

钝化多孔硅的光致发光^{*}

李宏建¹ 彭景翠¹ 许雪梅^{1,2} 瞿述¹ 夏辉¹

(1 湖南大学光电子材料研究所, 长沙 410082)

(2 中南大学材料科学系, 长沙 410083)

摘要: 选用含有胺基的正丁胺 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$) 作碳源, 采用射频辉光放电法制备碳膜对多孔硅进行碳膜钝化, 其光致发光谱和存放实验表明: 正丁胺对多孔硅进行钝化是一种十分有效的多孔硅后处理途径。研究了钝化多孔硅的光致发光谱随钝化温度和钝化时间的变化关系, 其结果显示: 通过调节钝化条件可实现钝化多孔硅最大的发光效率和所需要的发光颜色。

关键词: 多孔硅; 钝化温度; 钝化时间; 光致发光谱

PACC: 7830; 7855; 8265

中图分类号: O484.4⁺ 1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)01-0034-04

1 引言

1990 年, Canham^[1] 报道了多孔硅(PS)在室温下的光致发光现象并给出量子线约束效应的机理解释。此后, 又有不少研究人员进行了有关的研究, 这不单是因为它打破了硅作为间接带隙材料难于实现高效率发光的禁锢, 更在于若能实现有效的硅可见光光电器件并将它和成熟的硅大规模、超大规模集成工艺相结合, 就可实现完全的单一的光电集成。

几年来, 在多孔硅发光领域中不断有新的进展。但是, 多孔硅发光中存在着发光效率相对较低和发光强度随时间衰减并伴随发光峰位移动的问题。为解决上述问题, 研究人员提出了各种多孔硅制备的后处理方法^[2~4], 但效果并不令人满意。最近, 多孔硅发光的效率和稳定性问题正通过铁钝化^[5]、氮钝化^[6]等得以逐步解决, 但至今尚未见到利用有机薄膜钝化 PS 的报道。

本文报道选用含有胺基的正丁胺 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$) 作碳源, 采用射频辉光放电法制备碳膜(CF)对多孔硅进行碳膜钝化, 光致发光谱表明: 经钝化处理的样品较未钝化处理的样品发

光强度提高 4~4.5 倍, 且发光峰位明显蓝移; 存放实验显示: 经钝化处理的样品发光强度稳定, 发光峰位不变。研究钝化温度和钝化时间对钝化多孔硅发光性能的影响, 说明调节钝化条件 PS 可获得最大的发光效率和所需要的发光颜色。

2 样品制备及表征

2.1 PS 的制备

制备 PS 所用材料为(100)晶向的 P 型单晶 Si, 电阻率为 $5.0 \sim 8.5 \Omega \cdot \text{cm}$, 制备 PS 用的 $\text{HF}(>40\%) : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1$ 的溶液, 电流密度为 10mA/cm^2 , 在 25°C 下通电 10min, 制成的 PS 在紫外灯照射下发出红橙色光。

2.2 PS 的钝化^[7]

选用含有胺基的正丁胺 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$) 作碳源, 采用射频辉光放电法, 在等薄膜离子气氛中有胺基存在, 正丁胺经氢氧化钠干燥并蒸馏后, 由高纯氢气携带进入反应室。正丁胺沉积在刚制备的 PS 上, 沉积薄膜厚度从 $0.1 \sim 0.5\mu\text{m}$, 沉积条

* 湖南省自然科学基金资助项目(98JJY2047)

李宏建 男, 1963 年出生, 博士, 副教授, 目前从事薄膜发光材料物理的研究。

2001-03-25 收到, 2001-06-05 定稿

©2002 中国电子学会

件为载气流量 500mL/min, 气压为 266Pa, RF 放电功率为 150~300W.

2.3 CF 的 Raman 光谱

沉积在硅片上 CF 的典型 Raman 光谱如图 1 所示呈现一宽带. 在 1337 cm^{-1} 和 1599 cm^{-1} 处呈现的两个极值与金刚石 SP^3 和石墨 SP^2 本征频率相对应^[8], 分别漂移了 $5\sim 14\text{ cm}^{-1}$. 分析表明: 在这种薄膜中存在着的胺基和氢原子导致 SP^3 和 SP^2 价键发生畸变, 从而引起 CF 中 SP^3 和 SP^2 价键的振动频率发生漂移. CF 的 IR 光谱亦证实, 胺基和氢原子的存在引起薄膜中无序结构和价键畸变增加^[9].

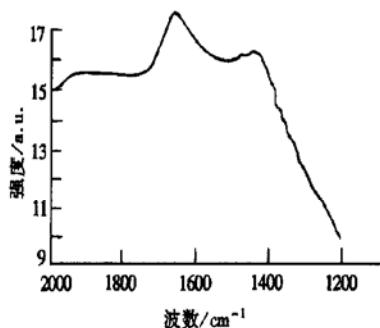


图 1 碳膜典型的喇曼光谱

Fig. 1 Raman spectrum of a typical carbon film

2.4 钝化 PS 的 IR 光谱

图 2 给出了未经钝化的 PS 和经钝化的 PS(钝化温度为 375K, 钝化时间为 5min) 的红外吸收光谱. 通过分析及指证, 经过 CF 钝化处理的 PS 中

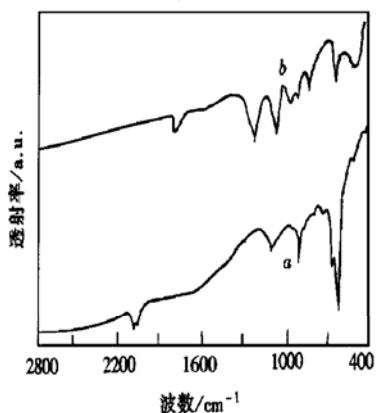


图 2 未经钝化的 PS(a) 和经钝化的 PS(b) 红外光谱图

Fig. 2 IR spectra of the passivated sample and the sample without the passivation

$\text{Si}-\text{H}$ 大量减少, 在 PS 层的表面存在较强的 $\text{Si}-\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{C}$ 键, 且随着离上表面加深, $\text{Si}-\text{N}$ 键的份额也有所增加; 同时, 实验中发现随着 RF 放电功率的增加, 在 PS 钝化层中 $\text{Si}-\text{N}$ 键份额相对增加; 与未钝化的 PS 作比较, 经钝化的 PS 中 $\text{Si}-\text{O}$ 键有明显增强.

3 结果及讨论

3.1 钝化 PS 的光致发光谱(PL)

图 3 是 PS 未经钝化的样品 a 和与 a 相同经钝化的样品 b(钝化温度为 375K, 钝化时间为 5min) 的 PL 谱. 由样品 b 的 PL 谱可以看出, 其发光强度有较大的提高, 约为未经钝化的 PS 样品 a 的发光强度的 4~4.5 倍, 而其 PL 谱峰位有明显蓝移, 与未经钝化的样品 a 相比蓝移约 30nm. 存放实验也说明用 CF 钝化的 PS 具有很好的发光稳定性.

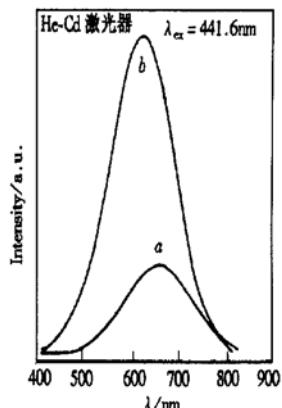


图 3 样品 a、b 的光致发光谱

Fig. 3 PL spectra of the sample a, b

3.2 钝化温度对钝化 PS 光致发光谱的影响

控制反应室温度分别为 275、325、375 和 425K, 保持 CF 沉积时间相同, 利用多片完全相同的 PS 衬底分段进行实验, 分别制得系列钝化 PS 样品, 测得其光致发光谱与钝化温度的关系如图 4 所示.

从图 4 可以看出, 钝化 PS 的光致发光谱随着钝化温度升高, 发光强度明显增加且谱线峰位蓝移也越大. 发光强度随温度明显增加是因为: (1) 在反应室中, 多孔硅的 $\text{Si}-\text{H}$ 键中的 H 将部分脱附而形成悬挂键. 由于 RF 放电使 CF 中 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{N}-\text{H}$ 键断裂, C, N 与 Si 的悬挂键结合, 形成稳定的 $\text{Si}-\text{C}$

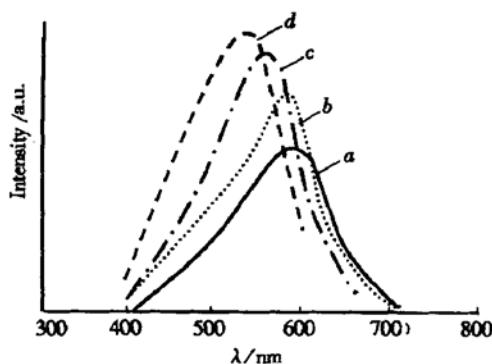


图 4 钝化 PS 的光致发光谱随钝化温度的变化关系 曲线
a: 275K, b: 325K, c: 375K, d: 425K

Fig. 4 PL spectra of the passivated samples vs passivation temperature Curve a: 275K, b: 325K, c: 375K, d: 425K

和 Si—N 键结构; (2) 由于真空腔体中的残余氧, 在一定的温度下 PS 中 Si 的悬挂键会与 O 结合形成 Si—O 结构。随着温度的升高, 钝化 PS 层中 Si—O 键会显著增加。正是因为在钝化层中形成了稳定的 Si—N、Si—C 和 Si—O 结构, 且随着温度升高进一步减少 Si 的悬挂键, 有效地减少了非辐射发光中心^[10]。谱线峰位随温度升高具有较大蓝移是因为: (1) CF 中存在胺基因和氢原子, 导致 SP³ 和 SP² 价键发生畸变, 随着温度的升高, 薄膜中无序结构及价键畸变增加, 从而引起 CF 中 SP³ 和 SP² 价键振动频率发生漂移^[11]; (2) 根据文献[12]提出的 PS 发光的三层模型, 可用以说明钝化多孔硅发光峰随温度升高蓝移的现象。假定光生载流子可以在芯部和夹层间发生转移, 一旦样品确定后, 夹层能级和芯部能级的相对位置将主要取决于芯部能级情况, 夹层能级可以高于、低于或等于芯部能级, 按量子尺寸效应, 当芯部 c-Si 部分较粗时, 它的带隙只有较小的展宽, 夹层能级高于芯部能级, 载流子从芯部到夹层的转移必须跨越一个势垒。低温时, 电子分布在芯部能级较低的振动态, 由于势垒的阻挡, 电子不能转移到夹层上去, 从芯部发生复合导致发光波长较长; 随着温度升高, 芯部上的电子将占据较高能态, 一部分电子能穿越势垒到达夹层。在那里的复合将对发光的高能部分有贡献, 导致发光峰蓝移。如再假定光生载流子在芯部和夹层间发生电荷转移的同时还伴随着能量的传递, 则由此认为: 从芯部到夹层间转移的电荷数与发光谱强度及发生电荷转移时伴随的传递的能量与发光峰的移动分别存在着对应关系, 但这

种对应关系是否存在物理或化学上的某种关联还有待进一步研究。

3.3 钝化时间对钝化 PS 光致发光谱的影响

控制反应室温度为 375K, 调节钝化时间为 1、3、5、7 和 10min, 利用多片完全相同的 PS 衬底分段做实验, 分别制得系列钝化 PS 样品, 测量其光致发光谱与钝化时间的关系如图 5 所示。

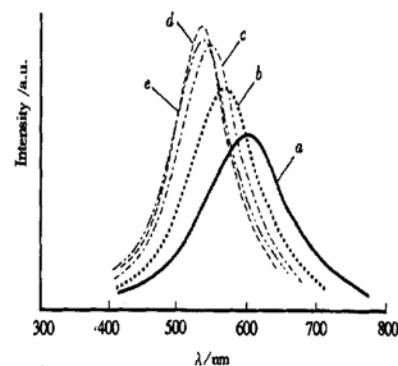


图 5 钝化 PS 的光致发光谱随钝化时间的变化关系 曲线 a: 1min, b: 3min, c: 5min, d: 7min, e: 10min

Fig. 5 PL spectra of the passivated samples vs passivation time Curve a: 1min, b: 3min, c: 5min, d: 7min, e: 10min

从图 5 可以看出, 在一定的钝化温度下, 随着钝化时间的延长, 钝化 PS 光致发光谱强度先增强后降低。在给定温度下延长钝化时间, 其钝化层由薄至厚, 且其钝化 PS 的发射强度存在一个最大值, 说明钝化过程中存在一个最佳钝化厚度。同时表明: 在一定钝化时间内, 由于钝化形成的 Si—C、Si—N 和 Si—O 键数量不断增加, 直到某一时刻达到饱和, 此时再延长钝化时间, 又可能造成大量 Si—H 的脱附, 增加 Si 的悬挂键数量, 降低发光强度。在给定温度下延长钝化时间, 其谱线峰位先快速蓝移随后减慢。这是由于: 在钝化的开始阶段, 所有的 Si 纳米颗粒的尺寸将由于氧化而快速减小, 引起硅纳米颗粒带隙加宽, 当形成一定厚度的钝化膜后, 逐渐阻止了 PS 的进一步氧化。

4 结论

选用含有胺基的正丁胺, 采用射频辉光放电法制备碳膜对多孔硅(PS)进行钝化处理, 在一定程度上提高了 PS 的发射强度伴随发光峰位的较大蓝

移。其钝化多孔硅的光致发光谱随钝化温度和钝化时间变化,说明钝化条件对钝化PS的发光有直接影响。由此,可以通过调节钝化条件来获得最大的发光效率和所需要的发光颜色。

致谢 本工作的完成得到了中国科学院化学所钟发平教授的指导和帮助,在此深表感谢。

参考文献

- [1] Canham L T. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(9/10): 1046
- [2] Petrova-Koch V, Muschik T, Kux A, et al. *Appl Phys Lett*, 1993, 61(9): 943
- [3] Kanemitsu Y, Futagi T, Matsumoto T, et al. *Phys Rev*, 1994, B49(20): 14732
- [4] Chen Huajie, Zhang Fulong, Fan Honglei, et al. *Acta Physica Sinica*, 1996, 45(2): 297(in Chinese) [陈华杰, 张甫龙, 范洪雷, 等. 物理学报, 1996, 45(2): 297]
- [5] Li Xinjian, Zhang Yuheng. *Physics*, 1999, 28(4): 195(in Chinese) [李新建, 张裕恒. 物理, 1999, 28(4): 195]
- [6] Li Gubo, Zhang Fulong, Chen Huajie et al. *Acta Physica Sinica*, 1996, 45(7): 1232(in Chinese) [李谷波, 张甫龙, 陈华杰, 等. 物理学报, 1996, 45(7): 1232].
- [7] Li Hongjian, Peng Jingcui, Qu Shu, et al. *Chinese Journal of Luminescence*, 2000, 21(2): 104(in Chinese) [李宏建, 彭景翠, 瞿述, 等. 发光学报, 2000, 21(2): 104]
- [8] Kupp E R, Drawl W R, Spear K E, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1994, 68/69(2): 378
- [9] Rach Martinu L, Gujrathi S C, et al. *Surface and Coatings Technology*, 1992, 54(2): 275
- [10] Wang X, Shi G, Zhagn F L, et al. *Appl Phys Lett*, 1993, 63(17): 2363
- [11] Li Hongjian, Peng Jingcui, Yan Yonghong, et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2000, 16(5): 447(in Chinese) [李宏建, 彭景翠, 颜永红, 等. 物理化学学报, 2000, 16(5): 447]
- [12] Li Qingshan, Ma Yurong, Fang Rongchuan. *Chinese Journal of Luminescence*, 1999, 20(3): 265(in Chinese) [李清山, 马玉蓉, 方容川. 发光学报, 1999, 20(3): 265]

Photoluminescence from Passivation Porous Silicon^{*}

Li Hongjian¹, Peng Jingcui¹, Xu Xuemei^{1,2}, Qu Shu¹ and Xia Hui¹

(1 *The Institute of Optoelectronic Materials, Hunan University, Changsha 410082, China*)

(2 *Department of Materials Science, Centersouth University, Changsha 410083, China*)

Abstract: By using n-butylamine as carbon resource, a layer of carbon film is covered on the porous silicon (PS) surface by means of radio frequency glow discharge. Raman spectrum of the carbon film indicate that there are amino-groups and hydrogen atoms in the carbon film. IR spectrum exhibits that the surface of the passivated sample is mainly covered with Si—C, Si—N and Si—O. PL spectra of the passivated sample and of the passivated sample after storing in atmosphere show that carbon films can be an excellent passivation films on porous silicon and may be good to the practical application. While changing passivated temperature and passivated time, PL of the passivated samples show an obvious change. The enhancement of PL intensity of the passivated samples is due to the existence of Si—C, Si—N and Si—O on the PS surface simultaneously, and blueshift of PL peaks is attributed to amino-groups and hydrogen atoms and the size-reduction of the silicon nanocrystallites. These results indicate that the highest light-emitting efficiency and the wavelength required can be acquired by changing passivation temperature and passivation time.

Key words: porous silicon; passivation temperature; passivation time; photoluminescence

PACC: 7830; 7855; 8265

Article ID: 0253-4177(2002)01-0034-04

* Project supported by Hunan Natural Science Foundation (No. 98JJY2047)

Li Hongjian male, was born in 1963. He is engaging in the research on physics of thin film materials.

Received 25 March 2001, revised manuscript received 5 June 2001

© 2002 The Chinese Institute of Electronics