

多孔硅发光稳定性的改进*

张甫龙 侯晓远 杨 敏 黄大鸣 王 迅

复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433

1993年4月20日收到

采用在热 HNO_3 中对多孔度较低的多孔硅样品进行氧化的方法, 我们获得了稳定性和均匀性都较好的多孔硅样品。这是一种不同于快速热氧化且更方便易行的方法。另外还用 SEM 和 FTIR 对其特性进行了研究。

PACC: 7855; 8160C; 8265

一、引 言

近来, 多孔硅的可见光发射已成为一个热门的话题^[1], 它的出现给人们设想用硅来制作光电子器件的理想带来了希望。但是在实现器件应用之前, 还有许多问题需要解决。发光的稳定性便是其中之一。很多的研究工作已经表明^[2-3], 多孔硅暴露在大气之中会发生发光强度衰减和发光峰值波长蓝移或红移等现象, 这种不稳定性据以为是由于多孔硅壁上饱和悬挂键的氢原子的脱附或氧化所致^[3]。采用适当的后处理工艺来改善多孔硅发光的稳定性, 是多孔硅走向实用前途上必须首先解决的问题。改善多孔硅稳定性的基本思想是在多孔硅壁上形成一个稳定的薄氧化层, 以阻止多孔硅在大气中及光照下表面状态的变化。用高温氧化在壁上形成稳定的 SiO_2 层是改善稳定性的一种途径^[4]。文中, 我们提出了另一种方法, 用沸 HNO_3 对多孔硅样品进行后处理, 可以极大程度地改善多孔硅发光的稳定性, 并且减少由于电化学腐蚀所引起的缺陷。这是一种简便易行的方法, 不需要高温处理。

二、实 验 结 果

制备多孔硅所用的衬底材料为 $\langle 100 \rangle$ 晶向的 P 型硅单晶, 电阻率为 $18-23\Omega\cdot\text{cm}$, 在其背面蒸铝和退火来制备一个欧姆接触, 然后将样品浸入阳极氧化溶液中进行电化学腐蚀。常规的多孔硅制备是采用 $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ 溶液, 电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 在 25°C 下通电 5min , 制成的多孔硅样品在紫外灯照射下发出的光在橙光区域。这种多孔硅样品在空气中暴露后, 发光的稳定性不好。

* 国家自然科学基金资助的课题。

为了改善发光稳定性，我们采用了另一种制备条件，在上述溶液中以 5°C 通电流 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 约 5min ，得到了厚度约为 $2\text{--}3\mu\text{m}$ 的多孔硅层。由于在上述条件下制取的多孔硅的多孔度较低，在紫外光照射下无明显发光或发射比较弱的红光。然后，将样品冲洗

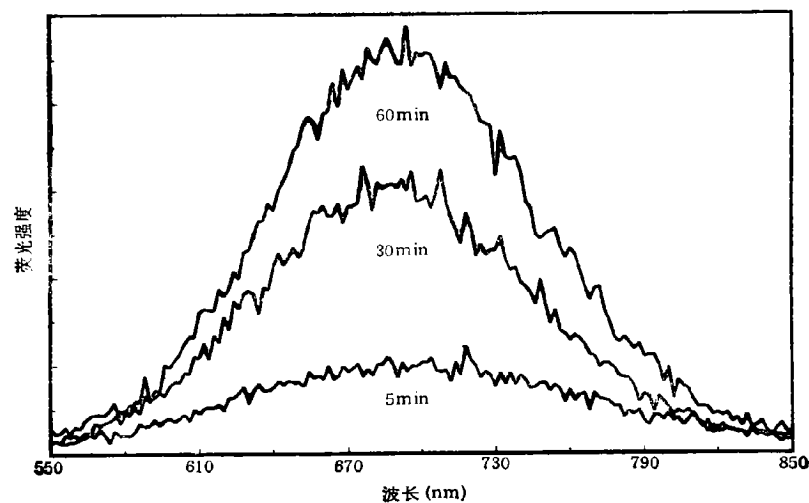


图1 多孔硅的 PL 谱随 HNO₃ 处理时间的变化

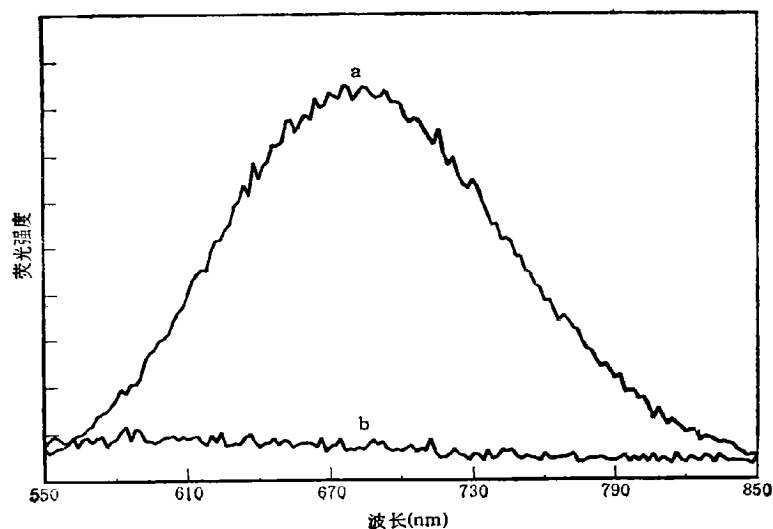
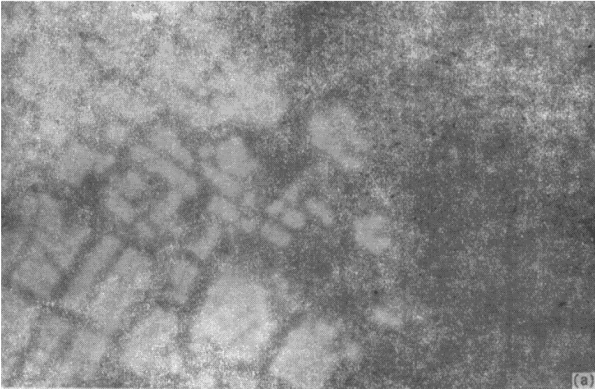


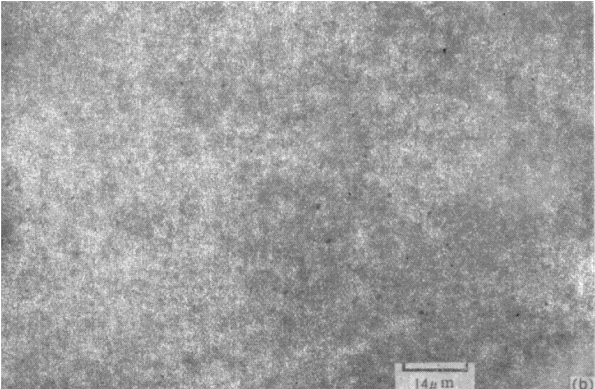
图2 经 HNO₃ 氧化处理后的多孔硅样品 a 和未经氧化的样品 b 存放 8 个月之后的 PL 谱

和吹干以去除残留的 HF，再将它浸入 HNO₃ 溶液中煮沸，经过这样处理的多孔硅样品就可以发射可见光，它的光致发光 (PL) 光谱如图 1 所示。在图中的各条曲线对应于不同的 HNO₃ 处理时间，它们的 PL 光谱的中心波长，几乎是相同的。

上述两种样品发光的稳定性是明显不同的。将它们常温保存在大气中经受 8 个月以后测量，常规处理的多孔硅发光强度明显减弱并且 PL 谱的蓝移非常明显，如图 2 所示，而经沸 HNO₃ 处理的样品 PL 谱的强度和峰值波长变化都很小。



(a) 常规处理的样品

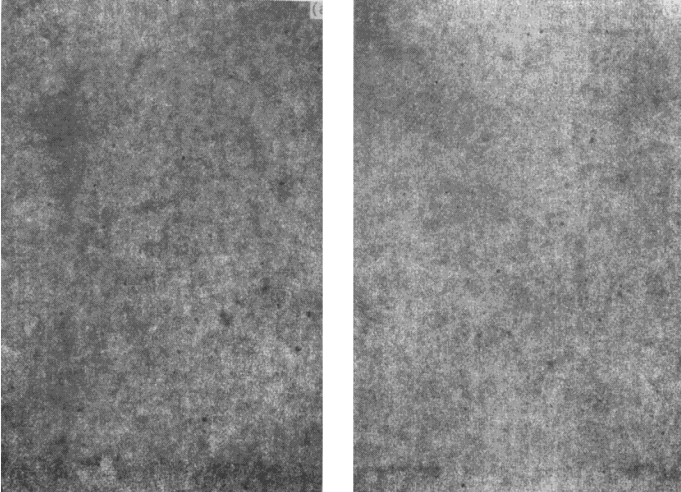


(b) 经 HNO₃ 处理后的样品
图 3 多孔硅的荧光显微照片

三、分析及讨论

从多孔硅的荧光显微观察中可以看出这两种样品的明显差别。用常规处理的多孔硅样品,在荧光显微像中可以看到有许多发光畴区,它们的线度约为 $10\text{--}20\mu\text{m}$,如图 3(a)所示。在畴区之间是一些不发光的边界,畴区中心同畴区边缘所发射光的颜色也有差别,畴边缘的发光波长比较短。我们猜想,由于电化学腐蚀速率比较快(为了获得比较高的多孔度),腐蚀过程中产生的气泡和/或腐蚀过程中的应力是形成这些畴区的原因。将荧光显微照片与扫描电镜 (SEM) 的照片相比较,可以发现,这些不发光的畴区边界是一些宽度约为 $1\mu\text{m}$ 的裂缝(畴区边界仍为硅材料所填充,但它们的多孔度不足以产生发光)。在裂纹处由于 HF 的浓度比较高,因而畴区边缘的多孔度比畴区中心来得高,导致发光波长的横向不均匀性,而封闭边界的存在又很容易使整个畴区从衬底上脱落下来。

采用较低的阳极电流密度,腐蚀速率大大降低,因而产生的畴区数量较小,甚至不产生。在图 3(b)的照片中可以看出,用沸 HNO_3 处理的样品发光是非常均匀的,看不到有畴区即裂纹的存在。这种没有发光畴区的多孔硅样品有时用常规方法也可以获得,但它们的发光强度是不稳定的、很容易退化或消失。用沸 HNO_3 处理的方法只有在多孔度比较低样品上才有效。如果初始样品已发射橙光或黄光,则在沸 HNO_3 中处理以后, Si



(a) 常规处理未经 HNO_3 氧化的样品

(b) 经 HNO_3 氧化的多孔硅样品

图 4 多孔硅样品的 SEM 图样

柱很快都被氧化,因而 PL 强度衰减甚至消失。用 SEM 还观察了经 HNO_3 处理后多孔硅的表面形貌,发现在处理时的氧化作用可以使硅柱体积膨胀,从而填充了多孔硅表面的一些微孔,也减少了微孔的数量,由于我们采用的是多孔度较低的样品,在 SEM 照片中其表面显得更平整,如图 4 所示。

为什么原来多孔度低不发光的样品,经过沸 HNO_3 处理后,不但可以发光而且有很好的均匀性呢?我们认为,由于沸 HNO_3 处理也是一种氧化作用,它使得多孔硅中原来连通的硅柱被氧化后隔开,或者是使多孔硅表面氧化而缩小了它的直径,因而有利于量子限制效应的形成。我们用椭圆测量单晶硅在 HNO_3 氧化 5、25 和 40min 后的氧化膜厚度,结果都为 6nm,我们并不期望多孔硅在 HNO_3 中氧化后的氧化层厚度与抛光硅片经处理后的氧化层厚度完全一样,但这个结果至少可以说明为什么延长氧化时间并不能使多孔硅的发光峰值进一步移动。另一方面多孔硅经 HNO_3 的处理以后,其表面形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键,这可以从其傅里叶红外光谱中得到证明,如图 5 所示。以前的研究已表明^[5],刚腐蚀出的多孔硅样品,硅柱表面是被 SiH_2 及 SiH 所饱和,在 Robinson 等人的工作中,他们把多孔硅 PL 光强度与 FTIR 谱中 SiH_2 峰的强度联系起来,说明 SiH_2 减少了表面复合速度。我们的样品在 HNO_3 处理前也做过 FTIR 谱,结果与文献报道一致。在 2100cm^{-1} 处有较强的峰对应 SiH_2 及 SiH ,而 1105cm^{-1} 处则没有峰。说明处理前不存在 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键,而处理后则相反, 1105cm^{-1} 处有很强的峰,而 2100cm^{-1} 处没有观察到峰。这些结果说明 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键是由 HNO_3 对多孔硅氧化引起的。这种 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 同样可以减少 Si 表面的悬挂键,从而减少了表面复合速度,起到了 SiH_2 所起的同样作用,但是它比 SiH_2 更加稳定。Koch 等人^[6]曾发现用快速热氧化 (RTO) 的方法不仅可

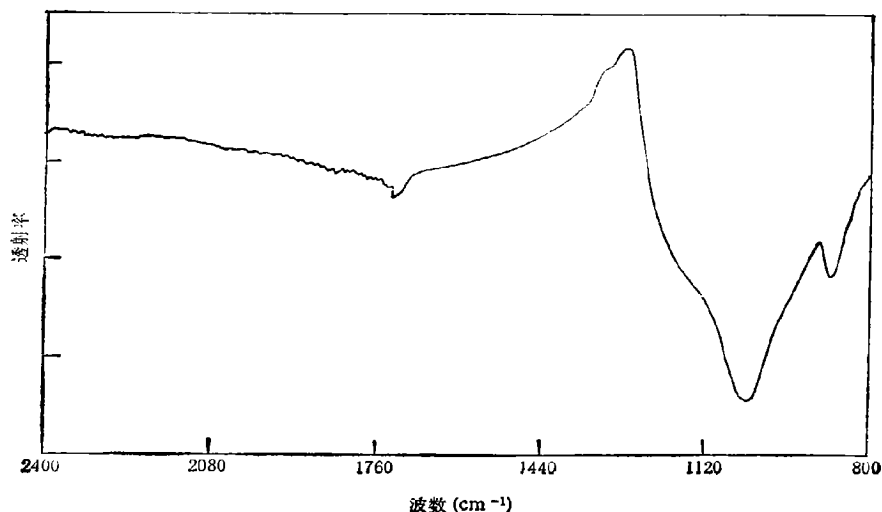


图5 经 HNO_3 氧化后的多孔硅样品的 FTIR 谱,可以看出几乎没有 $\text{SiH}_2(2080\text{cm}^{-1})$ 及 $\text{SiH}(2120\text{cm}^{-1})$ 峰,而 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(1105\text{cm}^{-1})$ 峰很清楚。

以使多孔硅发光发生强的蓝移(达到绿光区域),而且可以增强其 PL 强度,获得稳定性较好的发光。而我们采用的沸 HNO_3 处理,温度比 RTO 低得多,不会在多孔硅中造成热应力,而且方法简便易行。更容易获得大面积的均匀性。

综上所述,我们采用在热 HNO_3 中氧化多孔硅的方法,获得了发光稳定性和发光均匀性都较好的多孔硅样品,这是一种不同于快速热氧化且更方便易行的方法,这种方法或许能为实现多孔硅可见光发射特性的实用化提供有力的帮助。

感谢王为、史刚、郝平海等的热情讨论和帮助。

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1046.
- [2] L. T. Canham, M. R. Holton, W. Y. Leong, C. Pickering and J. M. Keen, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991), 422.
- [3] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis and J. C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992), 639.
- [4] T. Unagami, *J. Electrochem. Soc. Solid State Sci. Technol.*, **127**, (1980), 476.
- [5] M. B. Robinson, A. C. Dillon, D. R. Haynes and S. G. Gorge, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1414.
- [6] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer and F. Koch, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992), 943.

IMPROVEMENT OF THE STABILITY OF POROUS SILICON BY CHEMICAL METHOD

ZHANG FU-LONG HOU XIAO-YUAN YANG MIN

HUANG DA-MING WANG XUN

Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433

(Received 20 April 1993)

ABSTRACT

Porous silicon of low porosity was oxidized in boiling HNO_3 solution. Photoluminescence, microluminescence and SEM studies show that the stability and the uniformity of the sample were greatly improved by such a treatment. This is a new method much easier to control than rapid thermal oxidation.

PACC: 7855; 8160C; 8265