Simple and Effective Post-Treatment Technique of Porous Silicon

Xiong Zuhong, Liu Xiaobing¹, Liao Liangsheng, Yuan Shuai, He Jun,
Zhou Xiang, Cui Xianan, Ding Xunmin, Hou Xiaoyuan

(Surface Physics Laboratory and Fudan-T. D. Lee Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

(¹ Physics Department, Changsha Electric Power University, Changsha 410077)

Received 16 March 1997, revised manuscript received 3 September 1997

Abstract A novel, simple and effective post-treatment technique of Porous Silicon (PS), immersing PS in the $(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution illuminated under the ultraviolet light, is reported. Compared with the as-etched PS, the PL intensity of the post-treated sample is 5 times stronger, and there is no redshift or blueshift of the PL peak. Moreover, during the illumination of the laser light, the PL intensity at the peak position decays exponentially at first for several minutes and then linearly rises in atmosphere, while it decays all the way and finally reaches a stable value in vacuum. FTIR spectrum indicates that the $\text{SH}(\text{O}_3)$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ and Si_3N_4 cover the treated sample surface and form good passivation films.

PACC: 7830, 7855, 8265