

电化学腐蚀法制备的 SiO₂ 包裹纳米硅颗粒结构的电致发光特性*

严勇健^{1,2} 吴雪梅¹ 诸葛兰剑¹

(1 苏州大学物理系, 苏州 215006)

(2 苏州市职业大学, 苏州 215011)

摘要: 将采用传统电化学腐蚀法制备的多孔硅样品,用浸泡液浸泡剥离其表层多孔层,使样品表面形成 SiO₂ 包裹纳米硅颗粒的结构,在表面镀半透明 Au 膜后制备成电致发光器件.在正向偏压下样品可以长时间稳定地发出绿光(510nm),并且随着偏压的升高,发光强度增强,峰位不变.讨论了可能的发光机制.

关键词: 多孔层; 电致发光; 纳米硅颗粒; 发光中心

PACC: 7830; 7855

中图分类号: O484.4⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)03-0524-04

1 引言

自 1990 年 Canham 报道了室温下多孔硅在可见光区的强红光发射^[1]后,因其在光电子集成方面潜在的应用前景而引起了人们的极大兴趣.大量研究者在提高其发光效率和稳定性方面作了很多有益的探讨,并取得了一些进展^[2~4].然而,多孔层结构的脆弱、成分的复杂及电导性差等因素,限制了多孔硅发光管的制造.同时采用磁控溅射复合膜等方法所制备的样品,必须经过退火等后处理才能在介质中形成有效的纳米颗粒^[5].本实验利用溶液浸泡剥离表层多孔层后制备出电致发光器件,既保留了多孔硅表面的纳米硅结构,又避免了电子和空穴必须通过多孔网络才能复合,有效地提高了发光效率.通过对比样品的光致发光谱,对其发光机制进行了讨论.

2 实验

采用恒流腐蚀法制备多孔硅.所用硅片为电阻率 3~6 Ω·cm 的(100)型单晶硅,用传统的 RCA 方

法清洗基片,然后放入电解装置,硅片与电极接触之间放一铝膜,以形成良好的欧姆接触,电解液为 40% HF-CH₃CH₂OH=1:1,电流密度为 40mA/cm²,时间为 10min,腐蚀过程中无紫外光照射.新鲜制备的多孔硅在紫外光照射下发出明亮的红色光,样品放入浸泡液(H₂O₂-H₂O-CH₃CH₂OH=1:2:3)中浸泡 24h.待多孔层剥离后,采用金属掩膜在样品表面上沉积厚约 30nm 的圆形 Au 膜作为透明上电极,硅片背面直接用银胶粘在铜板上作为背电极.作为对比,我们还制作了未剥离多孔层和空白硅片的电致发光器件.采用 Hitachi S-570 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面和端面形貌.作透射电子显微镜(TEM)观察的样品需做特别制备,本实验中,用刀片将浸泡剥离后样品的表层物质刮离表面,溶解在去离子水中,然后用铜网将表层物质捞起、晾干,用以观察.观测所使用的是日本生产的 Hitache H600A⁻型透射电子显微镜.用日本岛津公司生产的 RF 540 型荧光分光光度计测量样品的 EL 谱,测试时关闭激发光源 Xe 灯,用一直流稳压电压代替其作为激发源,所用稳压电压的最大量程为 30V,测量时 p 型硅基片接正电压.XPS 在 PHI-550 型光电子能谱仪上进行.以上测量均在室温下

*江苏省高校自然科学基金资助项目(批准号:Q2108104)

严勇健 男,1978 年出生,主要从事薄膜材料等方面的研究.

2004-03-26 收到,2004-06-13 定稿

进行.

3 结果及讨论

多孔硅样品浸泡前后的端面 SEM 形貌如图 1 所示. 浸泡前, 由端面形貌图观测多孔层厚度在 3 μ m 左右; 而样品经过浸泡液浸泡 24h 后, 多孔层已基本分离. 多孔层浸泡剥离后样品的表面形貌见图 2, 图中的黑点为腐蚀后形成的较深的孔, 直径在几十纳米到几百纳米之间. 在图中还可看到许多颜色较浅的边界线, 边界内有许多硅纳米颗粒, 这一点可由 TEM 的实验结果证实. 表层物质的 TEM 实验结果如图 3 所示, 可以看到存在许多微小颗粒, 直径在几纳米到几十纳米之间, 同时还存在很多如珊瑚状无序相连的线条, 成分结构可由 XPS 实验结果得出.

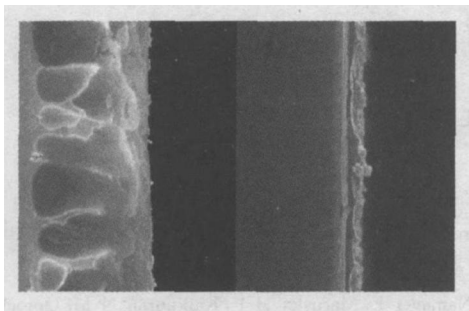


图 1 样品的端面形貌图 左: 表层多孔层剥离前; 右: 表层多孔层剥离后

Fig. 1 Cross-section SEM image of the samples Left: before peeled off the porous film; Right: after peeled off the porous film

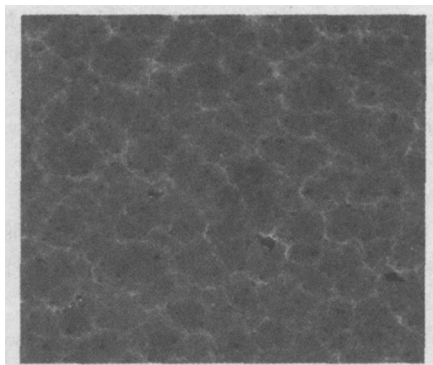


图 2 表层多孔层剥离后样品的表面形貌图

Fig. 2 Surface SEM image of the peeled samples

表层多孔层浸泡剥离后样品的 Si2p 电子的 XPS 谱如图 4 所示, 样品 Si2p 电子有两个特征峰, 分别为 99.4eV 和 103.4eV, 表明样品表面既有单

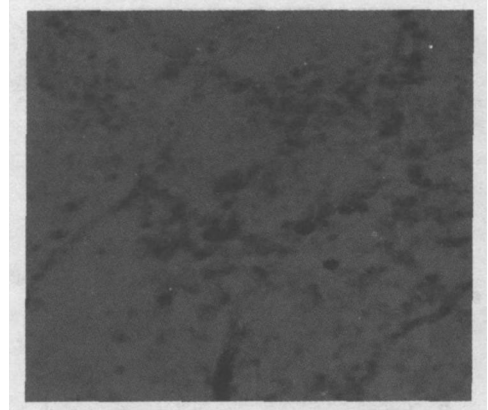


图 3 样品表层物质的 TEM 形貌图

Fig. 3 TEM image of surface materials

质 Si 存在, 同时又有大量 SiO₂ 存在. 这是由于多孔硅易碎, 很容易转变为纳米硅^[6], 同时样品在边界处由于缺陷密度大, 新鲜的纳米 Si 表面在空气中很容易被氧化, 因而所制备的样品应为 SiO₂ 包裹纳米硅颗粒结构.

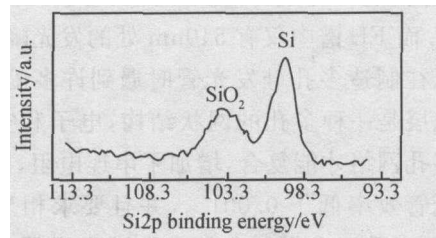


图 4 多孔层剥离后 Si2p 电子的 XPS 谱(1000)

Fig. 4 Si2p binding energy of samples after being peeled off the porous films

表层多孔层剥离后的样品在 8V 即可启动发光. 排除半透明 Au 膜的影响后, 样品的 EL 谱见图 5. 图中给出了电流为 0.3, 0.6 和 0.9A 下的发光情况, 仅存在一个发光峰, 峰位在 510nm 处, 属于绿光范围. 随着电流强度的增加, 发光强度增大, 而发光峰位不变. 即使在白天, 用肉眼也可以看到有光从半透明金膜电极下透出. 样品发出的光并不均匀, 而是呈点状分布, 这可能与该处纳米硅相对丰富有关. 样品发光很稳定, 可以持续发光, 而且可以重复得到. 放置一年后的样品, 测试时仍然可以发光. 须指出的是, 我们测试了利用未剥离多孔层和空白 Si 片制作的电致发光器件, 在相同电流强度下, 没有检测到有效的 EL, 说明 EL 来自于样品表层的氧化硅.

我们还比较了剥离多孔层后样品典型的 PL 谱和 EL 谱(图 5). 对于剥离多孔层后样品的光致发光情况, 已有另文详细报道. PL 谱中主要发光在蓝紫

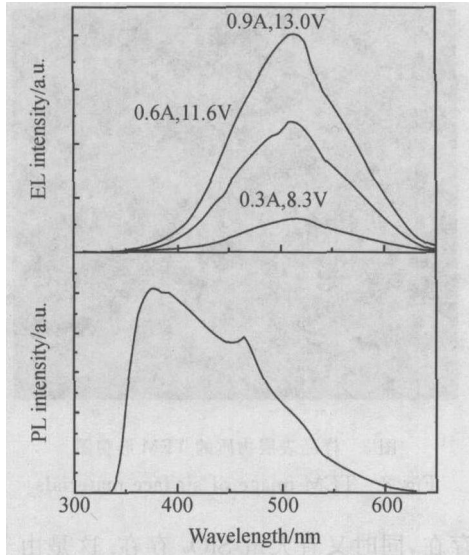


图 5 样品在不同偏压下的 EL 谱及 PL 谱

Fig. 5 EL intensity from a sample as a function of the forward bias and the PL spectra

光范围内,有三个比较明显的发光峰,380,470 和 510nm. 而 EL 谱中仅有 510nm 处的发光峰.

以往制造多孔硅发光管时遇到许多困难,主要是多孔层是一种多孔的网状结构,电子和空穴必须通过多孔网络才能复合,增加了串连电阻,因此制成的发光管效率低于 0.001%,并且要求相当大的偏置电压,以致于我们制备的多孔硅发光器件没有检测到发光. 对于通过浸泡液剥离多孔层后的样品,其表面分布电化学腐蚀过程中形成的不同大小的纳米 Si 晶粒,由于表面被氧化,形成 SiO_2 包裹纳米硅颗粒结构. 分离了表层的多孔层,载流子不必通过多孔网络才能复合,从而降低了偏置电压,载流子的复合效率和发光强度也显著提高.

秦国钢等研究了 Au/自然氧化硅/p-Si 和 Au/超薄的富 Si- SiO_2 /p-Si 两类样品的 EL 谱,他们认为 EL 不是来自纳米硅颗粒,而是来自样品中电子-空穴对在缺陷和杂质所引起的发光中心的辐射复合^[7]. 一般而言,EL 是电子和空穴双极注入的结果,EL 机制的关键是电子和空穴在哪里复合. 假如电子和空穴在纳米 Si 晶粒内部复合,由于纳米晶粒大小不同,其 EL 峰应是一连续的宽峰,而我们得到的 EL 峰是一个单峰结构. 所以载流子的复合可能主

要发生在纳米 Si 晶粒外的氧化层基质中. 比较了样品的 PL 和 EL 谱,发现在 510nm 处均有发光峰,对于 PL,载流子主要在纳米硅颗粒内激发,而在纳米硅晶粒外的 SiO_x 中的辐射发光中心复合. 因此,我们认为 510nm 是纳米 Si- SiO_x 结构中的某种发光中心(缺陷和杂质),EL 中的发光来自载流子在该发光中心的辐射复合.

4 结论

将传统电化学法制得的多孔硅,在浸泡液中浸泡剥离表层多孔层后制备成电致发光器件,形成的 SiO_2 包裹纳米硅颗粒结构可以显著提高其发光效率. 样品能长时间稳定地发出绿光,峰位在 510nm 处. 用量子限制-发光中心模型对其进行了解释,认为绿光来自载流子在纳米硅晶粒外的 SiO_x 中的辐射发光中心的复合.

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] Namaver F, Maruska H P, Kalkhoran N M. Optoelectronic switching and display device with porous silicon. *Appl Phys Lett*, 1992, 60(20): 2514
- [3] Collins R T, Faucher P M, Tischler M A. Porous silicon: from luminescence to LED's. *Physics Today*, 1997, Jan: 24
- [4] 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, 许雪梅, 等. 钝化多孔硅的光致发光. *半导体学报*, 2002, 23(1): 34]
- [5] Shen J K, Wu X L, Tan C, et al. Enhanced ultraviolet photoluminescence from $\text{SiO}_2/\text{Ge-SiO}_2/\text{SiO}_2$ sandwiched structure. *Phys Lett A*, 2002, 300: 307
- [6] Liu W L, Zhang M, Lin C L. Intense blue-light emission from carbon-plasma-implanted porous silicon. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(1): 37
- [7] Qin G G, Huang Y M, Lin J, et al. Electroluminescence from Au/native silicon oxide layer/ P^+ -Si and Au/native silicon oxide layer/ P^+ -Si structures under reverse biases. *Solid State Commun*, 1995, 94: 167

Electroluminescence Property of Si Nanocrystallites Embedded in SiO₂-Matrix Framework Prepared by Electrochemically Etching *

Yan Yongjian^{1,2}, Wu Xuemei¹, and Zhuge Lanjian¹

(1 Department of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006, China)

(2 Suzhou Vocational University, Suzhou 215011, China)

Abstract : The Si-nanocrystallites-embedded-in-SiO₂-matrix framework is formed in the surface of the traditional electrochemically-produced samples after being peeled off the surface porous film in the marinade. A semitransparent gold film is evaporated on the surface of the sample to form EL device. A stable green EL can be obtained from the samples ,and it gets stronger along with the applied voltage ,but the EL peak position does not change. The EL mechanism is discussed.

Key words : porous film ; electroluminescence ; Si nanocrystallites ; luminescence centers

PACC : 7830 ; 7855

Article ID : 0253-4177(2005)03-0524-04

* Project supported by College Natural Science Foundation of Jiangsu Province(No. Q2108104)

Yan Yongjian male ,was born in 1978. He is engaged in the research on thin film materials.

Received 26 March 2004 ,revised manuscript received 13 June 2004