

多孔硅/PVK复合体系的光电性能*

周成瑶¹ 李东升¹ 张年生² 杨德仁¹

(1 浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2 浙江大学物理系, 杭州 310027)

摘要: 用旋涂法实现了多孔硅与聚乙烯咔唑的复合, 并研究了不同温度热处理后复合体系的电学和光学性能. 实验结果表明: 热处理有利于复合体系发光强度的提高; 而且当热处理温度不超过 120 °C, 随着热处理温度的升高器件的整流效应增大. 同时, 复合体系还实现了电致发光, 产生了 555nm 的电致发光峰.

关键词: 多孔硅; PVK; 热处理; 电致发光

PACC: 7360F; 7855; 8140T

中图分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)01-0052-05

1 引言

硅作为微电子的基质材料, 已经达到相当成熟的规模产业化水平, 但是硅属于间接带隙材料, 很难成为高效发光材料. 1990 年 Canham^[1]首次发现了多孔硅(PS)的可见光致发光, 其后多孔硅可见光固态电致发光很快被 Koshida 等人^[2]发现, 多孔硅的发光研究迅速成为国际上的研究热点.

研究多孔硅的主要目的是制备出有效的发光二极管. 目前用的最多的发光二极管材料主要有 GaAs, InGaN, AlGaN 等^[3], 但这些材料价格昂贵, 且不宜用作显示器件. 而多孔硅价格相对便宜且多孔硅本身与硅材料不存在晶格失配的问题, 很容易与现有的硅技术兼容. 如果能够用多孔硅制造出实用的发光器件, 将会产生新一代的硅芯片, 使硅技术的应用从微电子学领域扩展到光电子学领域, 对未来电子器件及整个电子学领域的发展将会产生不可估量的影响.

但是多孔硅发光不稳定, 效率低. 为了改变这种局面, 人们采用了各种途径来提高发光效率和稳定性, 如多孔硅同质结^[4]、异质结^[5]、多孔硅表面接枝

有机分子^[6]、多孔硅的钝化^[7]等. 而有机电致发光材料由于具有驱动电压低, 制备简单, 可全色显示等优点, 被国内外研究者广泛用来改善多孔硅的发光特性. 目前, 已经用来改善多孔硅特性的有机材料主要有聚二噻吩^[8]、聚乙烯基咔唑(PVK)^[9~11]、聚甲基丙烯酸甲酯^[12]等. 其中, PVK 是一种优良的有机空穴传输材料, 同时又是一种良好的有机发光材料, 已经被广泛地研究和应用, 但是它与多孔硅复合的研究却很少^[9~11]. 赵毅等人^[9]主要研究了 PVK 与多孔硅复合后的光学性能和 $I-V$ 特性, 发现复合体系产生了一个新的 485nm 的光致发光峰, 并认为这个峰是多孔硅的载流子向 PVK 转移引起的. 而 Wakefield 等人^[10,11]则主要研究了 PVK 与多孔硅复合后的器件特性, 发现在 PVK 上镀 ITO 或 NiO 后的器件启动电压分别是 55~60V 和 10~15V. 但是, 由于 ITO, NiO 本身也属于半导体材料, 对于器件的性能有着很大的影响. 本文为了避免这种影响, 在多孔硅/PVK 复合结构上镀一层半透明的 Au 层, 实现了器件的低启动电压(10V). 此外, 多孔硅与 PVK 复合后, 一般都有水分和溶剂残留在多孔硅表面, 为了改善界面的接触, 常常都要用到热处理. 但是关于热处理过程对多孔硅与有机物复合后性能的影响, 却未见研究

* 国家杰出青年科学基金(批准号:60225010)和教育部留学回国人员基金资助项目

周成瑶 女, 1978 年出生, 硕士研究生, 主要研究有机无机复合光电材料.

杨德仁 男, 1964 年出生, 教授, 长江学者, 现从事硅材料、太阳能电池和纳米材料的研究. Email: mseyang@zju.edu.cn

2003-12-18 收到, 2004-03-25 定稿

报导,本文着重研究了不同的热处理温度对多孔硅/PVK 器件的影响.

2 实验

实验使用 n 型 (100) 单晶硅片,电阻率为 2 ~ 6 cm. 多孔硅的腐蚀条件为: 电解液为氢氟酸 (40 %) 乙醇 = 1 2 (体积比); 硅作为阳极, 铂作为阴极, 甘汞电极作参比电极; 电流密度为 10mA/ cm², 加 50W 的卤灯光照. PVK 样品购自百灵威公司 (J&Kchemical), 分子量在 2.6 ~ 3.5 万之间. 将 0.0181g/ mL 的 PVK 的氯仿溶液 0.7mL 旋涂在多孔硅上 (3000r/ min, 多孔硅的表面积为 2cm²), 真空中 30, 60, 120, 160, 200 热处理 0.5h (真空度为 133Pa).

光致发光 (PL) 和电致发光 (EL) 的测量采用 HITACHI F-4500 荧光分光光度计, 其分辨率为 1.0nm, 灵敏度为 100 1 (水峰喇曼比). 实验中所有的 PL 测试激发波长均为 300nm, 并使用同样的测试参数. 红外光谱 (FTIR) 采用 BRUKER IFS66v/ s 傅里叶红外分析仪, I-V 曲线用 Keithly 半导体参数测试仪测得, 样品的形貌测试采用 JSM-35CF 型扫描电镜 (SEM).

3 结果与讨论

3.1 多孔硅/ PVK 的光学性能

图 1(a) 和 (b) 分别是多孔硅和多孔硅/ PVK 复合结构的 SEM 图像. 从图可以看出复合前多孔硅具有 1 ~ 2μm 大小的孔径, 复合后多孔硅的表面为 PVK 所覆盖, 并变得光滑、平整.

图 2 给出了多孔硅、多孔硅/ PVK 以及经过 120 热处理后的多孔硅/ PVK 的光致发光谱. 由图可见: 多孔硅与 PVK 复合后有两个发光峰, 分别在 437nm 和 565nm 处; 而单纯多孔硅所产生的发光峰在 565nm 处. 可见, 复合体系中 565nm 处的发光峰是由多孔硅产生的, 而 437nm 处的发光峰则是由 PVK 激发产生的. 多孔硅在 200 ~ 500nm 都会有吸收, 而 PVK 激发产生的光恰好在这一范围中, 因此 PVK 吸收的能量将部分向多孔硅转移, 使得复合后的多孔硅依旧能发出 565nm 的光.

对复合后多孔硅/ PVK 进行 120 热处理, 发现 PL 谱的强度有所增加, 如图 2(c) 所示. 研究发现

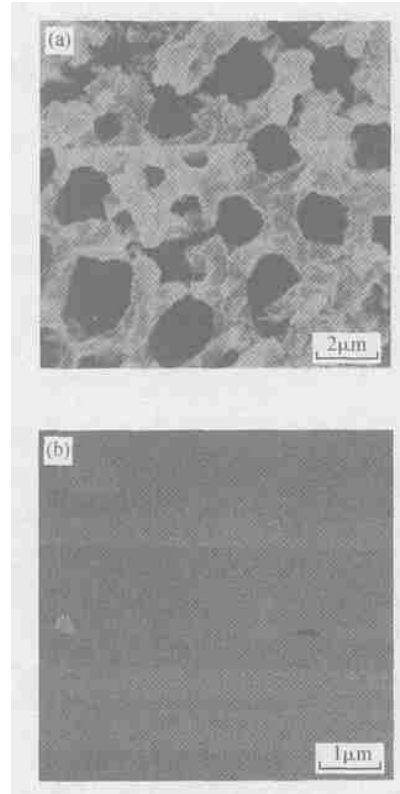


图 1 多孔硅 (a) 及多孔硅/ PVK 复合结构 (b) 的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of top view of porous silicon (a) and composite of PS/ PVK (b)

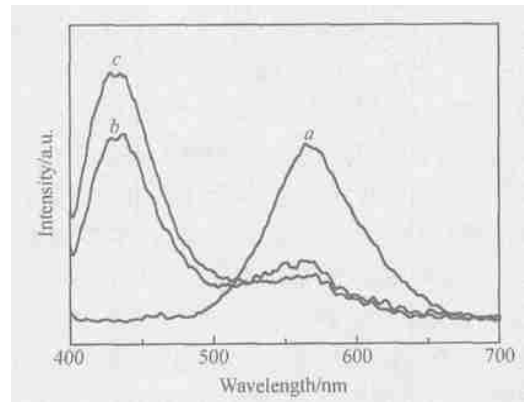


图 2 多孔硅 (曲线 a), 多孔硅/ PVK 复合结构 (曲线 b) 以及 120 退火热处理的多孔硅/ PVK 复合结构 (曲线 c) 的光致发光谱 激发波长为 300nm.

Fig. 2 Photoluminescence spectra of PS (curve a), PS/ PVK (curve b), and PS/ PVK annealed at 120 (curve c) ex = 300nm

150 左右热处理后, 纯多孔硅的发光强度会降低^[13], 因此本实验中 120 热处理同样会降低多孔硅的发光强度, 可见多孔硅/ PVK 复合体系在热处理

后发光强度的增大不是由多孔硅产生的. 同时, FTIR 测试表明 PVK 热处理前后无明显变化, 这说明发光强度的提高也不是由于 PVK 分子发生变化产生的. 最有可能的原因就是热处理减少了多孔硅和 PVK 复合体系中的残留水分和溶剂, 使得发光强度增大.

在本实验过程中, 为了减少多孔硅的表面氧化, 将新制备的多孔硅表面旋涂 PVK, 多孔硅中必然会残存水分. 同时, 用旋涂法制备的 PVK 膜必然会在多孔硅界面残留溶剂. 残存的水分降低了出射光强度, 而残留的溶剂也会导致荧光猝灭. 经过热处理后, 界面和多孔硅孔内的水分被去除, 使多孔硅与 PVK 更为紧密地结合, 也减少了界面的无辐射复合中心的产生. 而且, 热处理还能够更好去掉溶剂, 减少溶剂对多孔硅的影响. 可见, 水分和溶剂的去除很有可能最终导致了热处理后多孔硅/ PVK 发光强度的增强.

3.2 多孔硅/ PVK 的电学性能

图 3(a) 是多孔硅/ PVK 复合体系经不同温度热处理后的 $I-V$ 曲线. 图 3(b) 是在 $\pm 20V$ 时的整流比和热处理温度的关系图. 从图 3(a) 和 (b) 可见, 当热处理温度低于 120°C 时, 随着热处理温度的增加, 器件的整流效应变得明显, 开启电压降低; 并在 120°C 时器件的整流效应达到最大. 此时, 开启电压最低, 而且在 $\pm 20V$, 整流比达到 130. 而当热处理温度高于 120°C 时, 随着温度继续增加, 器件的整流效应则相对降低. 可见, 热处理对复合结构器件的性能起着重要的影响. 与光学特性的变化是由于热处理对残留水分和溶剂的去除一样, 多孔硅中残留的水分和溶剂的去除, 会使多孔硅和 PVK 更好地接触, 使得接触电阻变小, 引起 p-n 结的 $I-V$ 特性明显变化, 从而导致器件的整流效应增大. 但是, 随着热处理温度的进一步升高 (高于 120°C), PVK 膜可能呈现出老化、结晶等现象, 影响 p-n 结的电学性能, 使器件的整流效应减少.

3.3 多孔硅的电致发光

图 4 是多孔硅/ PVK 复合并经 60°C 热处理后的电致发光谱, 样品的表面镀 Au (20nm), 背面镀 Al (200nm). 实验中, 在大于 $10V$ 的正偏压下, 复合结构所发出的光在黑暗中能被肉眼可见; 而且随着电压的增大, 发光变强. 由谱图可见, 复合结构的电致发光峰在 555nm . 实验中还发现, 在 120°C 热处理能

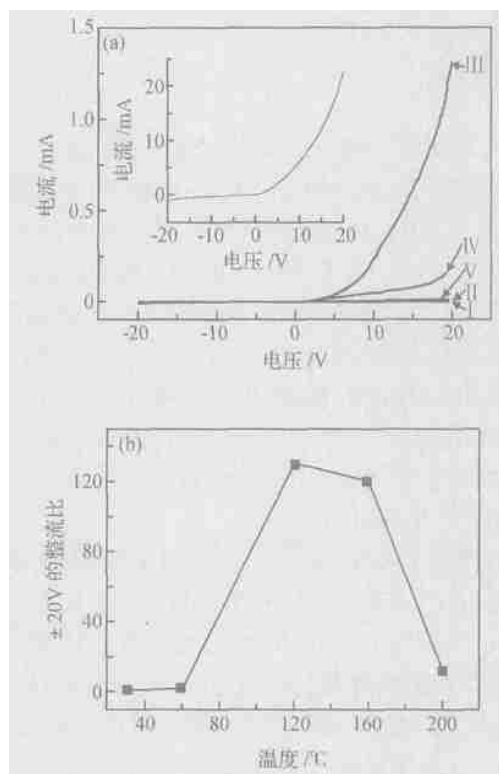


图 3 (a) 多孔硅/ PVK 复合结构在不同温度热处理下的 $I-V$ 曲线 : 30°C 热处理; 60°C 热处理; 120°C 热处理; 160°C 热处理; 200°C 热处理. 插图为多孔硅的 $I-V$ 曲线; (b) 多孔硅/ PVK 复合结构在不同温度热处理下 $I-V$ 曲线中的整流比与温度的关系

Fig. 3 (a) $I-V$ of PS/ PVK on different temperature annealing : 30°C annealing; 60°C annealing; 120°C annealing; 160°C annealing; 200°C annealing. Inset : $I-V$ characteristics of PS; (b) Rectifying characteristic ratio of different annealing temperature in $I-V$ curve

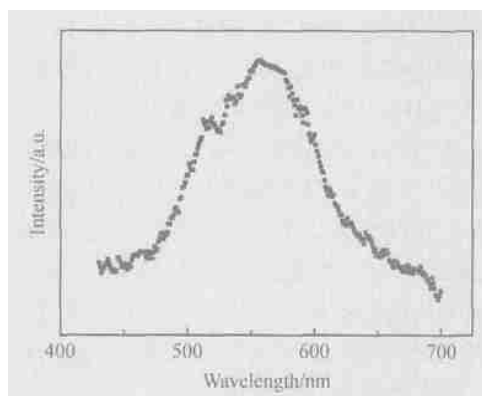


图 4 多孔硅/ PVK 复合结构的电致发光谱
Fig. 4 Electroluminescence of PS/ PVK

够极大地提高器件的整流效应,但其电致发光的效率并没有明显改变.

多孔硅/PVK复合结构产生电致发光以及 $I-V$ 曲线的整流效应均说明 n 型多孔硅与 p 型 PVK 复合后,构成了 pn 结. 由于多孔硅的禁带宽度小于 PVK 的禁带宽度,使得二者的势垒不对称. 因此,在多孔硅/PVK复合结构上加正偏压后,当多孔硅和 PVK 的价带达到等高时, p 区 PVK 的空穴由于不再受势垒的限制,不断向 n 区多孔硅扩散,而对于 n 区的电子,由于存在势垒,向 p 区注入的较少,因此 n 区多孔硅成为发光区. 而多孔硅区发出的光子,由于其能量小于 PVK 的禁带宽度,进入 PVK 区后不会引起本征吸收,从 PVK 层发射出来. 即在正偏压下,来自 n 型 Si 衬底的电子,与来自 p 型 PVK 的空穴在多孔硅和 PVK 的界面偏多孔硅处复合而发光. 在 120 电致发光的效率并没有明显改变,这可能是由于本实验中电致发光的强度和效率不是很高,而温度又没有根本改变电致发光造成的.

4 结论

研究了不同温度热处理后多孔硅与 PVK 复合体系的光电特性. 发现热处理能够减少影响复合体系的发光效率的因素,使得光致发光强度有所提高;同时,热处理还降低了复合体系的接触电阻,改善了器件的整流特性. 复合体系构成的器件经 60 热处理后在 555nm 处产生了电致发光峰.

参考文献

[1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(10): 1046

[2] Koshida N, Koyama H. Visible electroluminescence from porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1992, 60(3): 347

[3] Chen Q W, Zhu D L, Zhu C, et al. A way to obtain visible blue light emission in porous silicon. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(7): 1018

[4] Chen Zhiliang, Bosman G, Ochoa R. Visible light emission from heavily doped porous silicon homojunction pn diodes. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(7): 708

[5] Gokarna A, Pavaskar N R, Sathaye S D, et al. Electroluminescence from heterojunctions of nanocrystalline CdS and ZnS with porous silicon. *J Appl Phys*, 2002, 92(4): 2118

[6] Celoz B, Sano H, Boukherroub R, et al. Stabilization of porous silicon electroluminescence by surface passivation with controlled covalent bonds. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(12): 2342

[7] Li Hongjian, Peng Jingcui, Xu Xuemei, et al. Photoluminescence from passivation porous silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23(1): 34 (in Chinese) [李宏建, 彭景翠, 许学梅, 等. 钝化多孔硅的光致发光. *半导体学报*, 2002, 23(1): 34]

[8] Lara J A, Kathirgamanathan P. White light electroluminescence from PSI devices capped with poly (thiophene) (s) as top contact. *Synth Met*, 2000, 110: 233

[9] Zhao Yi, Yang Deren, Zhou Chengyao, et al. Optical and electrical properties of the composite of porous silicon and poly (N-vinylcarbazole). *J Mater Sci Eng*, 2003, 21(4): 507 (in Chinese) [赵毅, 杨德仁, 周成瑶, 等. 多孔硅与聚乙烯咔唑复合光电性能研究. *材料科学与工程学报*, 2003, 21(4): 507]

[10] Wakefield G, Dobson P J, Foo Y Y, et al. The fabrication and characterization of nickel oxide films and their application as contacts to polymer/porous silicon electroluminescence devices. *Semicond Sci Technol*, 1997, 12: 1304

[11] Wakefield G, Dobson P J, Hutchison J L, et al. Charge injection into porous silicon electroluminescence devices. *Mater Sci Eng B*, 1998, B51: 141

[12] Zhao Yi, Yang Deren, Zhou Chengyao, et al. Research on photoluminescence properties of porous silicon coated with a PMMA polymer film. *J Fun Mater Dev*, 2003, 9(2): 170 (in Chinese) [赵毅, 杨德仁, 周成瑶, 等. 多孔硅与聚甲基丙烯酸甲酯复合光致发光特性研究. *功能材料与器件学报*, 2003, 9(2): 170]

[13] Dhar S, Chakrabarti S. Properties of chemically deposited Cu_2S films on porous silicon. *J Appl Phys*, 1997, 82(2): 655

Optical and Electronic Properties of Composite of Porous Silicon and Poly(9-Vinylcarbazole) *

Zhou Chengyao¹, Li Dongsheng¹, Zhang Niansheng², and Yang Deren¹

(1 *State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(2 *Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract : The composite of porous silicon and poly (9-vinylcarbazole) (PVK) is fabricated by spin coating. The optical and electrical properties of the composite are studied after annealing at different temperature. The experiment results show that the photoluminescence intensity and rectifying characterization of the composite are improved by the annealing at lower than 120 . Furthermore, the 555nm electroluminescence is produced by the composite.

Key words : porous silicon; PVK; annealing; electroluminescence

PACC : 7360F; 7855; 8140T

Article ID : 0253-4177(2005)01-0052-05

* Project supported by Science Foundation for Outstanding Youth of China (No. 60225010) and SRF for ROCS, SEM

Zhou Chengyao female, was born in 1978, graduate student. She is engaged in research on composite opto-electroluminescence material.

Yang Deren male, was born in 1964, professor. He is engaged in research on semiconductor materials. Email : mseyang @zju. edu. cn

Received 18 December 2003, revised manuscript received 25 March 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics